

FACULTE DES SCIENCES
Formation Doctorale : Physique et Applications

**THÈSE DE DOCTORAT EN COTUTELLE ENTRE L'UNIVERSITE
IBN TOFAIL KENITRA ET L'UNIVERSITE CORDOUE ESPAGNE**

Par

Mme Ikram Beniche

Sous le thème

**Optimisation Du Rapport Carbone/Azote Des Résidus Agricoles Et Des Déchets
Alimentaires Par Co-Digestion Anaérobie : Expérimentation Et Etude Cinétique**

**Optimization Of The Carbon/Nitrogen Ratio Of Agricultural Residues And
Foodwaste By Anaerobic Co-Digestion: Experimentation And Kinetic Study**

**Optimización De La Relación Carbono/Nitrógeno De Residuos Agrícolas Y
Desechos Alimentarios Mediante Codigestión Anaeróbica: Experimentación Y
Estudio Cinético**

Présentée le 17/05/2021 devant l'IDEP

Nom et Prénom	Statut	Etablissement
Pr.Arturo Fransico.Chica Perez	Directeur	Campus Rabanales, Université de Cordoue Espagne
Pr.Hassan El Bari	Co-directeur	Faculté des Sciences Kénitra, Université Ibn Tofail
Pr. Maria De Los Angeles Martin Santos	Co-directrice	Campus Rabanales, Université de Cordoue Espagne

TITULO: *Optimisation Du Rapport Carbone/Azote Des Résidus Agricoles Et Des Déchets Alimentaires Par Co-Digestion Anaérobie: Expérimentation Et Etude Cinétique*

AUTOR: *Ikram Beniche*

© Edita: UCOPress. 2021
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A
14071 Córdoba

<https://www.uco.es/ucopress/index.php/es/ucopress@uco.es>

Reconnaissance

Une partie de cette thèse ; en cotutelle entre l'Université IBN TOFAIL et l'Université CORDOUE ; a été réalisée dans le cadre du programme ERASMUS + financé par l'Union Européenne. Dans ce contexte, une bourse de doctorat m'a été octroyée pendant la durée de stage de sept mois au laboratoire de l'ingénierie chimique au Campus Universitaire RABANALES CORDOUE, ESPAGNE. Je tiens à remercier l'Union Européenne pour avoir financé ; tout au long de mon stage ; la bourse pour la réalisation de ce stage.

*Je tiens à remercier également mes deux co-directeurs de thèse à l'Université CORDOUE les professeurs monsieur **Arturo Francisco Chica Perez** aussi madame **Maria Do Los Angeles Martin Santos** pour le partage de savoir et pour les aides et conseils qu'ils m'ont fournis durant le stage aussi au cours de la thèse. Ainsi qu'un spécial remerciement à monsieur **José Angel Siles Lopez** et à chaque membre du Laboratoire de l'ingénierie chimique, avec qui nous avons collaboré durant la durée de stage, pour réussir les différentes tâches qui nous ont été confiées.*

*Mes remerciements et ma haute considération vont également au **Centre National de Recherche Scientifique et Technique (CNRST)**, pour avoir m'octroyé une bourse d'excellence, durant mes premières trois années d'études doctorales, dans le cadre du programme des bourses de recherche initié par le ministère de l'Education Nationale de l'Enseignement Supérieur, de la Formation des Cadres et de la Recherche Scientifique.*

Merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de mes travaux de recherches.

Remerciements

Au terme de ce travail

*J'adresse mes vifs remerciements à mon directeur de thèse Monsieur **Hassan El Bari**, Professeur de physique à la Faculté des Sciences de Kénitra et président de l'Association Marocaine des déchets solides pour ses compréhensions, ses conseils, ses aides, ses orientations efficaces et ses encouragements sans faille ainsi que pour le partage de son savoir.*

*J'exprime ma reconnaissance à mes deux co-directeurs de thèse Monsieur **Arturo Francisco Chica Perez**, Professeur et Directeur du Laboratoire d'Ingénierie Chimique de l'Université de CORDOUE, aussi madame **Maria De Los Angeles Martin Santos** pour avoir accepté de co-diriger ce travail et d'être parmi les membres de jury.*

J'exprime ainsi mes sincères remerciements et ma profonde gratitude aux membres du Jury pour avoir accepté d'évaluer mes travaux de recherche :

- *Le Professeur **Mohammed Aggour**, pour avoir accepté de présider le jury de soutenance.*
- *Les Professeurs **Brahim Salek, Mohamed Hafidi et Mohamed Tahiri**, qui m'ont fait aussi l'honneur d'être des rapporteurs de cette thèse malgré leurs plusieurs occupations.*

*Je remercie également le Professeur **Youssef Naimi** d'avoir accepté de juger cette thèse en tant qu'examinateur.*

Mes remerciements vont aussi à toute l'équipe de notre laboratoire à l'Université Ibn Tofail pour avoir su m'accueillir dans un environnement de travail stimulant.

Dédicace

Je dédie cette thèse à toute ma famille spécialement :

***A MA TRES CHERE MERE HALIMA,** Source inépuisable de tendresse, de patience et de sacrifice. Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours tout au long de ma vie. Quoique je puisse dire et écrire, je ne pourrais exprimer ma grande affection et ma profonde reconnaissance. J'espère de ne jamais te décevoir, ni trahir ta confiance et tes sacrifices. Puisse Dieu tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.*

***A MON CHER EPOUX KHALID,** Aucun mot ne pourrait exprimer ma gratitude, mon amour et mon respect. Je remercie le bon Dieu qui a croisé nos chemins. Puisse le bon Dieu nous procure santé et longue vie.*

***A MA SŒUR FATIMA,** Aucune dédicace ne peut exprimer la profondeur des sentiments fraternels et d'amour, d'attachement que j'éprouve à votre égard. Je vous dédie ce travail en témoignage de ma profonde affection en souvenirs de notre indéfectible union.*

***A MA PETITE FILLE NIAAMA,** C'est à toi mon adorable ange, ma joie que maman dédie ce travail pour te dire que tu resteras pour toujours le rayon du soleil qui égaye ma vie. Je t'aime ma princesse et je te souhaite tout le bonheur du monde.*

***A MON FUTUR ENFANT,** Dans quelques mois, tu seras parmi nous. Puisse Dieu te protéger, te procure santé et longue vie.*

RÉSUMÉ

La digestion anaérobie est une alternative prometteuse pour la valorisation des déchets organiques et la co-digestion de plusieurs substrats a récemment suscité un intérêt accru.

La digestion anaérobie des déchets de chou et chou-fleur a été largement étudiée et démontrée. Toutefois, la digestion de ces types de déchets très riche en azote n'est pas favorable en raison de leurs biodégradabilités et rendements en biogaz relativement faibles par rapport aux autres types de déchets organiques. L'une des approches pour améliorer leur taux de production de biogaz est la co-digestion anaérobie.

Ce travail de recherche vise à apporter une étude sur l'optimisation du potentiel méthanogène des déchets agricoles de chou et chou-fleur. Pour y parvenir, l'ajout d'un co-substrat facilement biodégradable était nécessaire pour maintenir l'équilibre en termes du rapport carbone/azote. Le co-substrat choisi était les déchets alimentaires du restaurant universitaire RABANALES.

L'étude expérimentale traite la mono-digestion et la co-digestion anaérobie du mixte agricole chou et chou-fleur (50%/50%) (CCF) et les déchets alimentaires (FW), dans des conditions de température mésophiles (37 °C) à l'aide des digesteurs infiniment mélangés CSTR de capacité d'un litre. Le but était d'examiner l'effet du changement du rapport carbone/azote (45 et 56) sur l'optimisation du potentiel méthanogène du mélange (CCF+FW). La mono-digestion de CCF et FW a donné un potentiel méthanogène de l'ordre de 247 et 287 NmL CH₄/g SV respectivement et une biodégradabilité de l'ordre de 60%, alors que dans le cas de la co-digestion, les résultats obtenus montrent une augmentation et amélioration dans la production du méthane, pour la charge optimale 1,5 g SV/L, avec un potentiel méthanogène de 475 et 433 NmL CH₄/g SV et une biodégradabilité de 98% et 89 % pour C/N=45 et 56 respectivement avec un taux de charge organique de 0,06 kg de matière première/m³.h pour CCF+FW (C/N=45). Les résultats de la co-digestion des déchets agricoles (CCF) et des déchets alimentaires (FW), établies par cette recherche, montrent des perspectives particulièrement encourageantes. Les valeurs des paramètres de stabilité des digesteurs à savoir le pH et l'alcalinité, qui ont été contrôlés tout au long du processus, étaient dans l'intervalle optimal que ce soit dans le cas des expériences de la mono-digestion ou dans celles de la co-digestion. Les données expérimentales ont été callées par deux modèles cinétiques : le modèle cinétique du premier ordre pour les charges 1,0 et 1,5 g SV/L et le modèle sigmoïdal pour la charge la plus

élevée 2,0 g SV/L. La majorité des valeurs théoriques obtenues par les différentes expériences s'ajustent très bien avec les valeurs expérimentales, les modèles proposés prédisent 97% des valeurs expérimentales maximales de méthane avec un intervalle de confiance de 99%.

Le taux de production de méthane a été calculé pour comparer la cinétique des différentes charges. Le taux de production de méthane le plus élevé a été enregistré pour la charge 1,5 g SV/L pour tous les substrats étudiés, atteignant des taux les plus élevés pendant les 20 premières heures grâce à un rapport microorganismes/substrat optimal, offrant ainsi une meilleure biodégradabilité.

Mots clés : digestion anaérobie – co-digestion – déchets de chou et chou-fleur -déchets alimentaires- digesteur CSTR- conditions mésophiles – rapport carbone/azote-potentiel méthanogène –biodégradabilité – taux de production de méthane –cinétique -taux de charge organique.

ABSTRACT

Anaerobic digestion is a promising alternative for the recovery of organic waste and the co-digestion of several substrates has recently attracted more interest.

The anaerobic digestion of cabbage and cauliflower wastes has been extensively studied and demonstrated. However, the digestion of these types of waste rich in nitrogen is not favorable due to their biodegradability and biogas yield, which are relatively low compared to other types of organic waste. One approach to improve their biogas production rate is anaerobic co-digestion.

The experimental study treats the anaerobic mono-digestion and co-digestion of the agricultural mixture of cabbage/cauliflower (50%/50%) (CCF) and food waste (FW), under mesophilic conditions (37 °C) using the continuous stirred-tank reactor (CSTR) with a capacity of one liter. The aim of this study was to examine the effect of the change in the carbon/nitrogen ratio (45 and 56) on the optimization of the methanogenic potential of the mixture (CCF+FW). The mono-digestion of CCF and FW gave a methanogenic potential of 247 and 287 mL_{STP} CH₄/g VS respectively and a biodegradability of 60%, while in the case of co-digestion, the results obtained show an improvement in methane production, for the optimal load 1,5 g VS/L, with a methanogenic potential of 475 and 433 mL_{STP} CH₄/g VS, a biodegradability of 98% and 89% for C/N=45 and 56 respectively with an OLR of 0,06 kg of raw material/m³.h for CCF+FW(C/N=45). The results of the co-digestion of agricultural waste (CCF) and food waste (FW), established by this research, show particularly encouraging prospects. The values of the digester stability parameters, pH and alkalinity, which were monitored throughout the process, were in the optimal range for both single-digestion and co-digestion experiments. The experimental data were fitted by two kinetic models: the first-order kinetic model for loads 1,0 and 1,5 g VS/L and the sigmoid model for the highest load 2,0 g VS/L. The majority of the theoretical values obtained by the different experiments fit very well with the experimental values, the proposed models predict 97% of the maximum experimental methane values with a 99% of confidence interval.

The methane production rate was calculated to compare the kinetics of the different loads. The highest methane production rate was recorded for the load 1,5 g VS/L for all substrates studied, reaching highest rates during the first 20 hours due to an optimal microorganism/substrate ratio, thus offering better biodegradability.

Keywords: anaerobic digestion - co-digestion - cabbage and cauliflower waste - food waste - CSTR digester - mesophilic conditions - carbon/nitrogen ratio -methanogenic potential - biodegradability –rate methane production – kinetic- organic loading rate.

RESUMEN

La digestión anaeróbica es una alternativa prometedora para la recuperación de residuos orgánicos y la codigestión de varios sustratos ha despertado recientemente un mayor interés.

La digestión anaeróbica de los residuos de repollo y coliflor se ha estudiado y demostrado ampliamente. Sin embargo, la digestión de este tipo de residuos muy ricos en nitrógeno no es favorable debido a su biodegradabilidad y rendimiento de biogás relativamente bajo en comparación con otros tipos de residuos orgánicos. Uno de los enfoques para mejorar su tasa de producción de biogás es la co-digestión anaeróbica de repollo y coliflor se ha estudiado y demostrado ampliamente. Sin embargo, la digestión de este tipo de residuos muy ricos en nitrógeno no es favorable debido a su biodegradabilidad y rendimiento de biogás relativamente bajo en comparación con otros tipos de residuos orgánicos. Uno de los enfoques para mejorar su tasa de producción de biogás es la co-digestión anaeróbica.

Este trabajo de investigación tiene como objetivo proporcionar un estudio sobre la optimización del potencial metanogénico de los residuos agrícolas de repollo y coliflor. Para lograr esto, fue necesaria la adición de un cosustrato fácilmente biodegradable para mantener el equilibrio en términos de la relación carbono / nitrógeno. El co-sustrato elegido fue el desperdicio de comida del restaurante universitario RABANALES.

El estudio experimental se ocupa de la mono-digestión y co-digestión anaeróbica de coles agrícolas mixtas y coliflor (50%/50%) (CCF) y desperdicios de alimentos (FW), en condiciones de temperatura mesófila (37 °C) utilizando digestores CSTR infinitamente mezclados con una capacidad de un litro. El objetivo era examinar el efecto de cambiar la relación carbono / nitrógeno (45 y 56) sobre la optimización del potencial metanogénico de la mezcla (CCF + FW). La mono-digestión de CCF y FW dio un potencial metanogénico del orden de 247 y 287 NmL CH₄/g SV respectivamente y una biodegradabilidad del orden del 60%, mientras que en el caso de la co-digestión, los resultados obtenidos muestran que aumento y mejora en la producción de metano, para la carga óptima 1,5 g SV/ L, con un potencial metanogénico de 475 y 433 NmL CH₄/g SV y un biodegradabilidad del 98% y 89% para C/N = 45 y 56 respectivamente y una tasa de carga orgánica de 0,06 kg de materia prima/m³.h para CCF + FW (C/N = 45).

Los resultados de la codigestión de residuos agrícolas (CCF) y residuos alimentarios (FW), establecidos por esta investigación, muestran perspectivas particularmente alentadoras. Los valores de los parámetros de estabilidad de los digestores, a saber, el pH y la alcalinidad que se controlaron durante todo el proceso, se encontraban en el rango óptimo tanto en el caso de los experimentos de mono-digestión como en los de la codigestión. Los datos experimentales fueron llamados por dos modelos cinéticos: el modelo cinético de primer orden para la carga 1,0 y 1,5 g SV/L y el modelo sigmoideal para la carga más alta 2,0 g SV/L. La mayoría de los valores teóricos obtenidos Por los diferentes experimentos se ajustan muy bien con los valores experimentales, los modelos propuestos predicen el 97% de los valores experimentales máximos de metano con un intervalo de confianza del 99%.

Se calculó la tasa de producción de metano para comparar la cinética de las diferentes cargas. La tasa de producción de metano más alta se registró para la alimentación de 1,5 g SV/L para todos los sustratos estudiados, logrando tasas más altas durante las primeras 20 horas debido a una relación óptima microorganismo/sustrato, proporcionando así mejor biodegradabilidad.

Palabras clave : digestión anaeróbica - codigestión - residuos de repollo y coliflor - residuos de alimentos - digestor CSTR - condiciones mesófilas - relación carbono/nitrógeno - potencial metanogénico - biodegradabilidad - tasa de producción de metano - cinética - tasa de carga orgánica.

Ce travail de thèse a donné lieu à plusieurs productions scientifiques.

▪ **Liste de publications dans des journaux à comité de lecture**

I. Beniche, J. Hungría, H. El Bari, J. A. Siles, A. F. Chica, M. A. Martín, Effects of C/N ratio on anaerobic co-digestion of cabbage, cauliflower, and restaurant food waste, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2020.

<https://doi.org/10.1007/s13399-020-00733-x>

Ikram Beniche, Hassan El Bari, José A. Siles, Arturo F. Chica and M. Ángeles Martín, Methane production by anaerobic co-digestion of mixed agricultural waste: cabbage and cauliflower, *Environmental Technology* 14 May 2020.

<https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1770341>

Ikram Beniche, Fadoua Karouach, Mohammed Bakraoui, Hassan El Bari, Energy Recovery Study by the Anaerobic Digestion of Dairy Sludge from Moroccan Industry, 7th International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC), 2019.

Publisher: [IEEE](#)

▪ **Liste de communications orales dans des congrès avec comité de sélection**

Ikram Beniche, Hassan El Bari, Mohammed Bakraoui, Production du méthane à partir de la digestion anaérobie des boues physico-chimiques laitières, Première Conférence Méditerranéenne sur la Méthanisation, Biogaz et la Valorisation Énergétique des Déchets (BENI MALLAL 1 et 2 juin 2016 –MAROC).

Ikram Beniche; Fadoua Karouach; Mohammed Bakraoui; Hassan El Bari, Energy Recovery Study by the Anaerobic Digestion of Dairy Sludge from Moroccan Industry, 7th International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC-AGADIR), Juin 2019.

▪ **Liste des stages dans des laboratoires à l'étranger**

Un stage de sept mois (**du 01-01-2017 au 30-07-2017**) au laboratoire de l'ingénierie chimique dans le cadre du programme ERASMUS + au Campus RABANALES CORDOUE, ESPAGNE.

Table des matières

Introduction générale	1
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	6
I. Aperçu sur les déchets alimentaires et agricoles	7
1. Les déchets alimentaires.....	7
a. Généralités et définition.....	7
b. Impact des déchets alimentaires sur l'environnement	8
c. Caractérisation des déchets alimentaires	9
d. Estimation de la production des déchets alimentaires en Europe.....	12
2. Les déchets agricoles.....	12
a. Généralités et définition.....	12
b. Impact des déchets de chou et chou-fleur sur l'environnement	13
c. Caractérisation des déchets de chou et chou-fleur.....	16
d. Estimation de la production des déchets de chou et chou-fleur en Espagne	18
II. La digestion anaérobie	20
1. Définition et intérêt de la digestion anaérobie.....	20
2. Types de réacteurs et applications.....	21
3. Divers modes d'alimentation des digesteurs	22
4. Les facteurs influençant la digestion anaérobie	23
5. Les inhibiteurs de la digestion anaérobie	25
6. Avantages et inconvénients de la digestion anaérobie	26
III. Etat d'art de la digestion anaérobie des déchets alimentaires et agricoles	27
1. Digestion anaérobie des déchets alimentaires	27
2. La digestion anaérobie des déchets de chou et chou-fleur	30
IV. La co-digestion anaérobie	32
1. Généralités et définition	32
2. L'effet de co-digestion anaérobie sur la production de méthane et la biodégradabilité	32
3. L'effet de co-digestion anaérobie sur la qualité de digestat.....	35
V. Etat d'art de la co-digestion anaérobie des déchets alimentaires et agricoles	37
1. L'utilisation des déchets alimentaires dans la co-digestion anaérobie.....	37
2. L'utilisation des déchets de chou et chou-fleur dans la co-digestion anaérobie	39
VI. Rapport Carbone/Azote (C/N)	41
1. Introduction	41
2. L'importance de l'équilibre du rapport C/N lors de la co-digestion	41

3. L'optimisation de l'activité méthanogène par l'équilibre du rapport C/N lors de la co-digestion anaérobie	43
VII. Modèles cinétiques de la prédiction du méthane lors de la digestion anaérobie ...	46
1. Modèle cinétique : premier ordre	46
2. Modèle sigmoïdal de la production du méthane	47
MATERIELS ET METHODES	50
I. Description du Digesteur CSTR utilisé	51
1. Système de chauffage de digesteur	52
2. Système d'agitation	53
3. Méthode de séparation de biogaz	53
4. Système de mesure de méthane	54
II. Méthodes analytiques.....	55
1. Le pH.....	55
2. L'alcalinité	56
3. Les solides totaux, minéraux et volatils	56
4. L'azote total kjeldahl (N-NTK).....	57
5. L'azote ammoniacal (N-NH ₄ ⁺) :	58
6. Phosphore total soluble:	59
7. La demande chimique en oxygène totale (T-DCO)	60
8. Carbone organique total (COT) / Azote total soluble (NTS)/ Acides.....	61
III. Procédure expérimentale, préparation et analyse des substrats.....	62
1. La digestion anaérobie de chou et chou-fleur (50%/50%)	63
a. Protocole expérimental	63
b. Caractérisation et échantillonnage du substrat utilisé.....	64
2. La digestion anaérobie des déchets alimentaires de restaurant universitaire	65
a. Protocole expérimental	65
b. Caractérisation et échantillonnage du substrat utilisé.....	66
3. La co-digestion anaérobie des déchets alimentaires et les déchets de chou et chou-fleur (FW+CCF).....	69
a. Protocole expérimental	69
b. Préparation des mélanges des substrats pour la co-digestion	69
IV. Modèles cinétiques.....	71
1. Modèle cinétique du premier ordre	71
2. Modèle cinétique sigmoïdal	72

V. Logiciel utilisé	73
RESULTATS ET DISCUSSIONS	74
I. Phase d'inoculation et d'activation.....	75
II. Phase d'adaptation	78
III. Phase de traitement des différents substrats	81
1. Paramètres de stabilité des digesteurs lors de la digestion et la co-digestion	81
a. Variation du pH	81
b. Variation de l'acidité volatile (AV).....	83
c. Variation de l'alcalinité	85
d. Le rapport AV/Alc.....	87
e. Evaluation de la dégradation de la matière organique.....	88
f. Variation de l'azote ammoniacal	90
2. Variation du potentiel méthanogène lors de la digestion et co-digestion.....	94
a. Production expérimentale de méthane cumulé	94
b. Production expérimentale maximale de méthane	98
c. Variation du potentiel méthanogène en fonction des charges ajoutées	99
d. Variation du potentiel méthanogène en fonction du rapport C/N	103
3. Variation de la biodégradabilité lors de la digestion et co-digestion	106
4. Effet de synergie.....	109
5. Etude cinétique de la production du méthane	111
Conclusion générale	118
General conclusion	121
Conclusión general	123
Perspectives.....	126
Références bibliographies.....	127
ANNEXE	139
Résumé de l'article 1	139
Résumé de l'article 2	140
Résumé de l'article conférence	142

Liste des Tableaux

Bibliographie :

Tableau 1:Caractéristiques de quelques déchets alimentaires.....	10
Tableau 2:La composition de la fraction organique des déchets alimentaires	11
Tableau 3:Caractéristiques des résidus de chou et chou-fleur	17
Tableau 4:Composition ligno-cellulosique des résidus de chou et chou-fleur.....	18
Tableau 5:La composition en protéine et en matière grasse de résidus de chou et chou-fleur	18
Tableau 6:Culture de choux et autres Brassicacées en Espagne pour l'année 2016	19
Tableau 7:Culture de choux et autres brassicacées en Espagne pour l'année 2016.....	19
Tableau 8:Potentiel méthanogène de déchets alimentaires selon différents auteurs.....	30
Tableau 9:Exemples de co-digestion de déchets alimentaires (FW) avec autres déchets organiques dans la littérature.....	39
Tableau 10:Inhibition de méthanisation par de fortes concentrations en azote	42
Tableau 11:L'influence du choix adéquat du rapport C/N sur la performance de la digestion anaérobie	45

Matériels et Méthodes:

Tableau 12:Caractéristiques physicochimiques de l'inoculum utilisé	64
Tableau 13:Caractérisation du substrat utilisé	65
Tableau 14:Caractéristiques physicochimiques de l'inoculum utilisé	66
Tableau 15:Paramètres physico-chimiques du substrat traité	68
Tableau 16:Paramètres physico-chimiques des deux substrats traités	70

Résultats et discussions:

Tableau 17:Les résultats obtenus pendant la phase d'activation de la biomasse	76
Tableau 18:Les résultats obtenus pendant la phase d'adaptation de la biomasse	80
Tableau 19:Les valeurs moyennes de pH en fonction des charges ajoutées	82
Tableau 20:Les valeurs moyennes d'AV en fonction des charges ajoutées.....	84
Tableau 21:Les valeurs moyennes de l'alcalinité en fonction des charges ajoutées.....	85
Tableau 22:Les valeurs moyennes du rapport AV/Alc en fonction des charges ajoutées	87
Tableau 23:Les valeurs moyennes du SV en fonction des charges ajoutées.....	89
Tableau 24:Les valeurs moyennes du NH_4^+ en fonction des charges ajoutées	91
Tableau 25:Les valeurs maximales de production de méthane pour chaque charge ajoutée ...	98
Tableau 26:Les valeurs maximales du potentiel méthanogène pour chaque charge ajoutée ...	99
Tableau 27:Les valeurs de la biodégradabilité à différentes charges ajoutées.....	108
Tableau 28:L'effet de la co-digestion sur la production du méthane.....	110
Tableau 29:Les résultats des paramètres obtenus par le modèle cinétique du premier ordre et sigmoïdal	115

Liste de figures

Bibliographie :

Figure 1:Les étapes de la digestion anaérobie 21

Matériels et Méthodes:

Figure 2:Schéma global du digesteur CSTR utilisé au laboratoire	52
Figure 3:Photo des digesteurs utilisés lors des expériences au laboratoire.....	52
Figure 4:Système de chauffage de digesteur (thermostat)	53
Figure 5:L'agitateur AGIMATIC-NP SELECTA utilisé.....	53
Figure 6:Système de séparation de biogaz	54
Figure 7:Système de mesure de méthane	55
Figure 8:Le pH mètre utilisé	55
Figure 9:Four pour calcination à 550 °C.....	57
Figure 10:Four pour chauffage à 105 °C.....	57
Figure 11:Système de pesage de creusets	57
Figure 12:Bloc de digestion	58
Figure 13:Bloc de distillation.....	58
Figure 14:Distillation du substrat.....	59
Figure 15:Les échantillons filtrés dans des fioles jaugées	60
Figure 16:Le spectrophotomètre utilisé.....	60
Figure 17:Analyse de DCO des échantillons	61
Figure 18:Analyseur de Carbone utilisé	62
Figure 19:Chromatographe utilisé.....	62
Figure 20:Photo du mixte agricole de chou et chou-fleur utilisé	64
Figure 21:Substrat final utilisé après broyage.....	67
Figure 22: Le protocole expérimental utilisé	71
Figure 23:les modèles cinétiques utilisés	73

Résultats et discussions:

Figure 24:Méthane cumulé pendant la phase d'activation.....	76
Figure 25:Méthane cumulé pendant la phase d'adaptation.....	80
Figure 26: Evolution du pH obtenu pendant la phase de traitement de substrat.....	82
Figure 27:Evolution de l'AV en fonction des charges ajoutées.....	84
Figure 28:La variation des valeurs de l'alcalinité au cours de la phase de traitement.....	86
Figure 29:Evolution du rapport AV/Alc en fonction des charges ajoutées.....	88
Figure 30:Evolution du SV en fonction des charges ajoutées.....	89
Figure 31:Les valeurs moyennes du NH_4^+ en fonction des charges ajoutées	91
Figure 32:La variation de la concentration de l'azote ammoniacal dans les deux digesteurs alimentés par CCF en fonction du temps à charge constante 1,0 g SV/L.....	92
Figure 33:La variation de la concentration de l'ammoniac libre dans les deux digesteurs alimentés par CCF en fonction du temps à charge constante 1,0 g SV/L.....	94
Figure 34:Production de méthane cumulée au cours de la mono-digestion anaérobie de CCF et FW	96
Figure 35:Production expérimentale de méthane cumulée	97
Figure 36:Les valeurs maximales de la production de méthane	98

Figure 37:Les potentiels méthanogènes maximaux pour chaque charge ajoutée	100
Figure 38:Les potentiels méthanogènes maximaux enregistrés	103
Figure 39:L'évolution du potentiel méthanogène en fonction du rapport C/N.....	104
Figure 40:Les biodégradabilités obtenues pour les expériences de mono et co-digestion.....	108
Figure 41:Les biodégradabilités enregistrées pour les différentes expériences	109
Figure 42:Production du méthane mesuré et prédit par le modèle cinétique du premier ordre de la charge 1,0 g SV/L des expériences de la mono et la co-digestion de FW et CCF	113
Figure 43:Production du méthane mesuré et prédit par le modèle cinétique du premier ordre de la charge 1,5 g SV/L des expériences de la mono et la co-digestion de FW et CCF	114
Figure 44:Production du méthane mesuré et prédit par le modèle cinétique sigmoïdal de la charge 2,0 g SV/L des expériences de la mono et la co-digestion de FW et CCF.....	114
Figure 45:Ajustement des résultats expérimentaux par rapport aux résultats théoriques pour les expériences de mono et co-digestion du FW et CCF.....	115
Figure 46:La variation du taux de production de méthane pour les différentes charges pour les expériences de mono-digestion du FW et la co-digestion du FW et CCF.	117

Nomenclature

- CCF : Déchet de Chou et Chou-fleur
- FW : Déchet Alimentaire
- DA : Digestion Anaérobie
- Co-DA: Co-digestion Anaérobie
- ST: Solide Total (g/kg)
- SV : Solide Volatil (g/kg)
- SM : Solide Minéral (g/kg)
- Alc : Alcalinité (mg CaCO₃/L)
- NTK: Azote Total Kjeldahl (mg N/kg)
- N-NH₄⁺: L'Azote Ammoniacal (mg N-NH₄⁺/kg)
- N-NH₃ (FA) : Ammoniac Libre (mg N-NH₃/kg)
- DCO : Demande Chimique en Oxygène (mg O₂/kg)
- COTs : Carbone Organique Total Soluble (mg C/kg)
- TSN: Azote Total Soluble (mg N/kg)
- CI : Carbone Inorganique (mg C/kg)
- GAL : Glucose, Acétate de sodium, Acide Lactique
- STP: Standard Temperature and Pressure (0 °C, 1 atm)
- PT: Phosphore Total (mg P/kg)
- CSTR: Digesteur CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor)
- CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse
- AGV : Acides gras volatils
- SRT : Temps de Réention des Boues (jour)
- HRT : Temps de Réention Hydraulique (jour)
- AV : Acidité Volatile (mg CH₃COOH/L)
- YCH₄: Potentiel Méthanogène (NmL g/SV)
- MS : Matière sèche
- CH₄ : Gaz de méthane
- CO₂ : Dioxyde de Carbone
- C/N : Rapport Carbone/Azote
- GES : Gaz à Effet de Serre
- TCO : Taux de Charge Organique (kg de matière première/m³.h)
- H₂S. : Hydrogène Sulfuré
- GNV : Gaz Naturel Véhicule
- OFMSW : Déchets Solides Municipaux
- FAS : Sulfate d'Ammonium Ferreux

Introduction générale

L'activité humaine a été toujours génératrice de déchets, et chaque époque a eu son mode de traitement et ses problèmes spécifiques. La pollution de l'eau, de l'air et des sols par les déchets alimentaires et agricoles est en nette évolution. Cela pousse les gouvernements et les industries à rechercher des solutions technologiques permettant un traitement efficace et moins coûteux des déchets.

Les résidus agricoles et assimilés sont caractérisés par une décomposition relativement rapide, contribuant, par conséquent, à l'émission d'odeurs désagréables, à la pollution de l'air, des eaux souterraines et de surface et à la prolifération d'insectes vecteurs de maladies. Les résidus agricoles varient en termes de variété de cultures et varient d'un pays à l'autre. Ils peuvent être définis comme les résidus de la culture et de la transformation de produits agricoles tels que les fruits, les légumes. Ces résidus sont considérés comme des ressources naturelles renouvelables, qui peuvent être utilisées dans de nombreux domaines pour de nombreux avantages. Ils comprennent les déchets d'animaux (fumier), les déchets de cultures (résidus de fruits et légumes) et les déchets d'agriculture dangereux et toxiques (pesticides, insecticides et herbicides). Parmi les déchets agricoles, les résidus de culture de chou et chou-fleur sont caractérisés par des teneurs en soufre les plus élevées, ils se caractérisent ainsi par de grandes quantités de biomasse à teneur élevée en azote (N) et faible rapport carbone/azote. L'utilisation en excès de l'azote, du soufre sont les principaux contaminants présents dans les déchets de chou et chou-fleur qui peuvent affecter la qualité des eaux de surface et des eaux souterraines. Ces déchets sont éliminés, sinon valorisés à titre marginal et de façon traditionnelle au niveau des exploitations agricoles dans la gestion de la fertilité des sols et de l'alimentation animale.

A ces déchets viennent s'ajouter les résidus alimentaires émanant des restaurants. L'industrie de la restauration est l'un des plus importants producteurs de déchets alimentaires tels que les restes de légume, fruits, viande, poulet ...Etc. Cette forme de production est quotidienne, pérenne et même universelle. Elle est plus importante dans les institutions telles que les hôtels, restaurants universitaires, restaurants des hôpitaux. Ces rejets, sous forme de résidus, constituent une nuisance environnementale certaine à prendre en charge pour la sauvegarde durable de notre environnement. En raison de leur forte humidité et de leur grande proportion de fruits et légumes, les déchets de cuisine, quelques jours après la collecte, suivent naturellement une décomposition rapide, celle-ci produit des inconvénients environnementaux (production de

gaz à effet de serre et de lixiviats qui percolent dans le sol), sociaux (mauvaise odeur) et de santé (prolifération potentielle de bactéries pathogènes). Paradoxalement, les mêmes composants qui produisent ces impacts négatifs sont souhaitables au processus de valorisation biologique, en captant les produits d'intérêt résultants. Les pertes dans les restaurants avant et après la consommation peuvent être une source d'énergie en raison de leur fort potentiel de méthanisation.

En parallèle à l'augmentation des pollutions liées aux déchets non valorisés, il y a aussi une augmentation des besoins énergétiques, associée à une raréfaction des ressources. Les dernières décennies ont été marquées par une augmentation permanente de la consommation de pétrole dans le monde dont la conséquence est l'épuisement des réserves de combustibles d'origines fossiles qui présentent un caractère fini à l'échelle du temps. De plus, l'utilisation de ces ressources contribue le plus aux émissions de gaz à effet de serre (GES), qui conduisent à la pollution atmosphérique et au réchauffement climatique. Cela a incité le développement des bioénergies afin de créer des substituts aux énergies d'origines fossiles et d'assurer la protection de l'environnement. La valorisation de biomasse principalement par digestion anaérobie présente des atouts indéniables pour la lutte contre l'effet de serre et le réchauffement climatique. Elle présente aussi une source d'énergie propre, renouvelable et alternative aux sources d'énergie conventionnelles, dont les combustibles fossiles, ayant des implications néfastes sur l'équilibre environnemental et dont les réserves diminuent à un rythme accéléré. La digestion anaérobie est la décomposition en absence d'oxygène de la matière organique. C'est un processus naturel fait par diverses populations de micro-organismes présentes dans une multitude d'environnement. Lors de la transformation de la matière organique, la digestion anaérobie produit le biogaz un gaz similaire au gaz naturel, formé principalement de méthane CH_4 (40-70%) et de CO_2 . En outre, en complément à la valorisation énergétique, la digestion anaérobie produit également de la matière potentiellement utilisable comme amendement organique des sols, aux propriétés fertilisantes, au bénéfice des fermes et communautés agricoles (digestat).

La filière de co-digestion, par l'association de plusieurs substrats, trouve ainsi son intérêt dans la valorisation des déchets organiques. Un des principaux avantages de la co-digestion est qu'elle permet d'équilibrer efficacement le carbone et l'azote de la matière organique et qu'un rapport C/N équilibré est susceptible d'améliorer la production de méthane.

Le mixte agricole des déchets de chou et chou-fleur est caractérisé principalement par une forte composition en azote et un faible rapport carbone /azote. Cette caractéristique, rend sa dégradation plus difficile, ce qui conduit à une instabilité de digesteur, accumulation de l'azote, une faible production de méthane et une faible biodégradabilité.

Au regard du besoin d'améliorer la stabilité de la digestion anaérobie des déchets agricoles de chou et chou-fleur et de maintenir un équilibre du rapport carbone/azote, il apparaît donc intéressant d'ajouter un co-substrat facilement biodégradable comme les déchets alimentaires du restaurant.

Notre travail s'inscrit dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre l'Université Ibn Tofail-KENITRA- et l'Université Cordoue-ESPAGNE-, qui vise à la valorisation par voie biologique des déchets organiques. Nous avons réalisé l'étude de la biodégradation des déchets organiques provenant de deux sites d'études à savoir : les déchets agricoles de chou et chou-fleur provenant d'une ferme dans les alentours de Cordoue et les déchets alimentaires du restaurant universitaire RABANALES.

Le choix de ces deux types de déchets était basé sur le fait que l'Espagne en général et Cordoue en particulier est connue par ses activités agricoles, qui se traduisent par un nombre important des déchets agricoles principalement le chou et chou-fleur largement disponibles dans la période d'hiver et qui s'est coïncidée avec le début de notre stage dans le laboratoire de l'ingénierie chimique le mois janvier 2017.

On a choisi de travailler avec le mixte chou et chou-fleur avec une proportion 50%/50% vu qu'ils sont disponibles dans la même période de l'année, ils appartiennent à la même famille de Brassicacées, ils ont presque les mêmes caractéristiques physico-chimiques et ils ont la même quantité de production agricole en Espagne.

Suite aux résultats obtenus lors de la mono-digestion anaérobie du mixte chou et chou-fleur, qui a présenté des inhibitions suite à leur forte composition en azote, on a procédé à optimiser leur production en méthane par co-digestion anaérobie. Le co-substrat choisi pour maintenir l'équilibre en termes du rapport carbone/azote est la fraction organique des déchets alimentaires du restaurant universitaire, d'autant plus qu'ils sont riches en matières organiques et qu'ils produisent un potentiel méthanogène élevé et une forte biodégradabilité et qu'ils sont disponibles toute l'année au restaurant.

Ce manuscrit porte sur l'étude de la mono-digestion et de la co-digestion des déchets agricoles (mixte chou/chou-fleur (50%/50%)) et les déchets alimentaires du restaurant universitaire. Les objectifs principaux sont :

- D'étudier la digestion de ces deux types de déchets dans des conditions de température mésophile ;
- D'améliorer la production du méthane du mixte chou/chou-fleur par l'ajout d'un co-substrat facilement dégradable comme les déchets alimentaires de restaurant ;
- Diminuer les problèmes liés à la digestion anaérobie des déchets alimentaires (accumulation des acides gras volatils) par co-digestion avec les déchets agricoles ;
- D'identifier la valeur optimale du rapport Carbone/Azote pour la co-digestion afin d'établir une stabilité de digesteur et qui donnera le maximum de production en méthane et de biodégradabilité ;
- De faire le suivi des paramètres de stabilité des digesteurs ;
- De comparer les résultats obtenus expérimentalement avec ceux obtenus avec l'étude cinétique.

Le mémoire est organisé en trois parties majeures.

La première partie : Constitue une revue bibliographique qui aborde, de manière détaillée la technologie de digestion et de co-digestion anaérobie. Cette partie traite aussi de manière générale, la problématique de la gestion des déchets alimentaires et les résidus d'agriculture. Nous nous focaliserons en particulier sur les déchets de chou et chou-fleur et les déchets alimentaires des restaurants. L'optimisation de l'activité méthanogène par l'équilibre du rapport carbone/azote lors de la co-digestion anaérobie est soigneusement expliquée. Enfin deux types de cinétique de production de méthane sont présentés.

La deuxième partie : est consacrée à une description de la méthodologie de caractérisation des différentes fractions organiques utilisées lors des phases expérimentales ; ainsi que les procédures analytiques pour l'atteinte des objectifs de cette thèse.

La typologie de chaque mono-substrat a fait l'objet des analyses biochimiques telles que la DCO, le pH, NTK. Cette typologie nous permet d'obtenir des informations a priori sur les critères de sélection du composant de mélange, pour la construction du plan de co-digestion des déchets. Les caractéristiques du matériel utilisé et du digesteur CSTR mis en œuvre sont

aussi exposées dans cette partie, ainsi qu'une présentation des deux modèles cinétiques sélectionnés pour effectuer la simulation des données expérimentales.

La troisième partie est la pierre angulaire du travail réalisé, elle présente et discute les différents résultats obtenus. Dans cette partie on va voir les résultats obtenus lors des trois phases ; la phase d'activation de la biomasse, de l'activation et de traitement des co-substrats, ces résultats représentent la caractérisation physicochimique du réacteur après l'ajout de chaque charge (g SV/L). On a présenté aussi les résultats du potentiel méthanogène, de biodégradabilité, et de la variation de l'azote ammoniacal. Ainsi que la présentation des résultats par la simulation des données expérimentales en utilisant deux modèles cinétiques. Finalement, nous achevons ce manuscrit par une conclusion générale récapitulant les résultats du travail et les perspectives.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Aperçu sur les déchets alimentaires et agricoles

1. Les déchets alimentaires

a. Généralités et définition

Les déchets alimentaires sont des résidus d'origine animale ou végétale issus de la préparation ou de la consommation des aliments. Les déchets alimentaires sont donc considérés comme des bio-déchets. Le déchet alimentaire recouvre tous les restes de repas de cuisine comme légumes, fruits, sauce, féculents, os, restes de viandes, charcuteries, arêtes et restes de poisson, crustacés, coquilles d'huîtres ou de moules, restes de fromage, pain sec, pâtisserie, les retours plateaux, déchets de préparation alimentaire comme épluchures, coquilles d'œuf et de fruits secs, découpes de viande issues notamment des ménages, des restaurants, des traiteurs ou des magasins de vente au détail et des établissements de production alimentaires. Ils peuvent également provenir des produits invendus ou périmés dans les entreprises de distribution comme légumes, fruits, viandes, charcuteries, poissons, laitages et pâtisseries périmés. L'industrie agro-alimentaire, les coopératives ou les maraichers, représentent eux aussi d'importants producteurs des déchets alimentaires. Les déchets alimentaires peuvent être crus ou cuits, sous la forme liquide, solide ou pâteuse. Ils sont non consommables. Les fruits et légumes trop mûrs ou abîmés sont également des déchets alimentaires (1).

Aujourd'hui, les déchets des restaurants se retrouvent fréquemment et majoritairement dans les poubelles d'ordures ménagères collectées par les collectivités et font l'objet de procédés d'éliminations nuisibles pour l'environnement comme (2) :

- Enfouissement :

L'enfouissement consiste à stocker les détritiques dans le sol, ou en décharge. Ce traitement présente des inconvénients de taille, aussi bien au niveau économique qu'au niveau de l'environnement. En effet, le transport de ces déchets est non seulement coûteux, mais il représente également un impact carbone important en raison de l'émission de CO₂ liée au carburant consommé. La décomposition de la matière organique provoque une émanation supplémentaire de gaz à effet de serre (méthane), ainsi que la pollution des sols et des nappes phréatiques par la production de lixiviats.

- Incinération :

L'incinération consiste à brûler les déchets. Les inconvénients de l'incinération sont nombreux. En plus du transport nécessaire à l'acheminement des déchets, l'incinération participe massivement à la pollution atmosphérique par l'émission de gaz carbonique et de dioxines. Et ceci, sans parler des dépenses énergétiques que nécessite ce procédé.

En revanche, lorsque les déchets alimentaires sont triés, ils peuvent être valorisés en engrais fertilisant pour les terres agricoles ou en une source d'énergie. La valorisation des déchets alimentaires est la pierre angulaire de « l'économie circulaire », basée sur le retour à la terre.

b. Impact des déchets alimentaires sur l'environnement

La forte production de déchets alimentaires, spécialement par les restaurants, amène les différents acteurs sociaux, politiques et économiques à prendre des mesures pour leur réduction et leur valorisation.

La Commission Européenne estime qu'environ 88 millions de tonnes de déchets alimentaires ont été produites en 2012 en Europe. Cette production correspond à une émission totale de 170 Mt CO₂ Eq par an, soit l'équivalent de 173 Kilogrammes par habitant par an (3)(4). Selon les prévisions, en absence de mesures de réduction et prévention adéquates, cette quantité pourrait être portée à 126 Mt (million de tonnes) de déchets alimentaires en 2020, soit une augmentation de 40 %.

En Europe, les déchets alimentaires produits dans les ménages représentent la part de production la plus importante, avec 53% du total, soit environ 46 Mt de déchets, donc en moyenne 92 Kilogrammes par habitant par an (4).

En raison de leur forte humidité et de leur grande proportion de fruits et légumes, les déchets alimentaires des restaurants, quelques jours après la collecte, suivent naturellement une décomposition, principalement par voie anaérobie (sans oxygène). Celle-ci produit des inconvénients environnementaux et sociaux (mauvaise odeur) et de santé (prolifération potentielle de bactéries pathogènes). Paradoxalement, les mêmes composants qui produisent ces impacts négatifs sont souhaitables au processus de valorisation biologique, en captant les produits d'intérêt résultants.

L'évolution des déchets alimentaires a eu pour corollaire la multiplication et l'intensité des effets négatifs sur la santé de l'homme et sur l'environnement en général. L'insuffisance des services de collecte, de nettoyage et d'élimination des déchets alimentaires ainsi que la prolifération des points noirs et des décharges sauvages non contrôlées participent amplement à la complication de cette pollution qui constitue une menace pour notre société sur plusieurs niveaux :

- Sur les eaux souterraines et de surface : Les décharges sauvages ont un effet polluant sur les ressources en eau de surface et/ou souterraine. L'action des précipitations, ceci engendre l'accumulation d'éléments toxiques qui peuvent contaminer la nappe d'eau souterraine par infiltration, et les cours d'eau, par ruissellement des eaux souillées (5).
- Sur le sol : Le sol est gravement influencé par les dépôts des déchets, contamination par les lixiviats, multiplication de certains vecteurs de maladies (insectes et rongeurs) (5).
- Sur l'air : Des émanations gazeuses enrichies de quantités élevées de gaz à effet de serre, ils sont principalement le CO₂, CH₄, N₂O et CFC ainsi que les fumées et poussières produites lors des départs de feux involontaires dans la décharge (5).

c. Caractérisation des déchets alimentaires

En raison de la forte humidité des déchets alimentaires, les technologies de bioconversion, comme la digestion anaérobie, sont plus souhaitables que les technologies thermochimiques, comme la combustion ou la gazéification (6). Cependant, les performances de la digestion anaérobie sont influencées par la nature du déchet et par ses caractéristiques de dégradation (7). L'étude des caractéristiques des déchets est utile pour mieux comprendre le comportement des déchets lors d'une valorisation biologique. Les caractéristiques des déchets alimentaires varient selon la source du déchet, et même s'il provient de producteurs similaires. Il est difficile de déterminer les valeurs moyennes générales des déchets alimentaires selon la source ou même le pays de production.

Le tableau 1 présente un exemple de caractérisation des déchets alimentaires avec ses variations. Les caractéristiques physicochimiques des déchets alimentaires montrent de fortes variations, par exemple dans les valeurs d'humidité, de matière volatile (MV) ou le rapport C/N.

Tableau I: Caractéristiques de quelques déchets alimentaires

Source de déchets	pH	Humidité %	ST %	SV %	SV/ST %	NTK %	C/N	Références
Restaurant de l'Université de Hong Kong Chine	4,1	82,8			95,6	3,8	12,1	(8)
						(B.S)		
Restaurant de l'Université agricole en Chine	4,2	72,8			94,2	2,93	16,6	(9)
						(B.S)		
Restaurant populaire de Brésil	5,9		15,28	13,02	85,21	0,46	15,72	(10)
						(B.H)		
Restaurant alimentaire de l'Université Myongji, Corée	6,5		18,1	19,1		3,54	13,2	(11)
						(B.S)		
Restaurant de l'Université de Beijing	5,2		18,5	17		2,2	21,1	(12)
			(B.H)	(B.H)		(B.S)		

N.D : Non déterminé, B.H : Base humide, B.S : Base sèche, ST: Solide Total, SV : Solide Volatil, NTK : Azote total kjeldahl, C/N : Rapport Carbone/Azote.

Dans le tableau 1, les auteurs ont trouvé des valeurs de pH des déchets alimentaires entre 4 et 6, des valeurs significativement acides pouvant inhiber l'activité du microorganisme. La fraction organique, représentée par les solides volatils, a donné un pourcentage important.

Le pourcentage de solide volatil par rapport au solide total est supérieur à 85 % dans la plupart des cas étudiés c'est-à-dire que les déchets alimentaires sont riches en matière organique. En ce qui concerne les concentrations de carbone et d'azote, représentées par le rapport C/N, il est entre 12 et 21 pour les substrats alimentaires étudiés. Le rapport C/N interfère dans le développement des microorganismes, où un rapport C/N élevé induit à un faible taux de solubilisation des protéines et conduit à une réduction de la capacité tampon. Un faible rapport C/N augmente le risque d'inhibition de l'ammoniac, entraînant une élévation du pH qui inhibe les bactéries méthanogènes. Les déchets alimentaires sont caractérisés ainsi par des teneurs d'humidité élevées généralement supérieures à 80%. L'humidité a une grande influence sur l'action des bactéries, principalement dans le cas où ces valeurs sont basses.

Les principales composantes de matières volatiles sont les lipides, les protéines et les glucides. Les déchets alimentaires se composent principalement de glucides, protéines, lipides et traces de composés inorganiques. La composition varie en fonction du type de déchets alimentaires et de ses constituants. Les déchets alimentaires composés de riz et de légumes sont riche en glucides tandis que les déchets alimentaires composés de la viande et des œufs ont une grande quantité de protéines et de lipides.

Le tableau 2 résume la composition de quelques déchets alimentaires étudiés dans différentes parties du globe :

Tableau 2: La composition de la fraction organique des déchets alimentaires dans la bibliographie

Source de déchets alimentaires	Composition en lipide %	Composition en cellulose %	Composition en protéine %	Composition en lignine %	Références
Salle à manger de l'Université de Kumamoto au Japon	15,7 (B.S)	1,6 (B.S)	1,7 (B. S)	0,8 (B.S)	(13)
La salle à manger de l'université de Beijing.	ND	2,26 (B.S)	15,56 (B.S)	ND	(14)
Restaurant en Japon	8,3 (B.H)	ND	4,5 (B.H)	ND	(15)
Cuisine	6,4 (B.H)	ND	4,4 (B .H)	ND	(16)
Cuisine	24,1 (B.S)	ND	14,4 (B.S)	ND	(17)

N.D : Non déterminé, B.H : Base humide, B.S : Base sèche

Les déchets alimentaires ont une composition très nutritive riche principalement en protéine et lipide. Dans les études traitées dans le tableau 2 la fraction lipidique est particulièrement élevée de 15,7-24,1%, les protéines sont majoritaires entre 15,56-15,7% en base sèche. En effet, ces substrats présentent généralement un très fort potentiel méthanogène du fait de leur teneur élevée en lipides et de leur forte biodégradabilité, étant donné que les lipides sont plus méthanogènes avec 1444 NmL/g SV suivi des protéines avec 992 NmL/g SV et après les sucres avec 746 NmL/g SV (18). Ils se composent ainsi d'autres substances comme la cellulose et lignine mais en faible quantité.

d. Estimation de la production des déchets alimentaires en Europe

Selon l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO), la production alimentaire mondiale à l'horizon 2050 nécessitera une augmentation de 70% pour nourrir l'accroissement prévu de la population de 7 à 9 milliards d'habitants (19). La FAO indique qu'un tiers de la nourriture mondiale est perdue ou gaspillée. Selon une étude préparatoire sur le gaspillage alimentaire dans l'union européenne, en Europe, entre 30% et 50% des aliments sains et comestibles sont perdus ou gaspillés dans tous les maillons de la chaîne agroalimentaire avant d'atteindre le consommateur, cela signifie qu'environ 89 millions de tonnes de nourriture (179 kg par habitant) est perdue et gaspillée chaque année. On estime que 42% de cela provient de maisons, 39% survient pendant le traitement, 5% survient pendant la distribution, 14% proviennent de la restauration.

La même étude indique que l'Espagne occupe le septième rang avec 7,7 millions de tonnes de gaspillage alimentaire, Royaume-Uni (14,4 millions de tonnes), Allemagne (10,3 millions de tonnes), Pays-Bas (9,4 millions tonnes), la France (9 millions de tonnes), la Pologne (8,9 millions de tonnes) et l'Italie (8,8 millions de tonnes). Les résultats signifient que le volume de pertes de déchets alimentaires au niveau national est de 175,9 kg/an par habitant (20).

Les déchets alimentaires espagnols avoisinent les 18%, ce qui correspond à 2,9 millions de tonnes de nourriture par an, soit une valeur de 11 milliards d'euros. Les consommateurs espagnols estiment à 4% le pourcentage de nourriture qu'ils gaspillent, alors que ce chiffre est de 18%. Cela montre un manque réel de conscience de la quantité réelle de nourriture gaspillée parmi les citoyens espagnols. L'Espagne maintient toujours des taux très élevés de mise en décharge, dépassant 50% des déchets solides urbains générés en 2010. Le recyclage s'est amélioré au cours des 10 dernières années, affichant une augmentation de plus de 10% par rapport à 21% en 2005, à 33% en 2010 (21).

2. Les déchets agricoles

a. Généralités et définition

Les résidus agricoles et assimilés sont caractérisés par leur aptitude à la valorisation par traitements biologiques anaérobies et par une décomposition relativement rapide notamment sous les climats des pays intertropicaux, contribuant, par conséquent, à l'émission d'odeurs désagréables, à la pollution de l'air, des eaux souterraines et de surface et à la prolifération d'insectes vecteurs de maladies. Traditionnellement, les résidus végétaux de culture et les déchets d'animaux d'élevage sont valorisés comme moyen de gestion de la fertilité des sols.

Cette valorisation s'inscrit dans une logique d'amélioration de la productivité des exploitations agricoles. Parallèlement, une fraction importante des résidus végétaux post-récoltes et de transformation sont généralement utilisés comme provende pour l'alimentation animale où ils subissent une réduction et une conversion en déjections animales (22).

Parmi les déchets agricoles de culture on trouve les déchets de chou et chou-fleur qui appartient à la famille des Brassicacées et à l'espèce Brassicaoleracea, ils sont produits principalement en automne et en hiver. La culture du chou et chou-fleur s'accompagne par une forte restitution de résidus de culture et d'azote au champ. La minéralisation de l'azote de ces résidus de culture laissés au champ peut être rapide. Cette restitution d'azote facilement minéralisable peut entraîner des surfertilisations importantes, accompagnées d'un risque élevé de lessivage de nitrate. Ainsi, même si la minéralisation de l'azote des résidus de culture peut représenter un poste important de fourniture d'azote aux cultures, celle-ci peut fortement varier au cours du cycle de culture, et difficile à estimer finement et n'est pas toujours en adéquation avec la dynamique de prélèvement de l'azote par les plante (23). Ces apports excessifs conduisent à une accumulation d'azote par les plantes, à une plus faible utilisation de la fertilisation appliquée, et à une restitution d'azote à la récolte d'autant plus forte dans les résidus de culture. Ces éléments, font que, dans ces systèmes de cultures, de fortes quantités d'azote sont susceptibles d'être perdues, par lessivage des nitrates ou dénitrification, dans l'environnement. Ces pertes sont d'ailleurs attestées par les mesures de teneur en nitrate dans les captages d'eau des zones légumières (23). La mauvaise gestion et l'utilisation des déchets de culture de chou et chou –fleur peut avoir un effet néfaste sur l'environnement, l'alimentation mondiale et l'approvisionnement alimentaire.

b. Impact des déchets de chou et chou-fleur sur l'environnement

La production des résidus agricoles de culture entraîne des problèmes environnementaux plus ou moins important en fonction des quantités produites et du mode de gestion de ces déchets.

La culture du chou-fleur, tout au moins en Europe de l'ouest, est incluse dans des systèmes de production intensifs pour l'obtention du meilleur rendement possible. Cet objectif est atteint, entre autre, par l'utilisation de fertilisant, mais cette utilisation s'avère souvent excessive. Les pratiques de fertilisation menées dans ces systèmes de culture doivent être mieux raisonnées pour, sans porter préjudice à la productivité des cultures, limiter leurs impacts négatifs sur l'environnement. Maîtriser conjointement ces deux objectifs représente actuellement un enjeu pour l'agriculture (24), et en particulier pour les systèmes de cultures de chou et chou-fleur.

Mentionnons que la restauration de la qualité des eaux représente toujours un enjeu fort en Espagne. Dans ce contexte, la gestion de l'azote focalise l'attention, car si l'azote constitue l'un des principaux facteurs limitant la croissance des plantes, son utilisation en excès est à l'origine de pollutions telles que la pollution des eaux de surface et souterraines par le nitrate. Pour prendre l'exemple des systèmes légumiers, incluant le chou-fleur, *V. Roche* (25) montre dans une étude portant sur des exploitations légumières de la zone de Cleder (Finistère) que le bilan de l'azote, à l'échelle de l'exploitation, est en moyenne excédentaire de 134 kg N/ha/an avec des entrées de 220 kg N/ha/an et des exportations de 86 kg N/ha/an en moyenne. Elle montre aussi que ce bilan varie assez fortement entre les exploitations, le plus faible excédent étant de 33 kg N/ha/an, le plus fort de 278 kg N/ha/an. En supposant que l'ensemble de l'excédent moyen d'azote est lessivable (26), Roche calcule une concentration potentielle de 133 mg NO_3^-/L dans les eaux drainantes. Les teneurs en nitrate dans les captages d'eau potable, fermés depuis les années 85-86, sur les communes de cette zone légumière sont supérieures à 100 mg/L et vont jusqu'à 210 mg/L dans le captage de Roscoff (27). Etant donné que plus de 75% de la surface agricole utile de cette zone est cultivée en légumes, ces valeurs corroborent les estimations de Roche, et montrent bien que les systèmes légumiers sont en partie responsables de la dégradation de la qualité des eaux.

La décomposition des résidus est réalisée par les microorganismes du sol (microflore hétérotrophe). Dans le cas des résidus à C/N élevé (pauvres en azote), les microorganismes utilisent l'azote minéral du milieu pour assurer la décomposition, les résidus n'étant pas assez riches. Cela conduit à une diminution des quantités minérales dans le sol. Cette diminution est appelée organisation nette (formation d'azote organique dans la biomasse microbienne). L'organisation varie en fonction de la nature des résidus, de la quantité d'azote minéral présent dans le sol (28)(29)(30). Les résidus à C/N faible comme les déchets de chou et chou-fleur, de fortes quantités d'azote sont susceptibles d'être perdues, par lessivage des nitrates ou dénitrification, dans l'environnement(23). Une gestion anarchique de ces déchets avec la création de décharge sauvage conduit à une dégradation du paysage mais aussi une probable pollution des eaux, de l'air, ainsi que des nuisances olfactives. Il s'agit également d'une perte considérable de matière organique pour les sols.

Ces problèmes sont succinctement ci-après :

- Problème sanitaire : Les résidus agricoles du chou et chou-fleur sont riches en quelques métaux lourds tels que le zinc, le cuivre, qui peuvent se retrouver dans des

eaux de consommation en cas de mauvaise gestion (toxicité pour l'homme) (31). Les problèmes d'ordre phytosanitaire résident dans le fait que les déchets de culture comme le chou et chou-fleur peuvent contenir des graines de mauvaises herbes et des œufs d'insectes nuisibles pour les cultures.

- Ces déchets peuvent être vendus et particulièrement pendant les années sèches comme aliments de bétail. Cette pratique engendre des risques majeurs :
 - Intoxication du bétail par les résidus de pesticides qui peuvent être transférés dans les produits laitiers.
 - L'intrusion d'autres objets indésirables dans les déchets verts et risque de leur passage dans le tube digestif des animaux.
 - La dissémination des pathogènes à travers l'épandage du fumier (32).
- Pollution de l'eau, air et sol : La pollution des eaux due aux déchets de culture de chou et chou-fleur est généralement due au nitrate, phosphore et azote qui sont emportés généralement après les pluies, à cause de ruissellement. Il en résulte une contamination des eaux superficielles et/ou souterraines et le phénomène d'eutrophisation. L'azote présent principalement dans les déchets de chou et chou-fleur, est lixivié dans les profondeurs du sol jusqu'à atteindre la nappe (32). Les tas formés par ces déchets et les conditions physico-chimiques sont favorables à une activité biologique importante qui entraîne une émanation d'odeurs nauséabondes plus ou moins importante dans les zones avoisinantes, et une émission de gaz dans l'atmosphère comme l'ammoniac, le méthane, le dioxyde de carbone et autres (33). Les sols agricoles perdent des quantités importantes de nutriments (N, P, K) lorsque les résidus agricoles sont laissés au sol. La dégradation de matière organique laissée sur le sol est réalisée par des microorganismes présents dans le sol et les fertilisants. Les procédés de dégradation utilisés peuvent être anaérobies et aérobies et l'activité de ses organismes dépendra du type de sol, des conditions climatiques, du mode d'application (enfouie ou non) et de la vitesse avec laquelle les matières organiques sont enfouies dans le sol (34). La digestion anaérobie et l'utilisation du bio-méthane pourraient contribuer à diminuer ces émissions de GES de façon durable. La digestion anaérobie est un procédé sans perte d'éléments nutritifs pour les plantes (35).

c. Caractérisation des déchets de chou et chou-fleur

Pour une bonne gestion des déchets, la connaissance de leur composition est un préalable indispensable. La connaissance de la composition des déchets permet d'opérer des choix techniques et une meilleure maîtrise des coûts.

Les résidus du chou et chou-fleur présentent des rapports SV/ST relativement élevés supérieur à 80%, et généralement une teneur élevée en matières organiques est bénéfique pour la production du méthane. Les rapports C/N étaient généralement faibles, dans la gamme de 6,65-12,91 (tableau 3). Si le rapport C/N est très faible, l'azote sera libéré et accumulé sous forme d'ammoniac. Son accumulation augmentera la valeur du pH du contenu du digesteur. Un pH supérieur à 8,5 commencera à montrer un effet toxique sur les bactéries méthanogènes. Les résidus de chou et chou-fleur sont caractérisés ainsi par des teneurs d'humidité élevés généralement supérieur à 80%. L'humidité a une grande influence sur l'action des bactéries, principalement dans le cas où ces valeurs sont basses. Des études montrent que des taux d'humidité supérieurs à 60% augmentent la production de gaz, qui atteint un maximum environnant 80%. Au-delà de cette concentration, la production se stabilise dans ce plateau élevé (36). Les résidus de chou et chou-fleur sont caractérisés par des valeurs de pH acides de l'ordre de 4,19 et 4,91 respectivement (37).

Le tableau 3 présente quelques caractéristiques des résidus de chou et chou-fleur trouvées dans la littérature.

Tableau 3: Caractéristiques des résidus de chou et chou-fleur

Résidus	ST %	SV/ST %	C/N	NTK %	Humidité %	pH	Références
Chou	13,27	88	12,91	ND	86,73	ND	(38)
Chou	9,27	ND	ND	ND	90,73	4,19	(37)
Chou-fleur	17,79	81,84	6,57	ND	80,21	ND	(38)
Chou-fleur	10,72	ND	ND	ND	89,28	4,91	(37)
Chou	7,44	95,26	9,25	1,64	92,56	ND	(39)
Chou	12,8	63	10,1	0,44	87,2	ND	(40)
Chou	6,70	92,3	12,2	ND	93,3	ND	(41)
Chou	4,82	90,25	8,70	ND	95,18	ND	(42)
Chou	3,47	82,42	6,65	ND	96,53	ND	(42)
Chou-fleur	5,69	90,16	6,81	ND	94,31	ND	(42)

ND : Non déterminé

Les principales composantes de matières volatiles sont des lipides, des protéines et des glucides (42) :

- Les lipides :

Les lipides simples : sont constitués d'une molécule de glycérol liée à un ou plusieurs acides gras. Trois groupements OH sont « disponibles » sur le glycérol et permettent la formation de mono-, di-, ou triglycérides.

Les lipides complexes : possèdent des éléments supplémentaires tels que l'azote, le phosphore ou le soufre qui leur confèrent des propriétés particulières.

- Les protéines : sont constituées d'association d'acides aminés. Il existe naturellement vingt acides aminés différents. Ces derniers possèdent tous un groupement carboxyle et un groupement aminé qui permettent leur polymérisation par création d'une liaison peptidique.
- Les glucides ou hydrates de carbone : sont composés uniquement de carbone, oxygène et hydrogène, ils peuvent être divisés en trois grandes familles : les plus simples, les monosaccharides, se composent de trois à sept atomes de carbones d'où leur noms, triose, tetrose, pentose ou hexose tel que le glucose et les polysaccharides. A ces trois groupes, il ne faut pas oublier un polymère particulier, la lignine. C'est un polymère très complexe, elle est le constituant majeur de la biomasse végétale. En général, La lignine est non bio-

dégradable par le processus de la digestion anaérobie. Elle a pour fonction de protéger la cellulose et l'hémicellulose des attaques enzymatiques (bactéries, champignons...), d'imperméabiliser les fibres végétales et de conférer de la résistance mécanique aux cellules.

Les résidus agricoles de chou et chou-fleur contiennent une fraction de substances lignocellulosiques composées de cellulose (13,7-15,2%), hémicellulose (8-11,1%) et lignine (11,5-11,3%). Le tableau 4 présente la composition lignocellulosique de quelques résidus de chou et chou-fleur dans la bibliographie.

Tableau 4: Composition lignocellulosique des résidus de chou et chou-fleur

Résidus	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Lignine (%)	Références
Chou	13,7	11,1	11,5	(43)
Chou-fleur	15,2	8	11,3	(43)

Le tableau 5 présente la composition en protéine et en matière grasse de quelques résidus de chou et chou-fleur dans la bibliographie.

Tableau 5: Composition en protéine et en matière grasse de résidus de chou et chou-fleur

Résidus	Protéines (%)	Matière grasse (%)	Références
Chou	1,86	0,05	(37)
Chou-fleur	3,68	0,09	(37)

Les résidus de chou et chou-fleur sont riches en protéines de l'ordre de 1,86 et 3,68 respectivement.

d. Estimation de la production des déchets de chou et chou-fleur en Espagne

L'agriculture Andalousie, continue d'être un secteur important, les principales productions sont les fruits et légumes avec près de 50%, suivies par l'olive avec 22% (10% de la production mondiale), la production animale avec 13% et finalement les céréales et les grandes cultures totalisant 10%. Selon le ministère de l'agriculture, 34% du produit agricole espagnol provient d'Andalousie (44).

La quantité de résidus de cultures produite dépendent de la production des cultures, il est donc nécessaire d'évaluer la production des cultures. Selon les statistiques de l'Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (FAO), la production de choux et autres

brassicacées pour l'année 2016 en Espagne est estimée à 157508 tonnes, la superficie récoltée est de l'ordre de 4649 ha et un rendement de 338809 hg/ha (45).

Tableau 6: Culture de choux et autres Brassicacées en Espagne pour l'année 2016(46)

Domaine	Zone	Elément	Produit	Année	Unité	Valeur
Culture	Espagne	Superficie récoltée	Choux et autres brassicacées	2016	ha	4649
Culture	Espagne	Rendement	Choux et autres brassicacées	2016	hg/ha	338809
Culture	Espagne	Production	Choux et autres brassicacées	2016	Tonnes	157508

ha : Hectare / hg : Hectogramme

Selon les statistiques de la même organisation la production de choux fleurs et brocolis pour l'année 2016 en Espagne est estimée à 605161 tonnes, la superficie récoltée est de l'ordre de 32 977 ha et un rendement de 183 509 hg/ha (45).

Tableau 7: Culture de choux et autres brassicacées en Espagne pour l'année 2016(46)

Domaine	Zone	Elément	Produit	Année	Unité	Valeur
Culture	Espagne	Superficie récoltée	Choux –fleurs et brocolis	2016	ha	32977
Culture	Espagne	Rendement	Choux –fleurs et brocolis	2016	hg/ha	183509
Culture	Espagne	Production	Choux –fleurs et brocolis	2016	Tonnes	605161

Les résidus de chou et chou-fleur sont produits lors des diverses activités liées à la culture. Ces déchets comprennent, les fleurs rejetées. Ces bio-déchets peuvent devenir une source majeure de pollution de l'environnement. Cependant, cette matière organique est enterrée dans le sol. Les résidus rejetés peuvent être utilisés pour l'alimentation animale.

L'estimation des quantités de résidus de chou et chou-fleur a été fondée sur les hypothèses suivantes :

- Le pourcentage de déchets dans chaque chou et chou –fleur est estimé à 15 et 30 % respectivement (46), donc la quantité de déchets sera énorme lors de la récolte.

- la quantité de résidus dans 100 tonnes de chou récolté est de 15 tonnes de résidus.

- la quantité de résidus dans 100 tonnes de chou-fleur récolté est de 30 tonnes de résidus.

II. La digestion anaérobie

1. Définition et intérêt de la digestion anaérobie

Parmi les différentes techniques de stabilisation, la digestion anaérobie, ou méthanisation, est la plus intéressante. En effet, c'est la filière de traitement, accompagnée d'une valorisation agricole, la moins agressive vis à vis de l'environnement (47). La digestion anaérobie, aussi appelée méthanisation ou biométhanisation, est la décomposition en absence d'oxygène de la matière organique pour produire un biogaz riche en méthane, utilisable comme source d'énergie. Elle résulte de l'activité d'un écosystème microbien anaérobie complexe. Le biogaz est une source d'énergie qui peut être utilisée directement pour remplacer le gaz naturel, afin de produire de la chaleur et de l'électricité par cogénération ou encore comme carburant pour véhicules. La méthanisation permet de valoriser énergétiquement la matière organique des déchets et de recycler la matière organique résiduelle et les éléments minéraux associés présents dans le digestat par un retour au sol (48). Le méthane, s'il n'est pas récupéré et valorisé, est également un gaz à effet de serre important qui a un potentiel de réchauffement global (PRG) 25 fois supérieur au CO₂. Plus de 60% des émissions de méthane sont d'origine anthropique (agriculture, énergie, secteur des déchets) (49). Dans un contexte de réduction des gaz à effet de serre et de développement des bioénergies, la méthanisation connaît un développement important, tant dans les pays industrialisés que dans les pays émergents ou en développement. Elle peut être appliquée au traitement d'effluents pour en réduire la pollution organique DCO comme à la production de biogaz à partir de matière organique résiduaire d'origine urbaine, agricole ou industrielle. Ce processus se déroule en enceinte fermée (appelée digesteur, fermenteur ou réacteur) généralement calorifugée afin d'y maintenir une température constante.

La digestion anaérobie, processus biologique complexe, peut être décrite en quatre phases de dégradation à savoir (50). : L'hydrolyse, L'acidogénèse, L'acétogénèse, et La méthanogénèse.

Chaque phase fait intervenir un groupe de bactéries particulières. Toutes les molécules qui ne seront pas dégradées par cette voie pour produire du biogaz composeront le digestat. Cette dégradation met en jeu des populations variées de microorganismes. Les substrats utilisés par ces bactéries et les produits qu'elles fabriquent permettent de distinguer différentes phases dans la biosynthèse du méthane. Elles sont présentées dans la figure 1 :

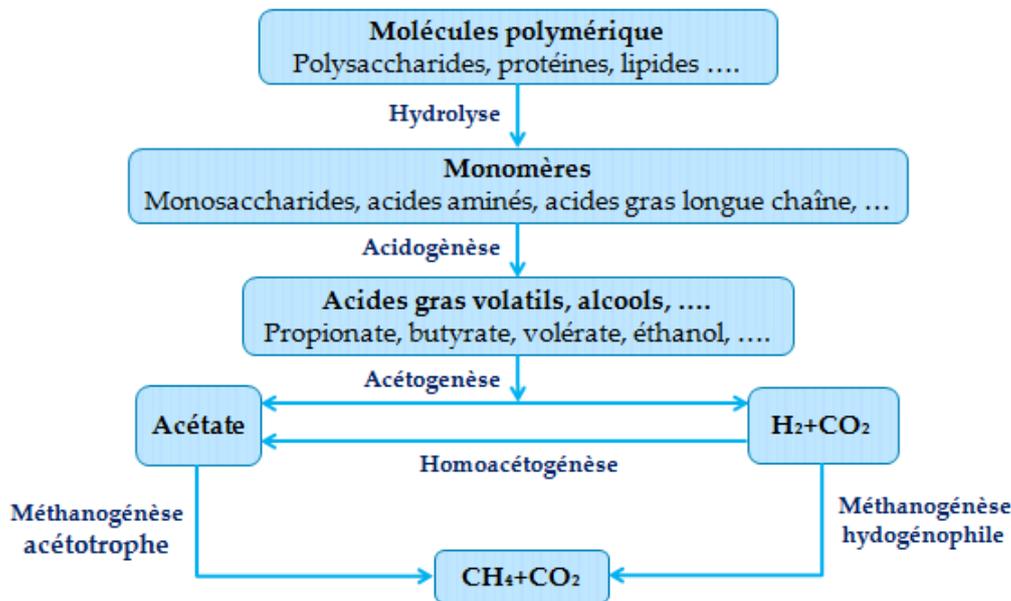


Figure 1: Les étapes de la digestion anaérobie (50)

2. Types de réacteurs et applications

Le choix d'un type de digesteur anaérobie dépend de deux grandes catégories de facteurs :

- Les facteurs internes

Comme la quantité de substrats à traiter et valoriser, la nature des substrats (en termes de texture, teneur en matières sèche et organiques, etc.), les matériaux de construction disponibles et la complexité du système.

- Les facteurs externes

Tels que les conditions climatiques, les capitaux d'investissement, les compétences techniques et opérationnelles disponibles (51).

Les déchets solides et les boues sont principalement traités dans des réacteurs par écoulement continu (CSTR). Dans ces systèmes de (CSTR), la biomasse est suspendue dans le liquide principal et sera enlevée ainsi que l'effluent, et le temps de rétention des boues (SRT) est égal au temps hydraulique de rétention (HRT). Ceci le rend nécessaire de fonctionner à un temps de rétention hydraulique élevé (HRT) généralement entre 10 et 20 jours, pour éviter le lessivage des méthanogènes qui ont un temps de croissance long. Dans la co-digestion anaérobie d'un substrat qui se compose des boues et des déchets organiques, le processus est généralement opéré dans un type CSTR en mode semi-continu où le digesteur est alimenté par une quantité de substrat après qu'une quantité égale soit retirée du digesteur (52).

Dans les procédés anaérobies de traitement d'effluents, l'alimentation est effectuée en continu et il est nécessaire de dissocier le temps de séjour hydraulique de l'eau usée, généralement de quelques heures, de celui de la biomasse méthanogène qui est plus long. On utilise donc des procédés permettant une rétention de la biomasse sous la forme de granules (procédés de type UASB) ou de biofilm (lit fixes, lits fluidisés). Dans les systèmes de biofilm la biomasse est maintenue dans les agrégats du biofilm/granule où le temps de rétention des boues (SRT) est beaucoup plus élevé que le temps de rétention hydraulique (HRT). Ce qui est davantage ici, c'est que le réacteur peut fonctionner au débit élevé et peut tolérer des concentrations des espèces toxiques plus élevées que les systèmes (CSTR) (53).

Digester UASB : Ce procédé fut développé vers la fin des années 1970 par Gätze Lettinga et ses collaborateurs. Le procédé, basé sur ce principe, le plus répandu est le digester UASB (pour Upflow Anaerobic Sludge Blanket), où le flux ascendant équilibre la tendance des agrégats à sédimenter, et assure la mise en suspension de la biomasse. Un système de séparation liquide/gaz/solide placé au sommet du digester permet de retenir la biomasse dans le réacteur. La recirculation sert à agiter et à homogénéiser le milieu (54).

3. Divers modes d'alimentation des digesteurs

On distingue trois types de digesteurs selon leurs modes d'alimentations :

- Digester batch ou discontinu :

Dans ces réacteurs, le substrat est dégradé jusqu'à l'épuisement de la charge organique susceptible de se convertir en biogaz. Ce mode est robuste et relativement facile à mettre en œuvre. Néanmoins, ces réacteurs nécessitent une phase de remplissage et de vidange ainsi qu'un temps élevé pour la croissance des bactéries ce qui limite leur emploi à des petites installations. A la fin de la digestion, le digestat est évacué et le processus peut recommencer. Ces systèmes, rustiques et d'une grande simplicité technique, sont avantageux pour traiter les déchets solides comme les fumiers, les résidus agricoles ou les ordures ménagères. La production de biogaz n'est pas régulière : au début du cycle, la fermentation du substrat ne venant que de commencer, la production de biogaz est lente. Elle s'accélère, et atteint un taux maximal au milieu du processus de dégradation et chute en fin de cycle lorsque seuls les éléments difficilement digestibles restent dans le digester (55).

- Digesteur continu :

Dans ces réacteurs agités, la biomasse est dispersée dans la masse liquide et sera acheminée à la sortie avec l'effluent. Le temps de rétention des solides serait dans ce cas égal à celui de l'effluent liquide. Ce type de réacteur est le plus souvent utilisé pour le traitement des déchets solides et boueux (55).

- Digesteur semi-continu :

Ce type de digesteurs fonctionne avec une combinaison des propriétés des deux précédents afin de tirer profit des avantages des deux extrêmes. Ce procédé fonctionne par cycles ; la cuve est remplie progressivement en fonction de l'avancement de la réaction pour éviter une surcharge organique et garantir des conditions de croissance optimales. A la fin de la digestion une phase de décantation permet de séparer la phase liquide de la biomasse en suspension. Une partie du surnageant (de l'ordre de 10%) est évacué au cours de l'étape de vidange. Les procédés semi continu s'attachent à maintenir une concentration assez élevée en biomasse dans le digesteur. Cette méthode est intéressante lorsque l'effluent à traiter présente un caractère inhibiteur. Elle est aussi bien adaptée à la digestion des déchets solides ; il est en effet plus difficile d'assurer un mélange homogène dans un digesteur continu, alors que ce point est essentiel pour assurer un contact optimal entre la biomasse et le substrat (56).

4. Les facteurs influençant la digestion anaérobie

La méthanisation est influencée par de nombreux facteurs environnementaux comme le pH, la température, l'alcalinité, les acides gras volatils etc. Alors afin que le processus de la digestion anaérobie se déroule sous des conditions de stabilité, il est nécessaire de contrôler plusieurs paramètres mis en jeu. Ces paramètres, affectant la production de biogaz, sont basés sur les conditions opératoires ainsi que l'alimentation de digesteur et ils sont maintenus dans des intervalles acceptables pour assurer la stabilité du processus. Une déviation d'un paramètre de l'intervalle acceptable, peut engendrer l'arrêt du processus (22).

- La température

Ce facteur influence directement la vitesse de réaction du processus de méthanisation. Selon leur optimum de température d'activité, les bactéries sont classées en trois groupes (57) : Psychrophile (moins de 20 °C), Mésophile (entre 20 °C et 45 °C, avec un optimum situé vers 35 °C), Thermophile (à partir de 45 °C, avec un optimum situé vers 55 °C).

- Le pH et l'alcalinité : On considère habituellement que la gamme optimale de pH pour la digestion anaérobie se situe entre 6,7 et 7,3. Un écart du pH de cette gamme est en général le signe d'un mauvais fonctionnement du digesteur, et d'une accumulation d'acides ou de composés alcalins. Un procédé opérant à un pH trop bas (inférieur à 4) ou trop élevé (supérieur à 9) aura tendance à inhiber l'activité bactérienne. La variation de la croissance bactérienne est liée à un changement d'activité enzymatique avec le pH, le site réactionnel des enzymes comporte souvent des espèces ioniques, et un changement du pH du milieu de croissance modifiera la structure spatiale de l'enzyme ce qui la rendra inefficace, c'est pour cette raison qu'il est conseillé de maintenir le pH d'un digesteur dans la gamme optimale pour la méthanisation(22). Une surproduction des acides volatils par les organismes acidogènes peut mener à une baisse du pH et, conséquemment, à une inhibition de la méthanogénèse. En revanche, une surconsommation des acides pour la formation de méthane peut engendrer une augmentation du pH et un ralentissement de l'acidogénèse (58). Le pH est fortement lié à l'alcalinité que l'on associe au pouvoir tampon (59). L'alcalinité est généralement exprimée en termes de concentration équivalente de carbonate, de calcium (mg CO₃Ca/L). Une valeur d'alcalinité supérieure à 1000 mg/L de CO₃Ca est recommandée pour que les populations méthanogènes ne soient pas inhibées (60).
- Les acides gras volatils (AGV) : Les acides gras volatils (AGV) sont des acides gras à chaîne courte, produits à partir de la fermentation acidogène ensuite consommés par les bactéries méthanogènes. Les principaux acides gras sont : l'acide acétique ou acétate, l'acide propénoïque ou propionate et l'acide butyrique ou butyrate (61), leur accumulation dans le digesteur traduit un dysfonctionnement de la méthanisation qui s'accompagne d'une baisse du pH et d'une augmentation de la concentration en hydrogène pouvant mener à une inhibition de la méthanogénèse. Des AGV supérieure à 1000 mg/L d'acide acétique est généralement considérée comme inhibitrice de la DA. Les AGV peuvent être mesurés par chromatographie (62).
- Degré d'humidité : L'humidité a une grande influence sur l'action des bactéries. Des études montrent que des taux d'humidité supérieurs à 60 % augmentent la production de gaz, qui atteint un maximum environnant 80 %. Au-delà de cette concentration, la production se stabilise dans ce plateau élevé (63).
- Le rapport carbone/azote (C/N) : Le rapport C/N est important pour la stabilité du processus de la digestion anaérobie. Si ce rapport est trop important, le carbone a du mal à être complètement dégradé. A l'inverse, un rapport trop faible peut entraîner une produc-

tion importante d'ammoniac qui inhibe les bactéries et inactive la méthanisation. Des études indiquent que la proportion désirable se situe entre 20 et 30, mais le rapport C/N optimal dépend du type de co-produit à traiter. L'équilibre du rapport C/N, pourrait être ajusté par le principe de la co-digestion (64).

- Temps de rétention hydraulique : Le temps de rétention hydraulique ou bien le temps de séjour est le temps moyen pour que le substrat reste dans le digesteur. Théoriquement, un plus long temps de rétention produit une dégradation plus complète de la charge d'alimentation. La vitesse de réaction, cependant, diminue avec l'augmentation du temps de rétention. Le temps de rétention diffère selon chaque type de substrat, et pour la plupart des procédés, il varie de 14 à 30 jours (64).
- Les nutriments : La matière vivante est majoritairement composée d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, de phosphore et de soufre. Ces constituants élémentaires doivent être présents dans le substrat selon les proportions de la formule empirique de la biomasse, un déséquilibre de ces proportions dans le milieu risque de retarder la croissance bactérienne et donc de ralentir le processus global. Pour un bon fonctionnement des digesteurs, en plus des matières organiques, sources de carbone et d'énergie, une concentration adéquate d'autant de macroéléments que de micro-éléments est fondamentale. Pour les macroéléments, les principaux sont l'azote et le phosphore, tandis que le fer, le cobalt, le nickel et le zinc sont les éléments traces nécessaires (54).

5. Les inhibiteurs de la digestion anaérobie

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

- Les produits azotés : Les déchets de fermes comme les déjections des élevages et les déchets municipaux sont riches en protéines et en urée (65). Leur méthanisation est très souvent exposée aux risques d'inhibition par l'accumulation des produits azotés comme l'ammonium et l'ammoniac libre (NH_3) produits pendant la dégradation des protéines (66) (67). La présence d'ammoniac est toxique pour les méthanogènes, à partir d'un certain seuil. Cette toxicité est dépendante du pH. En effet, la présence de NH_3 libre est favorisée par les pH alcalins : à pH neutre, l'azote est peu toxique. Le seuil de toxicité de l'ammonium est situé entre 1,5 et 3 g N.L⁻¹(68).

- Hydrogène sulfuré (H₂S) : Des substrats riches en protéines et en sulfates peuvent mener à une augmentation de la production d'hydrogène sulfuré H₂S. Il est également toxique pour les microorganismes méthanogènes, en plus d'être corrosif pour les matériaux (62).
- Substances toxiques : Les hydrocarbures aliphatiques chlorés et les acides gras à longue chaîne sont les substances organiques les plus toxiques pour la digestion anaérobie. A propos des éléments inorganiques, les plus toxiques sont les cations comme le sodium, le potassium et les métaux lourds comme le cuivre, le nickel, le zinc et le plomb (62).

6. Avantages et inconvénients de la digestion anaérobie

- Les avantages
 - L'énergie :

La technologie du biogaz repose sur un concept de recyclage des déchets lors duquel la masse organique est convertie par fermentation méthanique en énergie (méthane CH₄) simple, propre et prête à satisfaire un grand nombre de besoins énergétiques de manière totalement décentralisée (69).

- L'hygiène :

Les excréments et autres déchets organiques ; vecteurs de germes pathogènes et responsables d'un certain nombre de maladies ; ne subissent dans certains pays aucun traitement particulier et sont le plus souvent déposés partout en contact avec les populations. Le traitement de ces déchets par la technologie du biogaz peut offrir des éléments de réponse à tous ces problèmes par :

- La destruction de nombreux germes pathogènes,
- L'élimination des odeurs par une stabilisation de la matière organique,
- La protection des eaux de ruissellement et souterraines,
- La diminution des émissions des gaz à effet de serre (méthane) (69).

- L'engrais :

Pendant le processus de fermentation aucun nutriment n'est retiré des déchets organiques, la valeur de la masse organique n'est pas seulement préservée, mais encore accrue du fait de la minéralisation partielle de l'ensemble de l'azote. L'engrais organique qui contribue essentiellement à l'amélioration de la structure des sols, peut ainsi être absorbé plus rapidement par de nombreuses plantes. En outre, les graines et les mauvaises herbes sont détruites lors du processus de fermentation (69).

- La faible production de boues :

La fermentation méthanogène produit en quantité 5 à 10 fois moins de biomasse que les procédés à boues activées (69).

- Le faible coût énergétique :

Contrairement aux procédés aérobies, il ne faut pas transférer de l'oxygène au milieu, action qui consomme beaucoup d'énergie.

- Inconvénients

Cependant, elle comporte aussi quelques inconvénients :

- Une forte sensibilité aux variations de charges et aux composés toxiques ;
- Des coûts d'investissement importants ;
- Du fait de la faible vitesse de croissance bactérienne, la cinétique d'épuration est lente et les périodes de démarrage des réacteurs sont relativement longues ;
- Les populations microbiennes sont sensibles aux perturbations, en particulier à l'oxygène et aux métaux lourds où encore aux surcharges organiques et le procédé se révèle souvent instable ;
- Le traitement par digestion anaérobie est souvent insuffisant pour rejeter directement les effluents dans le milieu naturel : un post-traitement aérobie de finition est nécessaire pour achever l'élimination du carbone et éventuellement de l'azote et du phosphore (70) (71).

III. Etat d'art de la digestion anaérobie des déchets alimentaires et agricoles

1. Digestion anaérobie des déchets alimentaires

Selon la Commission européenne (Eurostat, 2018), 58 millions de tonnes de déchets solides municipaux ont été mis en décharge en Europe en 2017, dont 46 % sont considérés comme biologiques. Ces chiffres ont diminué dans l'Union Européenne au cours des dernières années, en raison des changements de comportement des individus en matière de séparation des sources et le recyclage des résidus organiques et non organiques, avec une réduction de 20,6 % du volume de déchets mis en décharge entre 2013 et 2017.

La production de déchets alimentaires pour un consommateur à domicile est en moyenne de 30 kg par personne par an ce qui correspond à environ 30 g par repas par personne. Cela si-

gnifie que la production des déchets est répartie sur tout le territoire dans des quantités qui pourrait être considérées comme faibles, mais qui une fois totalisées représentent des tonnages importants. A ce stade, la participation de la population en général pour récupérer et valoriser les déchets alimentaires produits à la source ne peut se faire qu'avec une indispensable prise de conscience de la problématique liée à l'impact de la production de déchets alimentaires.

Afin de protéger au mieux l'environnement, la directive 2008/98/CE établit que les états membres de l'Union Européenne doivent prendre des mesures pour le traitement de leurs déchets. Les récents documents sur l'état du recyclage des déchets organiques dans l'union européenne ont estimé le total des 3,5 millions de tonnes de déchets alimentaires traités par digestion anaérobie (72). Les déchets alimentaires sont des substrats bien adaptés pour la valorisation par digestion anaérobie, en raison de leur forte humidité, dont la matière volatile (MV) représente 72 à 97 % de la matière sèche (MS). Ces déchets sont en effet fortement méthanogènes.

Malgré le fort potentiel des déchets alimentaires pour produire du biogaz, ils présentent aussi quelques limites pour la digestion anaérobie :

- C'est le cas notamment des AGV, qui peuvent aussi bien influencer la valeur du pH dans les digesteurs que devenir toxiques à trop forte concentration pour le développement de microorganismes. L'hydrolyse est complètement inhibée avec une concentration des AGV de 40-50 g DCO/L (73), de même la digestion entre dans un fort état de stress au-delà d'une teneur en AGV de 20 g DCO/L (74).
- L'azote ammoniacal peut également être responsable d'inhibition. Généralement présent sous forme d'ammonium (NH_4^+), il est présent sous forme plus toxique d'ammoniac libre (NH_3), si le pH du milieu devient trop basique (PH 9,2). Une inhibition de 50% dans la production de méthane peut être observée à 215 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$ pour des réacteurs en température mésophile et à 468 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$ pour une température thermophile (75). D'autres études ont montré une inhibition à 650 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$ à une présence d'azote total supérieur à 1200 mg N/L (76) (77).

Une teneur élevée des protéines dans les déchets alimentaires amène à une haute teneur d'azote dans l'hydrolyse, qui conduit à des concentrations élevées de NH_3 ou de NH_4^+ dans le digesteur (76).

De nombreuses études ont été menées sur la digestion anaérobie des déchets alimentaires. Parmi les études pertinentes, la plupart se sont concentrées sur l'utilisation des déchets alimentaires comme des co-substrats.

Jia Lin et al (78), ont étudié les effets de changement du taux de mélange des fruits et des déchets de légumes et des déchets alimentaires en Chine sur la stabilité de digestion anaérobie ; les potentiels en méthane pour les déchets de fruits et légumes (FVW) et les déchets alimentaires (FW) d'une ville du nord de la Chine ont été étudiés, à savoir 0,30 et 0,56 m³ CH₄/kg SV avec une biodégradabilité de 59,3% et 83,6%, respectivement. Des tests de digestion anaérobie de FVW et FW ont été réalisés à un taux de charge organique (TCO) de 3 kg SV/(m³.j) en utilisant un digesteur CSTR à des conditions de température de 35 °C. Le FVW a été digéré de manière stable avec un rendement de production de méthane de 0,42 m³ CH₄/kg SV. Cependant, le processus de digestion anaérobie pour FW a échoué en raison de l'accumulation d'acides. Les effets du rapport FVW : FW sur la stabilité et les performances de la co-digestion ont également été étudiés au même TCO. Pour les rapports de mélange de FVW et FW de 2 :1 et 1 :1, les performances et le fonctionnement du digesteur ont été maintenus stables, sans accumulation de matières volatiles. La modification du taux de mélange en déchets alimentaires 1 :2 (FVW : FW) a entraîné une augmentation du nombre d'AGV à une concentration de 1100-1200 mg/L, et la méthanogénèse a été légèrement inhibée. Pour le rapport de mélange optimal 1 : 1 de co-digestion, le rendement de production de méthane était de 0,49 m³ CH₄/kg SV.

Liu et al (79), ont étudié la production du méthane à partir de boues activées et de déchets alimentaires par fermentation mésophile en deux étapes en mode batch. Le rendement énergétique le plus élevé atteignait 14,0 kJ/g SV avec une proportion de déchets alimentaires de 85%, et des rendements en méthane de 353,5 mL CH₄/g SV.

D'autres auteurs *Cho et Park* (80), ont déterminé les rendements en méthane de différents déchets alimentaires à 37 °C en 28 jours de digestion. Ils étaient 482, 294, 277 et 472 mL/g SV pour la viande cuite, déchets de riz, de chou frais et d'aliments mélangés respectivement.

Heo et al (81), ont évalué la biodégradabilité d'un aliment coréen traditionnel composé de riz bouilli (10–15%), légumes (65–70%), viande et œufs (15–20%) et ont déclaré qu'après 40 jours, un rendement en méthane de 489 mL/g SV pouvait être obtenu à 35 °C.

Le tableau 8 présente le potentiel méthanogène de quelques déchets alimentaires issus de la bibliographie.

Tableau 8: Potentiel méthanogène de déchets alimentaires selon différents auteurs

Origine de déchets alimentaires	Potentiel méthanogène (NmL CH ₄ /g SV)	Référence
Restaurant et hôtel	353	(82)
Restaurant	546	(83)
Restaurant	579	(84)
Ménage	395	(85)
Restaurant, hôtel	440	(86)

Les déchets alimentaires ont un potentiel méthanogène très important de l'ordre de 353-579 NmL CH₄/g SV. Le potentiel varie en fonction de la composition des déchets qui est fortement hétérogène.

2. La digestion anaérobie des déchets de chou et chou-fleur

La crise énergétique actuelle, les enjeux de production d'énergie renouvelable ainsi que la recherche de ressources complémentaires à l'activité agricole sont autant de raisons qui justifient le nouveau recours à la méthanisation de la biomasse agricole. La digestion anaérobie a été ré-adressée pour une démarche prospective pour la production d'énergie utilisable sous forme de biogaz. Plusieurs expériences concrètes, soutenues par des études scientifiques, ont démontré la faisabilité et l'efficacité de l'utilisation de la technologie de méthanisation pour le traitement des résidus de productions végétales et animales. Selon ces expériences, ce procédé permet non seulement de réduire la charge organique du lisier, d'en atténuer les odeurs lors de l'entreposage et de l'épandage, mais également d'éliminer une partie des agents pathogènes, de réduire les émissions de GES et de produire du biogaz. En outre, la production d'énergie peut être une source de revenus pour l'agriculteur et peut contribuer ainsi à la diversification des activités agricoles (87).

Les résidus agricoles de chou et chou-fleur sont des substrats adaptés pour la digestion anaérobie. Toutefois, Ils présentent aussi quelques limites :

- En règle générale les résidus de chou et chou-fleur sont caractérisés par une faible teneur en solide total ST (2,83 à 11,19%), ce qui correspond à leur teneur élevée en hu-

midité. La forte teneur en eau de ce type de substrat mentionnée précédemment comme un facteur positif, signifie aussi qu'il est un substrat très dilué avec trop peu de carbone facilement dégradable pour produire la quantité de méthane (88). Par conséquent, plus d'énergie est nécessaire pour maintenir la température du réacteur et le coût du transport du fumier pour une installation de biogaz centralisée est plus élevé d'où l'utilité de faire une co-digestion avec un déchet à fort potentiel méthanogène comme les déchets alimentaires de restaurant, pour améliorer la production du méthane.

- Les résidus de chou et chou-fleur sont riches en matière organiques avec des rapports SV/ST élevée et généralement une teneur élevée en matières organiques est bénéfique pour la production du méthane (42), mais ils se caractérisent par un rapport carbone/azote faible.

Jusqu'à présent, de nombreuses études ont été menées sur la digestion anaérobie de chou et chou-fleur. Parmi les études pertinentes, la plupart se sont focalisées sur la comparaison de la digestion de chou et chou-fleur avec d'autres substrats. D'autres ont cherché à explorer la co-digestion anaérobie de chou ou chou-fleur avec autres substrats. Aucune étude n'a été faite sur la digestion anaérobie du mixte chou et chou-fleur avec un pourcentage de 50%/50%.

Xiaoying Dong et al (39), ont étudié la digestion anaérobie des déchets de chou chinois dans un digesteur pilot à deux étages dans des conditions mésophiles de température 37 °C. La production optimale de biogaz était de 0,62 m³/kg SV, avec une teneur en méthane de 65% à 68%.

Sanmooga Savoo et al (89), ont étudié la digestion anaérobie des déchets de chou et chou-fleur avec un prétraitement micro-onde. Ils ont étudié les effets de l'irradiation par micro-ondes sur la digestion et la production de biogaz de déchets chou-fleur et des feuilles de chou à l'aide de méthodes biochimiques : essais de potentiel de méthane (BMP). Le déchet des vaches était utilisé comme inoculum. Différents micro-ondes (87,5, 175 et 350 W) ont été appliquées dans une première série d'essais pendant 15 min. Le second essai était composé de 20, 25 de 30 min d'irradiation à 350W. La production de biogaz était significativement plus élevée pour les substrats irradiés que pour les témoins. Le pic de production de biogaz était de 700 mL pour 36 jours de TRH pour 350W/25 min. Le plus haut rendement en biogaz enregistré est de 0,271 L/g à une irradiation aux micro-ondes de 350 W pendant 30 min.

Gopi Krishna Kafle et al (40), ont étudié la digestion des déchets de chou chinois (CCW) générés par une usine. Le test en mode batch a été effectué pendant 96 jours dans des conditions mésophiles (36,5 °C) (expérience 1) et thermophiles (55 °C) (expérience 2). Le rendement en biogaz exprimé en solides volatils (SV) est passé de 591 à 677 mL/g SV sous conditions mésophiles et 434 à 639 mL/g SV dans des conditions thermophiles lorsque le rapport F/M (g SV Substrat/g SV inoculum) est augmenté de 0,5 à 2,0. De même, la production volumétrique de biogaz est passée de 1,479 à 6,771 L/L dans des conditions mésophiles et de 1,086 à 6,384 L/L dans des conditions thermophiles lorsque le rapport F/M augmenté de 0,5 à 2,0.

IV. La co-digestion anaérobie

1. Généralités et définition

Le processus de digestion anaérobie des substrats liquides ou solides est instable dans le cas d'un processus non suivi. Le suivi du processus consiste à contrôler les paramètres pouvant être inhibiteurs pour le milieu réactionnel. Les contrôles de paramètres se font très souvent par ajouts des produits chimiques pour maintenir l'équilibre de la digestion anaérobie et /ou par des traitements thermiques. La digestion anaérobie des déchets solides présente quelques limites : instabilité du processus, accumulation des substrats solubles pouvant inhiber le processus. Pour faire face à ce problème, la technologie de la méthanisation de deux ou plusieurs associations des déchets solides et /ou liquide est une solution.

La co-digestion anaérobie des substrats liquides et/ ou solides est une fermentation anaérobie de l'association de deux ou plusieurs déchets. Elle fonctionne avec les mêmes principes de base que la méthanisation du mono-substrat. La co-digestion anaérobie peut être une association des co-produits liquides/liquides, solides/solides ou liquides/solides. Cette technologie est une approche attrayante pour améliorer les rendements de la digestion anaérobie des déchets en raison des synergies positives établies dans le milieu de digestion et l'équilibre de nutriments obtenu par l'association de plusieurs substrats. Les apports de nutriments améliorent le taux en matières organiques du digesteur (90) (91).

2. L'effet de co-digestion anaérobie sur la production de méthane et la biodégradabilité

Un des principaux avantages de la co-digestion c'est qu'elle permet d'équilibrer efficacement le carbone et l'azote de la matière organique et qu'un rapport C/N équilibré de la matière est susceptible d'améliorer la production de méthane. Elle présente aussi beaucoup d'avantages

par rapport à la digestion anaérobie d'un seul substrat. Elle a pour objectif principal de maintenir la stabilité du processus. Cette stabilité du processus englobe le bon fonctionnement du milieu réactionnel : le maintien du pouvoir alcalin du milieu réactionnel, équilibre en termes du rapport C/N, ajustement de taux de siccité). Le maintien du pouvoir alcalin du milieu réactionnel dans la plupart des cas de la méthanisation est ajusté par des ajouts de réactifs chimiques, soit par l'ajout de solution acide ou basique selon la valeur du pH (92) (93).

La co-digestion contribue généralement à diluer les éléments toxiques, à apporter un supplément de nutriments et un taux d'humidité adéquat (94) (95). La méthanisation des substrats riches en azote comme les résidus de chou et chou-fleur rencontre très souvent le problème d'inhibition par l'accumulation des produits azotés. L'association des substrats riches en matière organique tels que les déchets alimentaires pourraient être une alternative pour contourner ce risque d'inhibition. En revanche, les résidus agricoles ont des potentiels méthanogènes un peu faibles par rapport à d'autres déchets organiques alimentaires. Afin d'améliorer le rendement en méthane pendant leur méthanisation, ils doivent être associés avec des substrats riches en matières organiques solubles comme les restes de repas. Pour permettre aux bactéries de se développer dans les conditions de travail optimales, l'équilibre du rapport carbone /azote de la matière organique est un facteur important. Un ajout des co-produits est nécessaire. Dans notre cas d'étude, la co-méthanisation a pour but de tester le pouvoir méthanogène du mélange de deux substrats avec des taux de mélange différents. Il s'agit de vérifier les effets de l'association des plusieurs substrats entre eux sur l'optimisation du potentiel méthanogène. Plusieurs travaux scientifiques traitant la co-digestion des déchets liquides et solides ont été publiés. Chaque étude avait ses principaux objectifs :

P.Zhang et al (96), ont présenté les avantages de la co-digestion des boues avec la fraction organique des déchets municipaux en termes d'augmentation du potentiel méthanogène et la stabilité de processus, qui est assurée par l'équilibre du rapport C/N.

S.M. Ashekuzzaman et al (90), ont étudié l'effet de la co-digestion anaérobie de co-substrats basée sur le fumier de vache, qui a amélioré son rendement en méthane par rapport à la digestion du mono-substrat, ainsi elle a assuré une stabilité de processus en termes de variation de pH, NH_4^+ au cours du processus.

R. M. Disndale et al et O. Pahl et al (97) (98), ont montré que le choix de la technologie de la co-digestion des boues activées associées aux déchets de cuisine (fruits et légumes) favorise la stabilisation du processus.

F.J. Callaghan et al (99) (100), ont présenté une solution au problème de l'inhibition de l'ammoniac au cours de la digestion anaérobie de fumier de poulet. Il a été proposé que la co-digestion avec le lisier de bovin puisse être une voie d'évacuation possible. En fait, des chercheurs ont testé plusieurs mélanges des boues de bovins avec différents déchets, à l'échelle du laboratoire, avec un digesteur discontinu d'une capacité d'un litre. Les critères pour juger la réussite de la co-digestion étaient la réduction des solides volatils (SV), le rendement total de la production de méthane. En ce qui concerne les réductions en SV (en%), il y avait peu de différence entre les différentes digestions. En termes de production de méthane cumulatif, la co-digestion avec des déchets de fruits et de légumes, les déchets de poisson et les boues de flottation, étaient plus efficaces que la digestion des lisiers de bovins seuls. En termes de rendement de méthane spécifique $\text{m}^3 \text{CH}_4/\text{Kg SV}$ éliminé, la co-digestion des déchets de poissons et des boues de brasserie ont donné des valeurs plus élevées que la digestion avec les lisiers de bovin seuls.

Plusieurs autres chercheurs ont étudié la co-digestion anaérobie des boues d'épuration avec la fraction organique des déchets solides municipaux (OFMSW) ou avec des déchets agricoles et ont remarqué une amélioration du rendement en méthane CH_4 (102) (103) (104) (105) (106). La co-digestion anaérobie de biodéchets et de boues peut être considérée comme une solution durable pour les sites de traitement des eaux usées dans les zones rurales, où plusieurs types de déchets sont disponibles pour améliorer la production de biogaz (103). La co-digestion améliore donc le rendement en biogaz due à des effets synergiques positifs sur les microorganismes (107), elle présente aussi autres avantages, à savoir :

- Dilution de substances toxiques provenant de l'un des substrats, y compris l'élimination possible de certains xénobiotiques (107)
- Amélioration du bilan en éléments nutritifs (108)
- Réduire les carences en micro et en macronutriments
- Amélioration de la stabilité des processus

L'utilisation d'un co-substrat peut également aider à établir la teneur en humidité requise du digesteur. Une meilleure manipulation et digestibilité peut être obtenue en mélangeant des déchets solides avec les déchets dilués (109).

Il existe de nombreux exemples de réussite du processus de co-digestion anaérobie pour le traitement des déchets organiques : La Co-digestion du lisier de bovins avec des fruits, des déchets de légumes et du fumier de poulet, etc.

F. Callaghan et al (100), ont mélangé un rapport carbone/azote (C/N) élevé et un faible rapport C/N de différents déchets organiques et une amélioration de performances du digesteur a été remarqué. La Co-digestion de la pulpe de sisal et de déchets de poisson a montré une augmentation de 59–94% du rendement de production de CH₄ par rapport à la pâte de sisal et la mono- digestion des déchets de poisson (110).

De plus, *D. Bolzonella et al* (102), ont présenté une application à grande échelle du processus de co-digestion anaérobie de déchets de boues activées avec l'OFMSW dans une usine en Italie. Trois tonnes/jour d'OFMSW ont été co-digérées avec les boues activées, augmentant de 50% la production de biogaz. En effet, la co-digestion représente une solution pour les problèmes rencontrés lors de la mono -digestion de substrats, notamment le faible pouvoir tampon et le faible apport en matière organique.

V.Kumar et al (105), ont montré l'effet de la co-digestion de la fraction organique des déchets solides municipaux sur l'augmentation du rendement en méthane. Toutefois, le rapport de mélange des substrats affecte considérablement l'efficacité du processus : L'équilibre des nutriments, l'humidité, la capacité tampon du milieu, et la réduction des effets inhibiteurs.

3. L'effet de co-digestion anaérobie sur la qualité de digestat

Le digestat est défini comme étant un résidu solide ou liquide provenant d'un processus de digestion anaérobie de matières organiques (fumier, déchets agro-industriels, boues d'épuration etc.), il est composé de la matière organique partiellement dégradé, une biomasse anaérobie et de la matière inorganique (111) (112). La composition du digestat dépend étroitement à la matière première utilisée. Les paramètres d'opération exercent ainsi une influence déterminante sur les caractéristiques des digestats (113).

En effet, la teneur en N-NH₄⁺ varie en fonction du temps de rétention dans le digesteur et du pH (114) (115). La température associée au type de digestion (mésophile ou thermophile) et le

temps de séjour sont les deux facteurs qui déterminent l'efficacité du procédé à réduire les microorganismes pathogènes (116). La stabilité de digestat est liée à un temps de séjour minimal qui doit être respecté et qui favorise une digestion optimale de la matière organique (2). Les digestats non suffisamment stabilisés contiennent des niveaux variables d'acides gras volatils qui peuvent être toxiques pour les plantes (117). La digestion anaérobie thermophile permet d'inactiver davantage de pathogènes que la digestion anaérobie mésophile (118).

Une fois digéré, le digestat contient moins de matière sèche (MS) qu'initialement. Approximativement 50% de la matière sèche est convertie en méthane (CH_4) et en dioxyde de carbone (CO_2) provoquant ainsi une diminution de la quantité de carbone. Cependant, la teneur en azote du digestat est augmentée. En effet, dans la matière organique la plupart de l'azote est liée aux protéines, c'est pourquoi il n'est pas directement assimilable par les plantes. Pendant le processus de la méthanisation, une partie de cet azote organique lié est réduit par désamination en ammonium dissout. Par conséquent, la teneur en azote total est renforcée de 0,2% à 27% dans le digestat par rapport aux effluents bruts. Cette augmentation est liée au temps de séjour des matières dans le digesteur et de la diminution de matière sèche. Par conséquent l'azote est mieux absorbé (et plus rapidement) par les plantes. Il est conseillé de compléter l'épandage du digestat par une fumure phosphatée pour éviter tout déficit en cet élément dans le sol.

D'un point de vue agricole, les paramètres tels que le pH, la salinité, les éléments nutritifs et les métaux lourds sont les propriétés chimiques les plus importantes à mettre en considération.

Les teneurs en N, P, K des substrats ont un impact direct sur la composition du digestat, sa valorisation agronomique et les plans d'épandage associés. Les substrats les plus concentrés en azote sont les substrats protéinés. Les substrats les plus concentrés en phosphore sont les boues biologiques. L'ajout de co-substrats aura éventuellement tendance à déplacer l'équilibre en nutriment du digestat vers un produit plus riche en azote (ajout de co-substrats protéinés) et en phosphore (ajout de boues biologiques). La co-digestion anaérobie intervient positivement à l'amélioration de la qualité du digestat (119) (53).

La co-digestion rend d'autant plus pertinente, les caractéristiques des intrants en raison de la diversité des caractéristiques propre à chaque intrant, par exemple les digestats qui proviennent de certains résidus agroalimentaires contiennent moins d'éléments nutritifs (sauf l'azote) et de matière sèche que les effluents d'élevage (53).

Le fumier de volaille (PM) peut contenir de l'ammoniac et de l'azote ammoniacal pouvant inhiber le processus de digestion anaérobie. Dans une étude sur la performance de la co-digestion anaérobie semi-continue du fumier de volaille avec les déchets de fruits et légumes; *Bres et al* (120), ont présenté l'effet de la co-digestion sur l'amélioration de la qualité de digestat ainsi les résultats ont montré que les rendements en biogaz et en méthane provenant du mélange étaient de 31% et 32% respectivement plus élevés que les substrats seuls.

La co-digestion du fumier avec les déchets de fruits et légumes a conduit donc à des rendements plus élevés en méthane et en biogaz, la concentration d'ammoniac libre est inférieure et une meilleure qualité de digestat par rapport à la mono-digestion de ce fumier.

La durabilité des systèmes de production de biogaz dépend en grande partie de l'élimination appropriée des digestats produits. Les digestats ont un potentiel fertilisant élevé, associé principalement à leur teneur en $\text{NH}_4^+\text{-N}$; cependant, leur recyclage en agriculture peut être limité par leurs teneurs en Cu et Zn, leur salinité, leur biodégradabilité et leurs caractéristiques d'hygiène, auxquelles il convient de remédier pour obtenir le maximum d'avantages.

J.Albuquerque et al (112), ont évalué les principales caractéristiques agrochimiques de 12 digestats issus de la co-digestion anaérobie de résidus agricoles et agro-industriels et comparées aux normes de qualité pour évaluer leur utilisation potentielle en tant qu'engrais (6 de fumiers de porcs (FP) et 6 de fumier de bovins (FB)). Les digestats issus de la co-digestion de FP ont des valeurs plus élevées de conductivité avec des concentrations plus élevée de Cl, Na et Ca, que les digestats issus de la co-digestion de FB. Il convient de noter que des doses élevées ou l'utilisation continue des digestats avec une salinité élevée peut conduire à une accumulation excessive de sel dans le sol, ce qui pourrait inhiber la croissance des plantes.

V. Etat d'art de la co-digestion anaérobie des déchets alimentaires et agricoles

1. L'utilisation des déchets alimentaires dans la co-digestion anaérobie

L'amélioration de la production de méthane en co-digestion est surtout liée à l'ajout de matière organique, qui augmente donc la charge organique. Néanmoins au-delà d'un certain seuil, la surcharge organique peut conduire à l'inhibition du procédé (121) (122). Les co-substrats communément utilisés en co-digestion sont caractérisés par une forte teneur en carbone facilement biodégradable, ce qui leur confère un fort rapport C/N, un faible pouvoir

tampon et une forte production d'AGV selon le niveau de biodégradabilité. Ces paramètres s'accordent bien avec les déchets alimentaires.

Même avec ces caractéristiques de déchets alimentaires favorables pour la digestion, il existe un certain nombre de contraintes techniques associées à la méthanisation des déchets alimentaires. Ce substrat hautement calorique est facilement dégradé par les bactéries fermentatives, qui produisent de grandes quantités d'acides organiques, qui abaissent le pH dans le réacteur inhibant le système méthanogène et limitant la production de quantités importantes de CH₄(123) (124) (125).

H.Kim et al (126), ont rapporté que le traitement anaérobie des déchets alimentaires n'était pas toujours efficace en raison de l'accumulation d'AGV. Cependant, si ce type de déchets est utilisé par exemple en co-digestion avec les boues d'épuration, les déchets alimentaires améliorent l'équilibre en éléments nutritifs et la biodégradabilité.

Donc afin d'éviter un échec probable de la digestion des déchets alimentaires, la meilleure approche consiste à être digéré avec d'autres déchets ayant une capacité tampon suffisante.

La co-digestion des déchets alimentaire à un double avantage :

- Améliorer la stabilité du processus de la mono-digestion anaérobie de déchets alimentaires
- Optimiser le potentiel méthanogène et l'équilibre de nutriments pour un déchet à un faible rendement en méthane CH₄.

Plusieurs études scientifiques décrivent les déchets alimentaires comme un bon co-substrat.

Le test du potentiel de méthane CH₄ (BMP) a été utilisé par *N.HEO et al* (81), pour évaluer la biodégradabilité d'un produit de nourriture coréenne traditionnelle et boues activées. Les résultats ont montré que la biodégradabilité du mélange a augmenté de 36,6 à 82,6% avec l'augmentation de la proportion de déchets alimentaires dans le mélange de 10 à 90%, respectivement.

Dans une autre étude traitée par *C.Zhang et al* (12), la digestion anaérobie de fumier s'est avérée instable lorsque le fumier est utilisé comme mono-substrat en raison du faible rapport C/N (127-128), il était donc important d'examiner une alternative pour assurer une stabilité de processus, la co-digestion des déchets de fumier et les déchets alimentaires a été étudié. Pour le test en mode batch la co-digestion, avec un rapport de déchets alimentaires sur fumier de 2, la production totale de méthane a été augmenté de 41,1% et le rendement en méthane corres-

pendant était de 388 mL/g SV. Dans le semi-continu la production totale de méthane lors de la co-digestion, a augmenté de 55,2%, ce qui correspond au rendement en méthane de 317 mL/g SV.

Dans le même contexte, *D. Brown et al* (129), ont étudié la co-digestion des résidus de jardin avec les déchets alimentaires, l'étude a été réalisée à des rapports Substrat/Inoculum de 1, 2 et 3. Pour chaque rapport S/I, des pourcentages de déchets alimentaires de 0%, 10% et 20%, sur la base des solides volatils secs, ont été évalués. Cette étude a montré que la co-digestion des déchets alimentaires avec les résidus de jardin à des rapports spécifiques peuvent améliorer les caractéristiques de fonctionnement du digesteur par rapport à la mono-digestion des résidus de jardin. Une autre étude qui traite la co-digestion des eaux brunes et les déchets alimentaires, *R. Rajagopal et al* (130), ont montré une amélioration du rendement en méthane (0,54 à 0,59 L CH₄/g SV ajouté) et des meilleurs résultats en termes d'élimination de la matière organique en co-digestion par rapport à la mono-digestion des eaux brunes et les déchets alimentaires.

Le tableau 9 résume quelques exemples de co-digestion de déchets alimentaires avec autres déchets organiques.

Tableau 9: Exemples de co-digestion de déchets alimentaires (FW) avec autres déchets organiques dans la littérature

Déchets	Effet de co-digestion	Références
FW+boues de station d'épuration	Assure un taux de charge organique élevé Améliore le rendement en méthane et la stabilité du système	(126)
FW+ eaux brunes	Améliore le rendement en méthane	(130)
FW+ fumier	Améliore le rendement en méthane et la stabilité du système	(12)(131)
FW+résidus de jardin	Améliore le rendement en méthane Améliore la réduction en SV	(132)

2. L'utilisation des déchets de chou et chou-fleur dans la co-digestion anaérobie

Les déchets de chou et chou-fleur sont caractérisés, principalement par une forte composition en azote qui se traduit par un faible rapport carbone/azote (38) (39) (133). Cette caractéristique, rend leur dégradation plus difficile, ce qui conduit à une instabilité de digesteur, accu-

mulation de l'azote, une faible production de méthane et une faible biodégradabilité. Au regard du besoin d'améliorer la stabilité de la digestion anaérobie des déchets agricoles de chou et chou-fleur et de maintenir un équilibre du rapport carbone/azote, plusieurs auteurs voient la nécessité d'utiliser ces déchets en co-digestion anaérobie. Il existe quelques exemples dans la littérature sur la valorisation des déchets de chou et chou-fleur, par l'ajouter de co-substrat facilement biodégradable, qui pourrait améliorer la production de méthane et équilibrer le rapport des nutriments.

H. Mu et al (41), ont étudié la co-digestion anaérobie des déchets de chou (CW) avec les déchets de pommes de terre (PW) (1 :1 en SV) en mode batch et semi continu. La co-digestion en mode batch produit un rendement en méthane de 295 mL/g SV et en mode semi continu la co-digestion a enregistré un rendement en méthane maximal de 360 mL/g SV, élevé respectivement par 18,4% et 24,1% par rapport à la mono-digestion de PW et CW.

V.S Patil.et al (43), ont étudié la co-digestion des déchets de chou et chou-fleur avec autres déchets végétaux. Le but de l'étude était de déterminer l'effet de co-digestion sur l'amélioration du rendement en biogaz et l'élimination des solides volatils. Le potentiel de méthanisation des déchets végétaux individuels et mélangés ont été effectué à l'échelle du laboratoire dans un réacteur de volume d'un litre pendant 20 jours à température ambiante (30 à 35 °C). Les déchets de pomme de terre ont produit le rendement le plus élevé en biogaz (0,697 L/g SV ajouté) avec une réduction de SV de 87,8%. Les déchets de tomate produisent un rendement en biogaz de 0,674 L/g SV ajouté et présentait une réduction de SV de 90,1%. Les déchets de chou-fleur produisent un rendement en biogaz de 0,563 L/g SV et présentait une réduction en SV de 69,4%. Le biogaz produit par les déchets de chou était de 0,536 L/g SV ajouté et présentait une réduction de 77,1% de SV.

Les déchets d'oignons produisent un rendement en biogaz de 0,483 L/g SV ajouté et présentait une réduction de 73,7% de SV. Le mixte de déchets végétaux produit un biogaz de 0,654 L/g SV ajoutée et présentait une réduction de 76,3% de SV. Il ressort des résultats obtenus que les déchets végétaux utilisés en co-digestion et contenant une forte humidité et une quantité élevée de nutriments ont un effet positif sur l'amélioration de la valorisation de chou et chou-fleur en termes de potentiel méthanogène et de réduction de SV.

VI. Rapport Carbone/Azote (C/N)

1. Introduction

La composition de la matière organique ajoutée à un système de digestion joue un rôle important dans le taux de croissance des bactéries anaérobies et la production de biogaz. Le carbone représente la principale source d'énergie pour les microorganismes tandis que l'azote présent dans la matière première présente deux avantages, il constitue un élément essentiel pour la synthèse des acides aminés et des protéines ; et il est converti en ammoniac qui, en tant que base forte, neutralise les acides volatils produits par les bactéries fermentatives et contribue ainsi à maintenir les conditions de pH neutre indispensables à la croissance cellulaire. Une surabondance d'azote dans le substrat peut entraîner une formation excessive d'ammoniac, entraînant des effets toxiques. Il est donc important que la quantité d'azote appropriée soit présente dans la matière première afin d'éviter toute limitation en éléments nutritifs (trop peu d'azote) ou toute toxicité de l'ammoniac (trop d'azote). Les bactéries ont besoin d'un rapport carbone / azote adapté à leurs processus métaboliques (134).

2. L'importance de l'équilibre du rapport C/N lors de la co-digestion

Le choix du rapport carbone/azote (C/N) de la matière première s'est révélé être un paramètre utile pour fournir des niveaux optimaux en azote. Le rapport C/N dans la co-digestion anaérobie est choisi en fonction des caractéristiques de la matière première et des paramètres opérationnels de la digestion, et ses valeurs peuvent varier considérablement de 10 à plus de 90, et aboutissent toujours à une digestion efficace.

Le maintien de ce rapport à une valeur optimale est nécessaire pour ne pas provoquer l'accumulation du carbone ou de l'azote qui pourrait conduire à une inhibition de la digestion (135). Un rapport C/N trop faible augmente le risque d'inhibition à l'ammoniac et limite l'utilisation du carbone par les méthanogènes, tandis qu'un rapport trop élevé affecte le maintien de la biomasse cellulaire et diminue la production de biogaz. Généralement, le rapport C/N considéré comme optimal pour la digestion anaérobie est compris entre 20 et 35 (136).

Cependant, il a été montré que la gamme optimale peut être étendue, et varier entre 10 et plus que 90 selon la technologie du réacteur et la nature des substrats (137).

La co-digestion vise principalement à améliorer le rapport C/N, mais également dans plusieurs autres paramètres du mélange de co-substrats comme les macro/micronutriments, le pH, les composés inhibiteurs/toxiques, la matière organique et sèche. La formulation des mé-

langes de substrats en co-digestion doit permettre la dilution des inconvénients constitutifs des substrats et de cumuler leurs points forts afin de constituer une synergie méthanogène (138).

L'ammoniaque provient de la décomposition de matières organiques riches en azote telles que les protéines ou l'urée. Sa concentration va donc dépendre, de leurs concentrations mais également de conditions opératoires, tels que le TRH ou la température (139). L'azote total est présent dans un digesteur, sous formes d'azote organique, de nitrate, de nitrite, d'ion ammonium (NH_4^+) et d'ammoniac libre (NH_3). L'équilibre entre NH_4^+ et NH_3 va être en fonction des valeurs de pH présentes dans le réacteur. Si les deux formes de l'ammoniaque sont inhibitrices de la méthanisation c'est toutefois à pH basique, sous la forme NH_3 , que le composé sera le plus toxique (140). L'ammoniac libre est en effet particulièrement toxique à cause de sa capacité à pénétrer facilement la membrane cellulaire et une fois à l'intérieur des cellules, causer des déséquilibres. Ainsi, il a été montré qu'une concentration en NH_3 dans le milieu, de 150-200 mg/L suffisait pour être toxique pour les micro-organismes méthanogènes. Pour obtenir les mêmes effets, une concentration de 3000 à 5000 mg/L est nécessaire pour l'ion ammonium (140) (141). Comme précisé dans le tableau 10, l'inhibition causée par de trop fortes concentrations en azote est généralement basée sur des effets de seuils. Une fois un certain seuil passé, la méthanisation est alors stoppée due à l'inhibition des archées méthanogènes et plus particulièrement des acétoclastiques, davantage sensibles à la présence de l'ammoniaque que les autres micro-organismes du consortium (139) (142).

Tableau 10: Inhibition de méthanisation par de fortes concentrations en azote

Facteur Influençant	Substrat utilisé	Optimisation	Inhibition	Références
Ammoniaque	Eau usée synthétiques		Inhibition partielle de la production de méthane pour des concentrations de 1,5 à 5,5 g/L d'azote ammoniacal total	(143)
	Fraction organique des déchets ménagers	Augmentation de la production de biogaz pour des concentrations entre 600-800 mg/L d'azote ammoniacal total	Inhibition de la méthanisation par une concentration de 2500 mg/L d'azote ammoniacal total	(144)
	Déchets de tannerie		Défaillance de méthanisation pour des concentrations de 1,50 et 2,42 g/L d'azote ammoniacal total	(145)

3. L'optimisation de l'activité méthanogène par l'équilibre du rapport C/N lors de la co-digestion anaérobie

Lors de la digestion anaérobie, la population microbienne utilise environ 25 à 30 fois le carbone plus rapide que l'azote. Les déchets riches en carbone facilement biodégradable, peuvent être mélangé avec des déchets à faible teneur en azote ou vice versa pour atteindre le rapport carbone / azote souhaité (C/N). Un substrat avec un faible rapport C/N peut probablement entraîner la production de quantité importante d'azote ammoniacal total (TAN) et d'acides gras volatils. L'augmentation des concentrations d'acides gras volatils et de TAN pourrait entraver l'activité méthanogène. Une accumulation progressive de ces paramètres pourraient conduire à une défaillance totale du système anaérobie processus de digestion.

L'effet de la co-digestion de la fraction organique, est d'améliorer le rapport C/N du mélange au-dessus de celle de la mono-digestion, ce qui aboutit aussi à l'amélioration de la production de biogaz. Il existe des études dans la littérature sur l'effet de l'équilibre du rapport C/N, par l'ajout de co-substrat facilement biodégradable, sur l'activité méthanogène.

Dans une étude qui a examiné les effets de la température et du rapport carbone/azote (C/N) sur les performances de la co-digestion anaérobie du fumier laitier (DM), du fumier de volaille (CM) et de la paille de riz (RS). X. Wang *et al* (121), ont montré que l'augmentation de la température améliorait le potentiel de méthane. Une inhibition significative de l'ammoniac a été observée avec un rapport C/N de 15 à 35 °C et un rapport C/N de 20 à 55 °C. L'augmentation des rapports C/N a permis de réduire les effets négatifs de l'ammoniac et des potentiels maximaux en méthane ont été atteints avec des rapports C/N de 25 et 30 à 35 °C et 55 °C, respectivement. Lorsque la température augmentait, il était nécessaire d'augmenter le rapport C/N de l'alimentation afin de réduire le risque d'inhibition de l'ammoniac (146). Ces résultats montrent l'effet interactif entre la température et le rapport C/N sur les performances de digestion. L'ajustement des proportions de substrats mélangés lors de la co-digestion anaérobie pour obtenir les caractéristiques appropriées de l'alimentation, telles que le rapport C/N, le pH et les éléments nutritifs, est un moyen efficace d'atteindre les performances de digestion souhaitées.

Dans une seconde étude menée sur l'effet du rapport C/N lors de la co-digestion des déchets alimentaires et des déchets de viande sur la production du méthane, I.Tanimu *et al* (147), ont mélangé les déchets alimentaires avec un rapport carbone/azote (C/N) de 17 avec des déchets

de viande, de fruits et de légumes afin d'augmenter légèrement le rapport C/N à 26 et 30. Les résultats ont montré que le rendement en méthane obtenu lors de la co-digestion a augmenté de 0,352 L/g SV, 0,447 L/g SV et enfin à un rendement maximal de 0,679 L/g SV avec un rapport C/N de 17, 26 et 30 respectivement. Une efficacité maximale des déchets alimentaires de 85% a été obtenue pour un rapport C/N =30. L'augmentation du rapport C/N par la co-digestion a abouti à un pH plus stable et une meilleure activité méthanogène.

Dans le même contexte *P.Sosnowski et al* (148), ont présenté les résultats d'une co-digestion des boues d'épuration (75%) et de la fraction organique des déchets solides municipaux (25%) dans des conditions thermophiles et mésophiles. La teneur en azote est plus élevée dans les boues que dans les déchets municipaux. La co-digestion a permis de faire un équilibre du rapport C/N du mélange, ce qui est bénéfique pour le rendement en méthane. La concentration de méthane dans le biogaz était supérieure à 60%.

Dans une autre étude traitée par *A. Mshandete et al* (110), un équilibre du rapport C/N par la co-digestion de la pulpe de sisal et de déchets de poisson a montré une augmentation de 59–94% du rendement de production de CH₄ par rapport à la pâte de sisal et la mono-digestion des déchets de poisson.

X.Dai et al (149), ont proposé une stratégie appropriée pour améliorer simultanément la production de méthane et la teneur en méthane du biogaz, lors de la co-digestion des déchets d'herbes et des boues activées, par l'ajustement du pH initial et du rapport C/N. Les résultats expérimentaux ont indiqué que la production maximale de méthane était de 310 mL/g SV ajouté dans les conditions optimales après une digestion anaérobie de 30 jours, soit environ 1,5 et 3,8 fois plus que de la mono-digestion des deux substrats. Aussi, la teneur en méthane du biogaz était d'environ 74 %, ce qui était beaucoup plus élevée que celle de la digestion anaérobie de la boue activée (64 %) ou de l'autre substrat (54 %).

Dans une autre étude *L.Wei et al* (150), ont présenté les résultats d'une co-digestion de la paille de maïs (MS), du fumier de vache (CM) et des boues d'épuration (SS), Parmi les trois substrats testés, le CM/MS présentait une meilleure digestion que les CM/SS et SS/MS en termes de toutes les mesures, y compris le biogaz total quotidien et la production moyenne de biogaz était de 613,8 mL/g SV pour la co-digestion de CM/MS à une concentration de 15 g SV/L en utilisant un rapport de mélange 1:1 (rapport C/N de 28,3). La co-digestion des SS/CM/MS a donné de meilleurs résultats que la digestion individuelle des composants en

raison de l'équilibre des rapports C/N. Une production maximale de méthane a été enregistrée de 8047,31mL (rapport C/N de 12,7).

Le tableau 11 présente l'importance d'un choix adéquat du rapport C/N sur la performance de digestion anaérobie.

Tableau 11: L'influence du choix adéquat du rapport C/N sur la performance de la digestion anaérobie

Facteur influençant	Substrat utilisé	Optimisation	Inhibition	Références
Rapport C/N	Boue	Ratio optimal compris entre 20 et 30		(151)
	Fraction organique des déchets ménagers	-30% d'ammoniaque total dans le digesteur avec un rapport de 32 comparé à un rapport de 27 Une meilleure production de méthane à un rapport de 27, que pour celui de 32		(152)
	Déchets de fruits et légumes + déchet d'industrie	Rapport optimal compris entre 22 et 25	Inhibition partielle pour un rapport C/N trop élevé -8.1% de la production de biogaz pour un rapport de 34,2 comparé à celui de 27,6	(153)
	Boue mixte + Déchet alimentaire d'industrie	Meilleure production de méthane atteint avec un rapport de 15 93% de réduction de la MS obtenue avec un rapport de 20		(154)
	Fumier de buffle	Les échantillons testés montrent une productivité élevée du bio-méthane dans un intervalle C/N plus large, de 9 à 50		(155)

On peut déduire des différentes études que les avantages de l'équilibre du rapport C/N par co-digestion comprennent : un rendement plus élevé en biogaz et la réduction de l'accumulation des concentrations élevées et toxiques d'ammoniac.

VII. Modèles cinétiques de la prédiction du méthane lors de la digestion anaérobie

1. Modèle cinétique : premier ordre

Un digesteur anaérobie peut être considéré comme un bioréacteur où les nutriments (S), exprimé en DCO ou SV, réagissent avec une concentration connue d'une population microbienne (X) (156); le taux d'élimination des nutriments est :

L'équation de base est :

$$\frac{dS}{dt} = -KSX \quad (\text{Eq : 1})$$

Où K est la constante de premier ordre du taux d'utilisation de substrat (temps^{-1}) et S (mg/L) représente la concentration du substrat biodégradable. L'intégration de l'équation (1) donne :

$$\frac{S}{S_0} = \exp(-KXt) \quad (\text{Eq : 2})$$

Où S_0 (mg/L) représente la concentration initiale en substrat. La concentration du substrat peut être mise en corrélation avec la production de méthane (G), comme indiqué ci-dessous.

Il a été proposé pour des substrats complexes non biodégradables et pour ceux qui présentent des propriétés antimicrobiennes, la constante cinétique k peut être considéré comme (157) :

$$K = \frac{A}{S_0} \quad (\text{Eq : 3})$$

Où A est une constante cinétique

$$\frac{S}{S_0} = \exp\left(-\frac{AXt}{S_0}\right) \quad (\text{Eq : 4})$$

Le coefficient de rendement du produit formé (méthane) est défini par :

$$Y_p = \frac{dG}{dS} \quad (\text{Eq : 5})$$

L'intégration de cette équation lorsque $G = 0$ pour les rendements $S = S_0$, donne :

$$G = Y_p \times (S_0 - S) \quad (\text{Eq : 6})$$

Où G est le volume du méthane cumulé à un moment donné.

En résolvant l'équation (6) et en remplaçant par G dans (4), on obtient :

$$G = G_m \left[1 - \exp\left(-\frac{AXt}{S_0}\right) \right] \quad (\text{Eq : 7})$$

Où $G_m = Y_p \cdot S_0$ est la production maximale de méthane.

Partant de l'équations (2) et (3), l'équation intégrée pour le modèle de premier ordre qui donne une relation analytique entre le volume de méthane produit et le temps de digestion a été obtenu et utilisé pour quantifier le degré d'inhibition de processus est la suivante :

$$G = G_m[1 - \exp(-KXt)] \quad (\text{Eq : 8})$$

Où K est la constante de vitesse spécifique de production de méthane (NmL/g SV.h).

Les études cinétiques du processus de digestion anaérobie sont utiles pour prédire la performance des digesteurs et sont également utiles pour la compréhension des mécanismes inhibiteurs de la biodégradation.

Afin de caractériser cinétiquement chaque série d'expériences de digestion ou co-digestion anaérobie, et ainsi de faciliter la comparaison entre les différentes charges ajoutées, le modèle cinétique du premier ordre de la production de méthane, a été utilisé pour ajuster les données expérimentales.

S. Belhadj et al (69), ont utilisé le modèle du premier ordre pour présenter la cinétique de production de méthane de la co-digestion des déchets de boues de station d'épuration et les déchets de tomates, les paramètres cinétiques n'ont montré aussi aucun signe d'instabilité ce qui montre que ce processus de co-digestion anaérobie est une option fiable pour la gestion des déchets étudiés.

Dans le même contexte *Y. Joute et al* (158), ont utilisé le modèle du premier ordre pour présenter la cinétique de production de méthane de la co-digestion du fumier de bovin et des déchets de bananes. Les paramètres cinétiques n'ont montré aucun signe d'inhibition ce qui montre que ce processus de co-digestion anaérobie est une option fiable pour la valorisation des déchets étudiés.

Lors de ces études, lorsque les courbes présentaient une allure exponentielle, des régressions exponentielles ont permis le calcul de deux paramètres, l'un cinétique k , la constante de vitesse et l'autre stœchiométrique, le potentiel maximal de méthane atteint.

2. Modèle sigmoïdal de la production du méthane

Un certain nombre de modèles sigmoïdaux sont trouvés dans la littérature, tels que les modèles de Gompertz, Richards, Stannard et le modèle logistique. La plupart des équations décrivant les courbes de croissance sigmoïdales contiennent des paramètres mathématiques (a ,

b, c...) plutôt que des paramètres de signification biologique (A , μ_m). Cela rend difficile l'estimation des valeurs de départ si elles n'ont pas de signification biologique.

Zwietering et al (159), ont modifié certaines de ces équations de manière à ce qu'elles contiennent des paramètres pertinents du point de vue microbiologique.

L'équation de logistique modifiée a été utilisée afin d'analyser les productions cumulées de méthane obtenues pour chaque expérimentation, et particulièrement celles présentant des phases de latence (courbe en forme de S). Elle a été développée initialement dans le but de décrire des courbes de croissance bactérienne et a été modifiée notamment afin de décrire la production cumulée de méthane.

Modèle d'équation logistique

$$y(x) = \frac{a}{[1 + \exp(B - C \cdot x)]} \quad (\text{Eq : 9})$$

Modèle d'équation de logistique modifiée

$$y(x) = \frac{A}{1 + \exp\left[\left(4 \frac{\mu_m}{A} (\lambda - X) + 2\right)\right]} \quad (\text{Eq : 10})$$

Avec :

y : Production cumulée de méthane (mL CH₄),

A : Maximale production de méthane (mL CH₄) (G_m)

μ : Vitesse maximale de production de méthane (mL CH₄.j⁻¹)

λ : Temps de latence (j)

Dans la bibliographie, plusieurs chercheurs ont utilisé des modèles sigmoïdaux pour présenter la partie cinétique de leurs études.

X. Ji et al (160), ont utilisé les modèles logistiques et Gompertz et autres modèles pour étudier la cinétique de la digestion anaérobie de différents déchets végétaux dans le Yunnan (La chine). Les deux modèles montrent une bonne adéquation avec les données expérimentales avec R^2 toujours supérieur à 0,993. Une différence significative entre les modèles était observée pour la valeur de taux de production maximale de méthane. Parmi les modèles, l'équation

de Gompertz modifiée a montré une meilleure cohérence avec les données expérimentales que le modèle logistique.

A. *Ware et al* (161), ont traité l'évaluation cinétique du potentiel en méthane à partir de la digestion anaérobie des déchets des abattoirs en utilisant des équations modifiées de la courbe de croissance bactérienne sigmoïdale (Richards, logistique, Gompertz) afin d'étudier leur aptitude à décrire la dégradation associée à la complexité de substrats, principalement composés de matières grasses. Le Gompertz à trois paramètres et les modèles logistiques étaient limités pour décrire la dégradation de substrats plus complexes avec des teneurs élevées en graisse. Lorsqu'il s'agit de substrats plus complexes le quatrième paramètre fourni dans le modèle de richards permet un meilleur ajustement des courbes expérimentales.

M.A. *Martín et al* (162), ont traité l'évaluation cinétique de production de méthane à partir de la digestion anaérobie des épluchures d'orange prétraitées en utilisant trois modèles sigmoïdaux (logistique, Gompertz, sigmoïdal), les trois modèles se sont bien adaptés au méthane cumulé (R^2 était de 0,9691 ; 0,9492 et 0,9511 respectivement). Cependant, le modèle logistique a montré l'ajustement optimal aux données expérimentales, même dans des conditions critiques. Plus précisément, le modèle logistique prédit le taux maximal de production de méthane dans les charges entre 2,5 et 5,0 g DCO/L. Par conséquent, ce modèle pourrait être très utile pour prédire le taux maximum de production de méthane et la charge maximale qui pourrait être ajoutée sans inhibition de la digestion anaérobie à l'échelle réelle.

MATERIELS ET METHODES

I. Description du Digesteur CSTR utilisé

Le dispositif expérimental utilisé pour les expériences de digestion et co-digestion est constitué des éléments suivants :

- Digesteur anaérobie ;
- Système de chauffage des digesteurs ;
- Système d'agitation ;
- Système d'absorption de dioxyde de carbone (CO_2) ;
- Système de mesure du méthane.

Le digesteur utilisé à l'échelle du laboratoire est un digesteur agité infiniment mélangé de type CSTR (Continuos Stirred-Tank Reactor) en pyrex cylindrique de volume 1L avec 0,5 L de vide.

L'alimentation de digesteur se fait à travers 3 orifices :

- Le premier pour l'alimentation du digesteur par le substrat liquide ;
- Le deuxième pour l'alimentation du digesteur par le substrat solide ;
- Le troisième pour retirer l'échantillon afin de rétablir les analyses nécessaires pour le suivi du processus ;

Le digesteur est muni aussi d'un quatrième orifice pour l'injection du gaz inerte (azote) afin de maintenir les conditions anaérobies (permet l'échappement et l'évacuation de l'oxygène du digesteur). Le contenu du réacteur est agité à l'aide d'une lame d'agitation pour permettre l'homogénéisation du substrat ajouté, et maintenir la biomasse en suspension à l'intérieur, afin d'éviter toute sorte de décantation de la matière organique durant le processus de la digestion anaérobie. Un thermostat chauffe l'eau distillée à 37 °C qui circule dans une jacket thermostatique pour maintenir la température du digesteur à 37 °C (température mésophile). Le volume de méthane produit au cours du processus a été mesuré en utilisant un réservoir de Boyle à Mariotte connecté au réacteur.

Pour supprimer les émissions de CO_2 produites au cours du processus, un barboteur hermétiquement fermé contenant une solution d'hydroxyde de sodium NaOH normalité 6 (6N) a été raccordé entre le réacteur et le gazomètre. Le volume du méthane déplacé est égal au volume de l'eau mesurée depuis le réservoir. La figure 2 présente un schéma global du digesteur CSTR utilisé au laboratoire pour les expériences de digestion et co-digestion anaérobie.

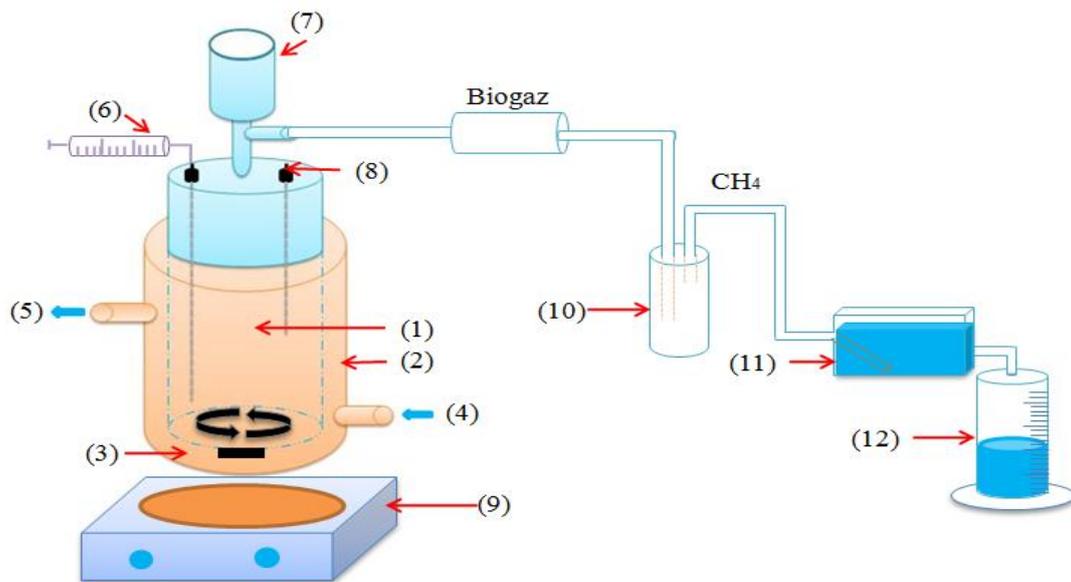


Figure 2: Schéma global du digesteur CSTR utilisé au laboratoire

Légende :

(1) Digesteur ;(2) Jacket thermostatique ;(3) Lame d'agitation ;(4) Entrée circuit d'eau;(5) Sortie circuit d'eau ; (6) Tube d'alimentation de substrat liquide ;(7) Couvercle pour l'alimentation de substrat solide ;(8) Tube de prise d'échantillons ;(9) Agitateur ;(10) Barboteur contenant une solution de soude (NaOH) (11) Gazomètre ; (12) Eprouvette graduée.

La figure 3 présente une photo des digesteurs utilisés lors des expériences de digestion et co-digestion anaérobie.

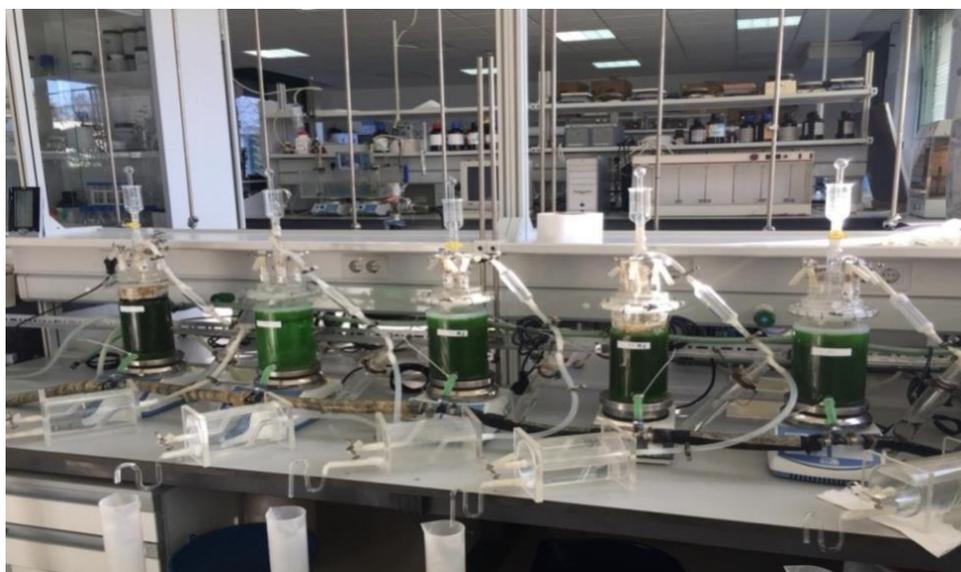


Figure 3: Photo des digesteurs utilisés lors des expériences au laboratoire

1. Système de chauffage de digesteur

Le chauffage du digesteur est assuré par un thermostat de modèle Frigiterm P. Selecta qui sert au contrôle de la température du liquide réchauffeur, dans le but d'éviter la surchauffe de ce dernier. Il est lié aux digesteurs par deux tuyaux qui assurent la recirculation de l'eau chaude.

Le chauffage de l'eau est assuré par une résistance interne. La température du digesteur est maintenue à des conditions mésophiles 37 °C, puisque c'est le mode de fonctionnement le plus courant, vu qu'il assure une vitesse constante et une très bonne stabilité de la digestion anaérobie (Figure 4).

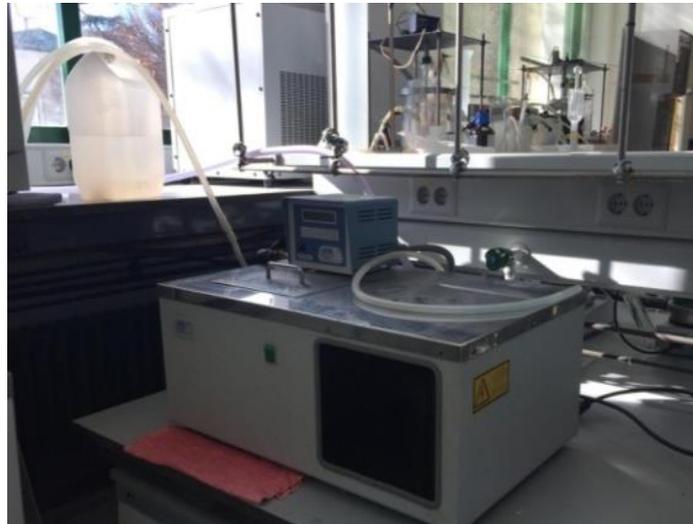


Figure 4: Système de chauffage de digesteur (thermostat)

2. Système d'agitation

L'agitateur utilisé modèle AGIMATIC-NP SELECTA est muni d'un sélecteur de vitesse permettant la suspension de la biomasse dans le milieu réactionnel. La vitesse d'agitation était maintenue faible à moyenne pour ne pas provoquer la rupture des agrégats bactériens et permettre le contact entre le substrat et les micro-organismes (Figure 5).

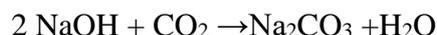


Figure 5: L'agitateur AGIMATIC-NP SELECTA utilisé

3. Méthode de séparation de biogaz

L'épuration du biogaz vise à augmenter les proportions de méthane pour améliorer les propriétés énergétiques du mélange gazeux. À l'échelle du laboratoire, la séparation du biogaz se

fait par le captage du CO₂ produit par digestion anaérobie. Pour ne laisser s'échapper que du méthane, un tube bien fermé contenant une solution de 50 mL d'une solution de soude NaOH (de normalité 6N), est connecté entre les deux éléments (digesteur et gazomètre). En effet l'hydroxyde de sodium NaOH est utilisé pour capter le CO₂ d'un gaz en mouvement selon la réaction suivante :



Le passage d'un courant de dioxyde de carbone (ou gaz carbonique) CO₂ dans une solution de soude NaOH s'accompagne par l'apparition de bulles qui vont en diminuant vers la surface (absorption du CO₂). Quand le CO₂ ne peut plus être absorbé (saturation) il se forme de l'hydrogencarbonate de sodium NaHCO₃ (qui est un sel), encore appelé bicarbonate, solide blanc que l'on peut recueillir par évaporation sous vide.



Le renouvellement de la solution de NaOH est effectué presque chaque 10 jours avant l'apparition des grains de bicarbonate.

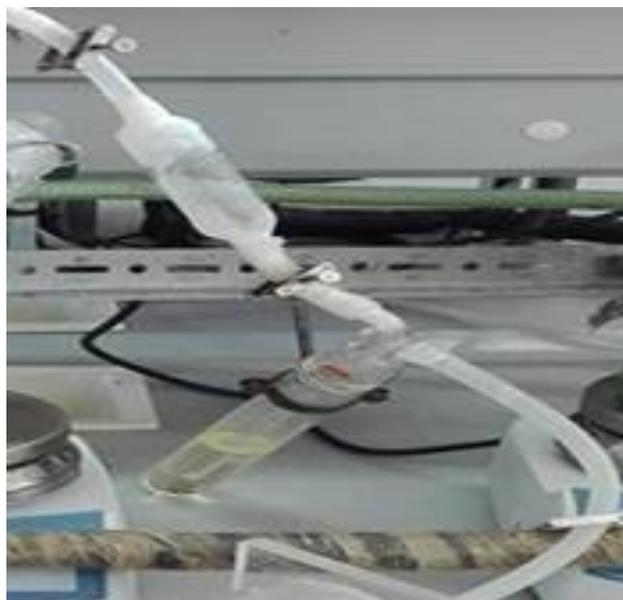


Figure 6: Système de séparation de biogaz.

4. Système de mesure de méthane

Le méthane est mesuré par déplacement d'eau à l'aide d'un gazomètre cylindrique de capacité d'un litre, et d'une éprouvette graduée de même volume. Le méthane déplace un volume d'eau qui est récupéré et mesuré dans l'éprouvette par (mL). Les résultats cumulés des volumes de méthane, sont normalisés en tenant compte de l'effet de la pression atmosphérique, de la tem-

pérature au moment des mesures, afin de les exprimer finalement dans des conditions normales (0 C° et 760 mm Hg). La température et la pression sont déterminées, respectivement par un thermomètre électronique et un baromètre. Les mesures prises sont insérées dans un tableau Excel dans lequel le volume du méthane est corrigé dans les conditions normales de température et de pression.



Figure 7: Système de mesure de méthane

II. Méthodes analytiques

1. Le pH

Le pH est mesuré à l'aide d'un pH mètre. Il est équipé d'une électrode en verre qui est immergée dans un volume approprié de l'échantillon, la lecture numérique donne la valeur du pH à deux décimales. Chaque jour, le pH mètre est étalonné en utilisant des solutions tampons de pH 4,01 ; 7,00 et 9,21.



Figure 8: Le pH mètre utilisé

2. L'alcalinité

L'alcalinité est mesurée manuellement, en ajoutant lentement une solution titrée d'acide sulfurique H_2SO_4 (de normalité 0,1) en présence d'un pH-mètre, à une quantité d'échantillon connue de 5 mL mise dans un bêcher, jusqu'à atteindre un pH égal à 4,5. Ce volume d'acide sulfurique ajouté à l'échantillon nous permet de déterminer l'alcalinité du substrat (exprimée en mg $CaCO_3/L$) selon la formule suivante :

$$Alc = \frac{V \times N \times 50 \times 1000}{V'} \quad (\text{Eq : 11})$$

Où :

- **Alc** : Alcalinité exprimée en mg $CaCO_3/L$
- **V** : Volume d'acide sulfurique ajouté en mL
- **N** : Normalité de l'acide sulfurique (0,1 N)
- **50** : Masse équivalente de $CaCO_3$
- **V'** : Volume d'échantillon prélevé en mL

3. Les solides totaux, minéraux et volatils

La détermination des différentes fractions de la matière est réalisée par pesage et séchage des échantillons. Pour déterminer la teneur en matière sèche totale (ST) ou en matière organique (SV), un volume quelconque de l'échantillon, est introduit dans un creuset en porcelaine, préalablement nettoyé, séché puis numéroté, de masse connue, dans une étuve à 105 °C pendant 24 heures. Durant ce séchage, les composés volatils comme les AGV sont volatilisés et donc ils ne sont pas pris en compte dans la mesure de la matière sèche totale. Le creuset est pesé après refroidissement. La différence de masses correspond donc à la matière sèche totale contenue dans l'échantillon. Le creuset est ensuite mis au four à une température de 550 °C pendant 2 heures. Après refroidissement, le creuset est de nouveau pesé et donc il ne reste que la matière minérale (SM). La masse de la matière organique (SV) est obtenue par différence entre la masse de matière sèche (ST) et la masse de matière minérale (SM). La matière organique est assimilée à la matière volatile à 550 °C

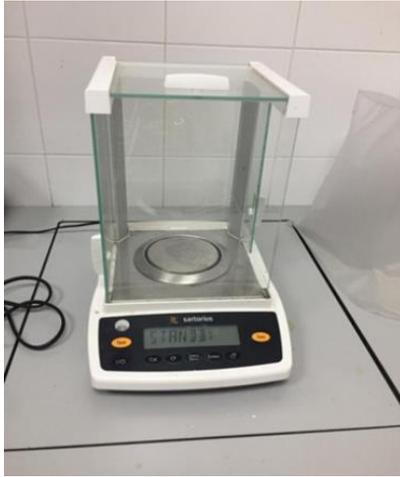


Figure 11: Système de pesage de creusets



Figure 10: Four pour chauffage à 105 °C



Figure 9: Four pour calcination à 550 °C

Les mesures des différents solides sont alors exprimées en g/L (effluent) ou en g/Kg (substrat solide) à l'aide des formules suivantes :

$$ST = \frac{M_{(105^{\circ}C)} - M_{(Creuset)}}{M_{(échantillon)}} \quad (\text{Eq : 12})$$

$$SM = \frac{M_{(550^{\circ}C)} - M_{(Creuset)}}{M_{(échantillon)}} \quad (\text{Eq : 13})$$

$$SV = ST - SM \quad (\text{Eq : 14})$$

Avec :

- **ST** : Solide total en (g/Kg)
- **M_(105 °C)** : Masse du creuset avec échantillon après séchage (g)
- **M_(Creuset)** : Masse du creuset vide (g)
- **M_(échantillon)** : Masse de l'échantillon (Kg)
- **SM** : Solide minéral en (g/Kg)
- **M_(550 °C)** : Masse du creuset avec échantillon après calcination (g)
- **SV** : Solide volatil en (g/Kg)

4. L'azote total kjeldahl (N-NTK)

Dans un tube de Kjeldahl on ajoute presque un gramme (1 g) d'échantillon, puis on ajoute 20 mL d'acide sulfurique concentré H₂SO₄ (96%) et 5 grammes de catalyseur Kjeldahl (Cu-Se). Ensuite on porte l'échantillon au bloc de digestion pendant trois heures (3h) à 350 °C. Après refroidissement, une distillation en présence de NaOH (35%) est réalisée. Le distillat est recueilli sur un volume (10 mL) d'acide sulfurique 0,1 N dans lequel quelques gouttes d'orange de méthyle ont été ajoutées. Après la distillation (250 mL) de distillat, un excès d'acide qui

n'est pas neutralisé dans la distillation est évalué par une solution de NaOH 0,1 N jusqu'à l'obtention de la couleur jaune.

$$N\text{-NTK}\left(\frac{\text{mg N}}{\text{g}}\right) = \frac{\{(V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times N_{\text{H}_2\text{SO}_4}) - (V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}})\}}{m} \times 14 \quad (\text{Eq : 15})$$

Où :

- **N-NTK** : Azote total kjeldahl en mg N/g d'échantillon
- **V_{H₂SO₄}** : Volume d'acide sulfurique ajouté à l'erlenmeyer dans la distillation en mL
- **N_{H₂SO₄}** : Normalité de l'acide sulfurique ajouté à la fiole dans la distillation
- **V_{NaOH}** : Volume de NaOH utilisé pour le titrage en mL
- **N_{NaOH}** : La normalité de NaOH utilisée dans l'évaluation
- **m** : Masse de l'échantillon en g



Figure 12: Bloc de digestion



Figure 13: Bloc de distillation

5. L'azote ammoniacal (N-NH₄⁺) :

Dans un tube on ajoute presque deux grammes (2g) d'échantillon et il est introduit au distillateur Kjeldahl. On ajoute immédiatement un volume de NaOH, afin d'éviter la perte du NH₃ qui commence à se libérer de l'échantillon. Cette détermination n'a pas besoin d'aucune digestion de l'échantillon liquide. Le distillat est recueilli sur un volume (10 mL) d'acide sulfurique de 0,1 N dans laquelle quelques gouttes d'orange de méthyle ont été ajoutées. L'excès d'acide qui n'a pas été neutralisé par l'ammoniac libéré, est évalué (titré) avec une solution de NaOH (0,1N) jusqu'à l'obtention de la couleur jaune.

$$N\text{-NH}_4^+\left(\frac{\text{mg N-NH}_4^+}{\text{g}}\right) = \frac{\{(V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times N_{\text{H}_2\text{SO}_4}) - (V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}})\}}{m} \times 14 \quad (\text{Eq : 16})$$

Où :

- $N-NH_4^+$: Azote ammoniacal en mg $N-NH_4^+$ /g d'échantillon
- $V_{H_2SO_4}$: Volume de l'acide sulfurique ajouté à la fiole dans la distillation en mL
- $N_{H_2SO_4}$: Normalité de l'acide sulfurique ajouté à la fiole dans la distillation
- V_{NaOH} : Volume de NaOH utilisé pour la titration en mL
- N_{NaOH} : La normalité de NaOH utilisée dans l'évaluation.
- m : Masse de l'échantillon en g

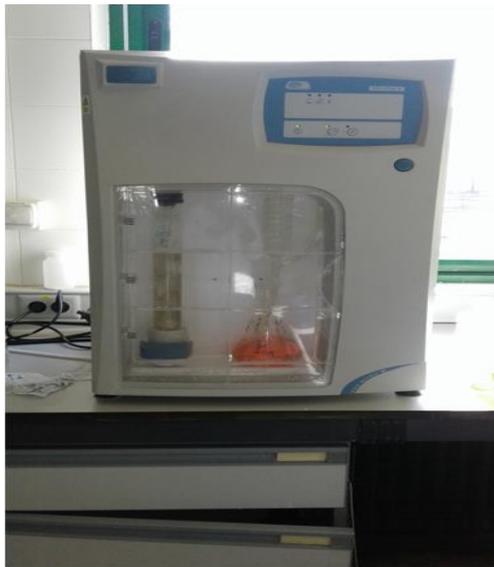


Figure 14: Distillation du substrat

6. Phosphore total soluble :

On pèse environ un gramme (1g) d'échantillon à analyser dans un tube de Kjeldahl, ensuite on ajoute 10 mL d'un réactif de digestion (Reactivo Combinado) qui comprend respectivement :

- 250 mL d'acide sulfurique concentré
- 250 mL d'acide nitrique concentré
- 50 gramme de nitrate de potassium

Le tube est inséré dans le bloc Kjeldahl. L'échantillon subit une oxydation sous l'effet de la température qui débute par 50 °C et atteint au maximum 200 °C pendant des intervalles du temps en minutes, le gradient de température en fonction du temps est le suivant :

- 10 minutes à 50 °C
- 30 minutes à 100 °C
- 30 minutes à 150 °C
- 75 minutes à 200 °C

Après la digestion, l'échantillon est transféré dans un bécher de 250 mL, le tube est rincé avec un peu d'eau distillée pour faire glisser les restes de l'échantillon. Le pH de l'échantillon est ajusté à une valeur comprise entre 6,8 et 7,2. Ensuite, filtré et transféré dans une fiole jaugée qui est complétée avec de l'eau distillée jusqu'à 100 mL. On prélève 50 mL échantillon et on y ajoute 8 mL d'un réactif secondaire combiné comprenant :

- 50 mL d'acide sulfurique dilué dans 100 mL de réactif secondaire combiné
- 5 mL d'une solution de tartrate d'antimoine et de potassium dans 100 mL de réactif secondaire combiné
- 15 mL de solution de molybdate d'ammonium dans 100 mL de réactif secondaire combiné
- 30 mL solution d'acide ascorbique dans 100 mL de réactif secondaire combiné

Par la suite tous les échantillons ont été analysés dans un spectrophotomètre à une longueur d'onde de 880 nm. La concentration est calculée en utilisant une courbe d'étalonnage.

$$U.A = 0,075 C + 0,0092 \quad (\text{Eq : 17})$$

Où :

- U.A. : Unité d'absorbance obtenue dans le spectrophotomètre à 880 nm
- C : Concentration de phosphore soluble en mg /L

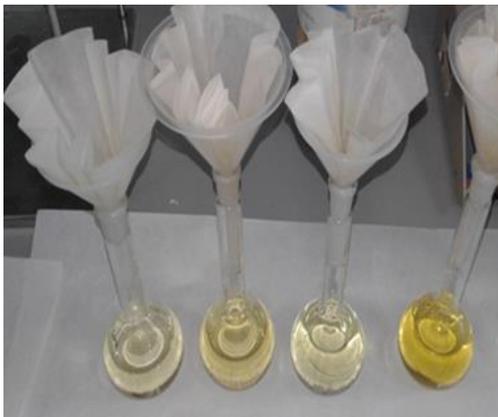


Figure 15: Les échantillons filtrés dans des fioles jaugées Figure 16: Le spectrophotomètre utilisé

7. La demande chimique en oxygène totale (T-DCO)

La méthode utilisée est celle de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ (0,5 N). Pour la DCO, une masse de 0,05 g ou 0,07 g d'échantillon est soumis à un chauffage à ébullition (160 °C) pendant deux heures (2h) en présence d'acide sulfurique (25 mL) et de dichromate de potassium

(40 mL). On verse les tubes dans des erlenmeyers et on les complète avec de l'eau distillée jusqu'à 250 mL. On prend autre fiole et on ajoute 80 mL d'eau distillée et 20 mL du mélange composé de l'échantillon et l'eau distillée. On ajoute quelques gouttes de l'indicateur de couleur Ferroina. On normalise les solutions finales avec du FAS (Sulfate d'ammonium ferreux) jusqu'à avoir une couleur rouge et on note le volume du FAS ajouté. Le Blanc est constitué de 80 mL d'eau distillée et 20 mL de mélange (25 mL d'acide sulfurique + 40 mL dichromate de potassium + l'eau distillée jusqu'à avoir 250 mL). La formule suivante permet d'exprimer les résultats en mg O₂/kg, mais en outre sont exprimées en mg O₂/L :

$$DCO \left(\frac{\text{mg O}_2}{\text{Kg}} \right) = \frac{(B-M) \times 8 \times 1000 \times N_{\text{FAS}}}{m} \quad (\text{Eq : 18})$$

Où:

- **DCO** : Demande chimique en oxygène en mg O₂/kg
- **B** : Volume de FAS tombé lors du titrage du blanc en mL
- **M** : Volume de FAS tombé lors du titrage de l'échantillon en mL
- **N_{FAS}** : Normalité réelle du FAS
- **m** : Poids de l'échantillon en g
- **8** : Poids équivalent de l'oxygène



Figure 17:Analyse de la DCO des échantillons

8. Carbone organique total (COT) / Azote total soluble (NTS)/ Acides

Un analyseur de carbone modèle TOC-VCSH Shimadzu a été utilisé pour déterminer le carbone organique total soluble. La méthode est basée sur l'oxydation catalytique de tout le carbone présent dans l'échantillon en CO₂ et la détection ultérieure de CO₂ par spectrophotométrie infrarouge.

L'azote total soluble (NTS) a été mesuré avec l'analyseur de carbone organique total TOC-V CSH/CSN. Le fonctionnement de l'équipement d'analyse de l'azote total soluble repose sur la combustion de l'échantillon à 720 °C afin de décomposer l'azote total en monoxyde d'azote gazeux. Ce gaz se refroidit et se déshumidifie, on le détecte avec un analyseur de gaz.

Les acides gras volatils (acétique, propionique et butyrique) ont été déterminés à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse Hewlett-Packard HP-560.



Figure 18: Analyseur de Carbone utilisé



Figure 19: Chromatographe utilisé

III. Procédure expérimentale, préparation et analyse des substrats

L'alimentation du digesteur en digestion anaérobie ou en co-digestion anaérobie, passe par plusieurs étapes, la bonne maîtrise de ces étapes est nécessaire pour assurer la croissance des bactéries et éviter toute sorte de surcharge organique, qui peut conduire à un mauvais fonctionnement du processus, et faire alors échouer la digestion anaérobie. Ces étapes sont :

- La phase d'inoculation : qui permet d'accélérer le démarrage ; l'inoculum peut être une boue active provenant d'une station d'épuration ou d'un autre digesteur anaérobie. L'ajout d'inoculum améliore la production du biogaz et la teneur en CH₄ de celui-ci, en même temps qu'il réduit le temps de rétention (163).
- La phase d'activation : après le remplissage du digesteur par l'inoculum, il est nécessaire d'activer cette biomasse, pour cela le digesteur est alimenté avec une solution synthétique composée de glucose, d'acétate de sodium et de l'acide lactique (solution de GAL), cette solution est très importante pour l'activation de la croissance bactérienne, et pour compenser le manque de nutriments dans le substrat (164).
- La phase d'adaptation au substrat : par l'ajout d'un mélange de la solution (GAL) et substrat, pour l'adaptation de la microflore à sa nouvelle nourriture. Au cours de cette étape, le

digesteur est alimenté avec 1,0 g SV/L, dans lequel le pourcentage du substrat est porté de 25% à 100% de SV au bout de quatre charges (25%/75%, 50%/50% et 75%/25% (Substrat/GAL)) jusqu'à arriver à 100% d'alimentation en substrat (1g de substrat), une fois que le digesteur a procédé à son adaptation au substrat.

- La phase de traitement du substrat : le digesteur est alimenté que par le substrat (100% d'alimentation en substrat (1g SV de substrat)), la charge organique dans le digesteur est augmentée progressivement. Si la montée en charge est trop rapide, elle entraîne une surcharge organique pouvant aller jusqu'à l'arrêt du processus, si elle est trop lente, elle se traduit par une faible croissance des microorganismes et une durée de démarrage très longue. Un compromis doit être choisi entre la durée de la montée en charge et le risque d'une surcharge (165). Alors de préférence, il faut penser à des montées en charge longues, afin de garantir la stabilité de la digestion et éviter la surcharge organique du digesteur.

1. La digestion anaérobie de chou et chou-fleur (50%/50%)

a. Protocole expérimental

Pour la digestion anaérobie de chou et chou-fleur (50%/50%), on a démarré le réacteur anaérobie, qui a été initialement chargé avec 9 g de SV/L de boues granulaires obtenues auprès de EMACSA S.A. (Espagne) avec une activité méthanogène de $55,45 \pm 5,00$ NmL CH₄/g DCO.h (0 °C et 1 atm) (on a démarré deux réacteurs alimentés par même substrat pour s'assurer des résultats). Ensuite le digesteur a été alimenté par une solution synthétique de GAL composée de glucose, d'acétate de sodium et d'acide lactique à des concentrations de 50 g/L, 25 g/L et 20,8 mL/L, respectivement. La charge organique ajoutée au réacteur était de 0,25/0,5/ 0,75 et 1,0 g SV/L de GAL pendant 15 jours, jusqu'à ce que le digesteur atteigne sa charge organique nominale et des performances épuratoires stabilisées. Après cette étape initiale, l'acclimatation de la biomasse a été réalisée. Le réacteur a été alimentés avec 75%/25%, 50%/50%, 25%/75% (% SV) composés de GAL et de biomasse. Cette charge a été répétée plusieurs fois dans le réacteur pendant 15 jours. Après cette période d'adaptation, le réacteur a été chargé avec 100% de biomasse. Nous avons travaillé à charge constante de 1,0 g SV/L, avec plusieurs répliques pour cette charge. Le volume de méthane a été mesuré en fonction du temps, des échantillons ont été prélevés et analysés avant et après l'alimentation. Toutes les étapes des expériences, ont été réalisées pour une période de 55 jours.

Le tableau 12 montre les principales caractéristiques physicochimiques de l'inoculum utilisé (En base humide). En raison du pH acide des différents substrats utilisés, le pH doit être corrigé avec l'inoculum utilisé. Dans cette expérience le pH de l'inoculum utilisé est de l'ordre de $7,60 \pm 0,01$.

Tableau 12: Caractéristiques physicochimiques de l'inoculum utilisé

Caractérisation	Inoculum
pH	$7,60 \pm 0,01$
Conductivité (mS/cm)	$1,01 \pm 0,01$
ST (g/kg)	$31,80 \pm 0,10$
SM (g/kg)	$16,30 \pm 0,20$
SV (g/kg)	$15,50 \pm 0,04$
Activité méthanogène (NmL CH ₄ /g DCO.h)	$55,50 \pm 5,00$

b. Caractérisation et échantillonnage du substrat utilisé

Les déchets agricoles de chou et de chou-fleur ; générés principalement par les activités agricoles d'une ferme située à proximité de Cordoue ; ont été collectés au cours du mois de février 2017 et complètement broyés. L'échantillon (CCF), composé de 50% chou et 50% chou-fleur, a été stocké dans des récipients en plastique et congelé dans un réfrigérateur à 4 °C pour une utilisation ultérieure.



Figure 20: Photo du mixte agricole de chou et chou-fleur utilisé

Les valeurs moyennes mesurées des principaux paramètres physico-chimiques du substrat traité sont présentées dans le tableau 13.

Tableau 13:Caractérisation du substrat utilisé

Caractérisation	Chou	Chou-fleur	Mélange chou et chou-fleur (50%/50%) (C/N=13)	%
pH	4,70±0,01	5,30±0,01	5,60±0,01	
Alcalinité (mg CaCO ₃ /L)	2090±5	1570±5	1100±5	
Conductivité (µS/cm)	1010±1	640±5	887±1	
Humidité (%)	86,10±0,31	91,10±0,20	88,70±0,20	
SV (g/kg B.S)	798±14	865±11	832±8	83,2
SM (g/kg B.S)	194±21	134±11	159±3	
N-NH ₄ ⁺ (mg N/kg B.S)	7120±100	10770±2150	8320±350	0,80
N-NTK (mg N/kg B.S)	36449±243	44940±2150	37 330±141	3,70
PT (mg P/kg B.S)	1380±7	2100±11	1520±8	0,20
CI (mg C/kg B.S)	107±7	55±11	26±8	
COT _s (mg C/kg B.S)	32830±7	37680±11	34970±8	3,50
NTS (mg N/kg B.S)	2670±7	3070±11	3140±8	
DCO _t (mg O ₂ /kg B.S)	900±65	1100±50	983±65	

B.S : Base sèche

Les valeurs des pH de différents substrats étudiés se sont avérées acides dans une fourchette comprise entre 4,61±0,01 et 5,54±0,01 avec un pourcentage important de SV de 83,2% .les différents substrats sont caractérisés principalement par un taux très élevé d'azote Kjeldahl qui est traduit par un faible rapport C/N de 13, d'où la nécessité de faire la co-digestion avec d'autres déchets riches en carbone pour équilibrer le rapport en nutriments et optimiser par la suite la production du biogaz.

2. La digestion anaérobie des déchets alimentaires de restaurant universitaire

a. Protocole expérimental

Pour la digestion anaérobie des déchets alimentaires, le réacteur a été initialement chargé avec 7 g SV/L de boues granulaires obtenues auprès de EMACSA S.A. (Espagne) avec une activité

méthanogène de $56,28 \pm 5,00$ NmL CH₄/g DCO.h (0 °C et 1 atm) (on a démarré également deux réacteurs alimentés par même substrat pour s'assurer des résultats). Les mêmes étapes sont utilisées également pour cette expérience. Pour la phase de montée en charge on a augmenté la charge de 1,0 à 2,0 g SV/L, avec plusieurs répliques pour chaque charge. Toutes les étapes des expériences, ont été réalisées pour une période de 60 jours.

Le tableau 14 montre les principales caractéristiques physico-chimiques de l'inoculum utilisé pour cette expérience (En base humide).

Tableau 14:Caractéristiques physicochimiques de l'inoculum utilisé

Parameters	Inoculum
PH	7,72±0,01
Conductivité (mS/cm)	1,68±0,01
ST (g/kg)	23,57±0,25
SM (g/kg)	13,29±0,39
SV (g/kg)	10,27±0,48
COT (mg C/L)	159
CI (mg C/L)	256
NS (mg N/L)	172
Activité méthanogène (NmL CH ₄ /g DCO.h)	56,28±5,00

b. Caractérisation et échantillonnage du substrat utilisé

Le substrat utilisé dans cette étude, est constitué de déchets alimentaires provenant du restaurant universitaire RBANALES (Espagne). Les restes de repas et cuisine sont composés principalement de hamburgers, des pâtes, de grande quantité de riz et de pommes de terre, des salades, des sandwiches, des œufs, des oranges, steak, poulet, bœuf, poisson et des épluchures de banane, etc. Les échantillons ont été collectés (collecte sélective) pendant trois jours (Mars 2017) afin d'estimer la composition approximative des déchets organiques.

Les déchets organiques du restaurant universitaire sont hétérogènes, il était donc nécessaire de procéder à un prétraitement mécanique à l'aide de deux broyeurs afin d'homogénéiser l'échantillon et d'obtenir un échantillon représentatif présentant les mêmes caractéristiques des déchets organiques du restaurant universitaire et qui fera l'objet de notre étude au laboratoire.

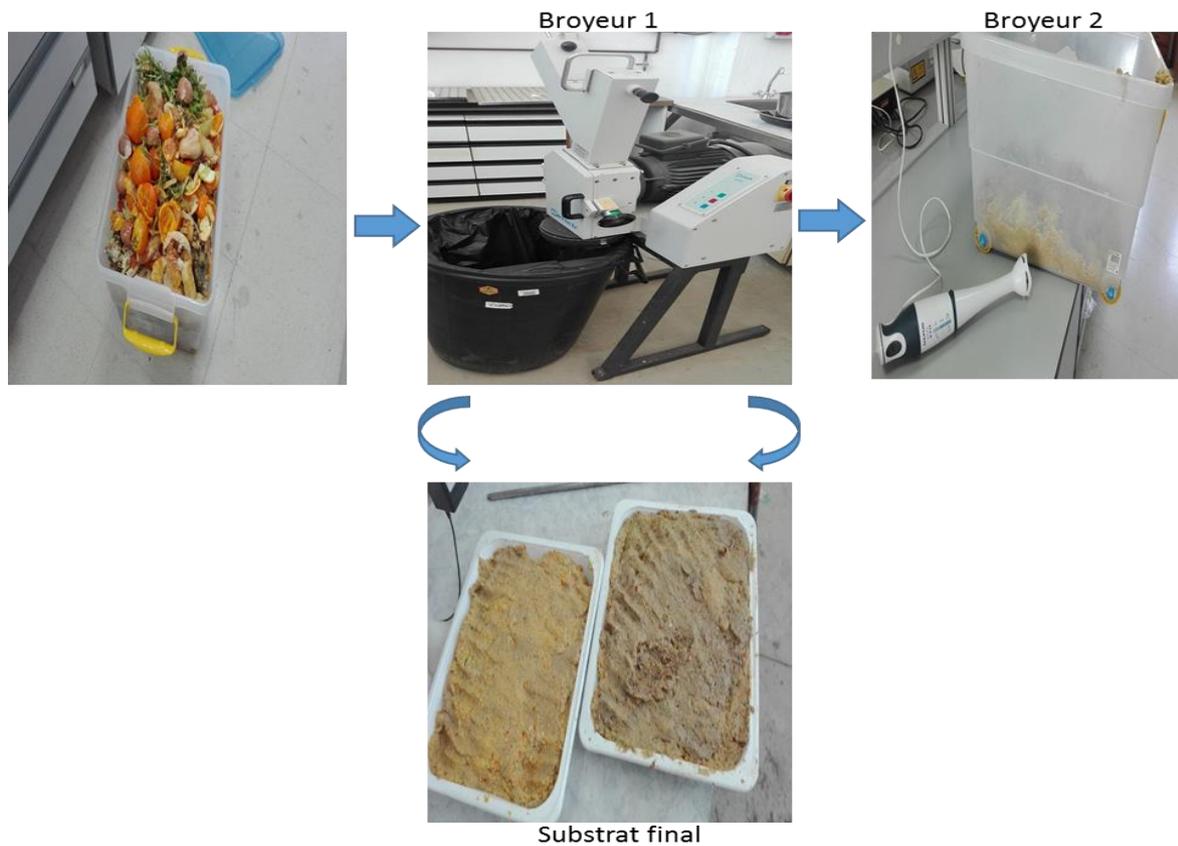


Figure 21: Substrat final utilisé après broyage

L'échantillon (FW) a été stocké dans des récipients en plastique et congelé dans un réfrigérateur à 4 °C pour une utilisation ultérieure. Un échantillon a été prélevé et caractérisé immédiatement avant d'être conservé pour éviter la décomposition de la matière organique. Les valeurs moyennes mesurées des principaux paramètres physico-chimiques du substrat traité sont présentées dans le tableau 15.

Tableau 15: Paramètres physico-chimiques du substrat traité

Paramètres	Déchets alimentaires (C/N=64)	%
pH	5,28±0,01	
Alcalinité (mg CaCO ₃ /L)	101±4	
Conductivité (µS/cm)	947±2	
Humidité (%)	66,76±0,59	
SV (g/kg B.S)	927±15	92,7
SM (g/kg B.S)	73±3	
N-NH ⁺ ₄ (mg N/kg B.S)	4365±51	0,43
N-NTK (mg N/kg B.S)	8204±523	0,82
PT (mg P/kg B.S)	1176±5	0,12
CI (mg C/kg B.S)	15±1	
COT (mg C/kg B.S)	1002±10	0,10
NTS (mg N/kg B.S)	397±3	
DCO _t (g O ₂ /kg B.S)	1290±155	

Les déchets alimentaires étudiés sont caractérisés par un pH acide. Le pH dépend étroitement de leur composition (selon les habitudes alimentaires, le pays etc.), la valeur du pH de ces déchets s'est avérée identique à celle obtenue par *Xu et al* (166), qui ont signalé une plage de pH de 3,3 à 5,7 pour les déchets alimentaires des ménages et des restaurants composés de peaux de bananes, de coquilles d'œufs et d'aliments non consommés tels que les déchets de table. Il est à noter que le pH acide des déchets évalués a été neutralisé par la liqueur de mélange des digesteurs, car l'inoculum microbien utilisé avait une valeur initiale de pH de $7,72 \pm 0,01$ ce qui est proche du pH optimal des archaeas méthanogènes. Les déchets alimentaires sont caractérisés par une faible teneur en azote par rapport aux déchets de chou et chou-fleur avec un rapport C/N élevé de 64 et un pourcentage très important de SV (92,7%). Les déchets alimentaires peuvent être utilisés comme un co-substrat avec les déchets de chou et chou-fleur pour faire un équilibre du rapport C/N.

3. La co-digestion anaérobie des déchets alimentaires et les déchets de chou et chou-fleur (FW+CCF)

a. Protocole expérimental

Le protocole expérimental utilisé est similaire à celui de la digestion anaérobie des déchets alimentaires, on a utilisé également le même inoculum. Pour la phase de montée en charge on a augmenté la charge de 1,0 à 2,0 g SV/L, avec plusieurs répliques pour chaque charge. Toutes les étapes des expériences, ont été réalisées pour une période de 60 jours.

b. Préparation des mélanges des substrats pour la co-digestion

Les pourcentages des mélanges des substrats des expériences de la co-digestion ont été calculés en fonction du rapport C/N de chaque type de déchet.

Le choix du rapport constituant le mélange de la co-digestion des déchets étudiés, est basé sur la caractérisation de chaque type de substrat. Les deux rapports du mélange (FW+CCF) proposés sont 45 et 56 pour renforcer le rendement de production de méthane et établir un équilibre en termes de carbone et azote. Lors des études bibliographiques, *Habiba et al* (167) et *Fricke et al* (168) ont déterminé un rapport C/N de 25-30 comme valeur optimale pour la digestion anaérobie, alors qu'*Aiyuk et al* (169), ont rapporté un fonctionnement correct à des valeurs de rapport C/N aussi élevées que 60. En outre, *Giovanna et al* (155) ont étudié la digestion anaérobie du fumier de buffle collecté sur une période de trois ans pour étudier l'effet du rapport C/N du substrat sur la production de biométhane. Les échantillons étudiés ont montré un rapport C/N compris entre 9 et 50, qui est un intervalle plus large que celui généralement considéré dans la littérature comme optimal pour les processus de digestion des déchets (170). Pour les deux coefficients choisis (45 et 56) on aura une quantité de déchets alimentaires supérieure à celle des déchets de chou et chou-fleur ce qui est bien par ce que les déchets alimentaires sont toujours disponibles mais les déchets de chou et chou-fleur sont saisonniers.

Pour un 1 kg du mélange (CCF+FW), les pourcentages à ajouter des deux substrats ont été calculés à l'aide de l'équation suivante :

$$(C/N)_{FW} \times m_{FW} + (C/N)_{CCF} \times m_{CCF} = (C/N)_{mélange} \times m_{mélange} \quad (\text{Eq : 19})$$

Donc pour :

- $C/N_{mélange}=45$: on a $m_{CCF}=364,22g$ (36,42%) et $m_{FW}=635,78g$ (63,57%)
- $C/N_{mélange}=56$: on a $m_{CCF}=143,81g$ (14,38%) et $m_{FW}=856,19g$ (85,61%)

Avec m : masse de substrat.

Le rapport C/N a été calculé, en tenant compte de la concentration totale de SV et de NTK dans les substrats (171) :

$$\frac{C}{N} = \frac{\frac{\%SV}{1,76}}{\%NTK} \quad (\text{Eq : 20})$$

Avec 1,76 : est le nombre de Waksman

Les valeurs moyennes mesurées des principaux paramètres physico-chimiques des deux substrats traités sont présentées dans le tableau 16.

Tableau 16: Paramètres physico-chimiques des deux substrats traités

Paramètres	FW+CCF (C/N=45)	FW+CCF (C/N=56)
pH	4,62±0,01	4,61±0,01
Alcalinité (mg CaCO ₃ /L)	122±5	244±5
Conductivité (µS/cm)	865±4	904±7
Humidité (%)	76,12±0,38	71,68±0,23
SV (g/kg B.S)	916±11	923±8
SM (g/kg B.S)	83±12	76±2
N-NH ₄ ⁺ (mg N/kg B.S)	5540±113	5798±35
N-NTK (mg N/kg B.S)	8375±326	6384±70
PT (mg P/kg B.S)	1197±0.58	2415± 2
CI (mg C/kg B.S)	79±1	60±1
COT (mg C/kg B.S)	5355±10	3202±3
NTS (mg N/kg B.S)	439±5	271±3
DCO _t (g O ₂ /kg B.S)	1190±120	1250±70

B.S : Base sèche

Le mélange des déchets alimentaires et des déchets de chou et chou-fleur a permis d'avoir un pourcentage important de matière volatile de l'ordre de 916 et 923 g/kg (BS) qui dépasse celui du mélange chou et chou-fleur, aussi un équilibre important en termes de plusieurs paramètres principalement au niveau de l'azote total kjeldahl (NTK) qui a passé à des valeurs très faibles (8375 et 6384 mg N/Kg en BS) par rapport au mélange de chou et chou-fleur (37 328 mg N/Kg en BS), cela pourra avoir des effets positifs sur la stabilité de digesteur aussi sur le rendement de méthane en co-digestion anaérobie .

La figure suivante résume le protocole expérimental utilisé :

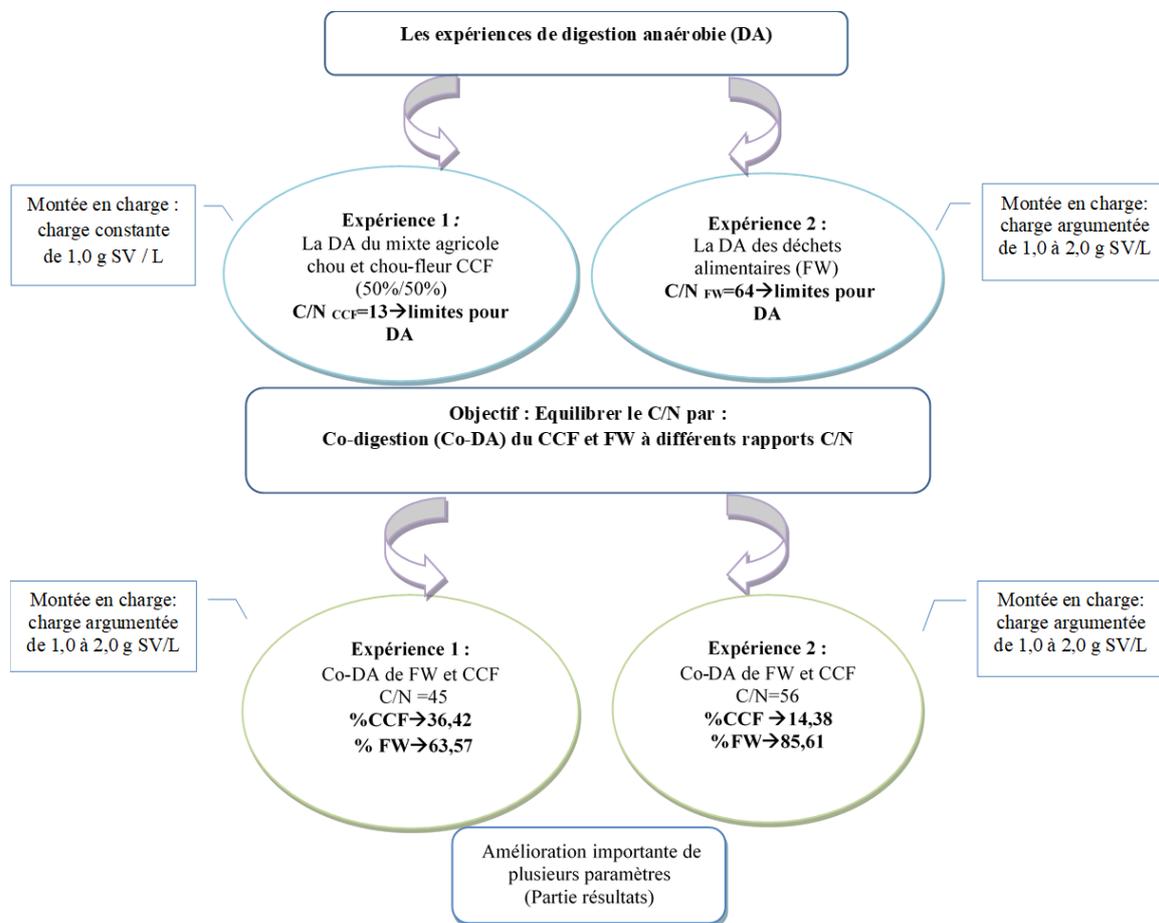


Figure 22: Le protocole expérimental utilisé

IV. Modèles cinétiques

1. Modèle cinétique du premier ordre

Le modèle cinétique du premier ordre a été utilisé pour l'ajustement des données expérimentales de variation du volume de méthane cumulé (G) en fonction du temps pour les différentes

charges, ainsi le calcul des constantes cinétiques pour une meilleure présentation des résultats. La variable concernée est la quantité de substrat ajouté aux réacteurs :

$$G = G_m [1 - \exp(-K'_G \times t)] \quad (\text{Eq : 21})$$

Où G (NmL CH₄) est le volume de méthane cumulé à un moment donné ; G_m est le volume maximal cumulé (NmL CH₄), K'_G est une constante cinétique apparente pour la production de méthane (h⁻¹), qui dépend de la concentration de la biomasse :

$$K'_G = K_G \times X \quad (\text{Eq : 22})$$

Où K_G est la constante de vitesse spécifique pour la production de méthane (NmL/g SV.h) et X est la concentration de la biomasse (g SV/L).

2. Modèle cinétique sigmoïdal

Le modèle cinétique sigmoïdal a été utilisé afin d'analyser les productions cumulées de méthane obtenues pour chaque expérimentation, et particulièrement celles présentant des phases de latence.

$$G(x) = \frac{G_m}{1 + \exp[-(\frac{x-x_0}{b})]} \quad (\text{Eq :23})$$

G_m est le volume maximal de méthane cumulé (NmL CH₄).

X_0 et b sont deux paramètres du modèle.

La figure suivante résume les modèles cinétiques utilisés lors de la digestion (DA) et co-digestion (Co-DA) anaérobie.

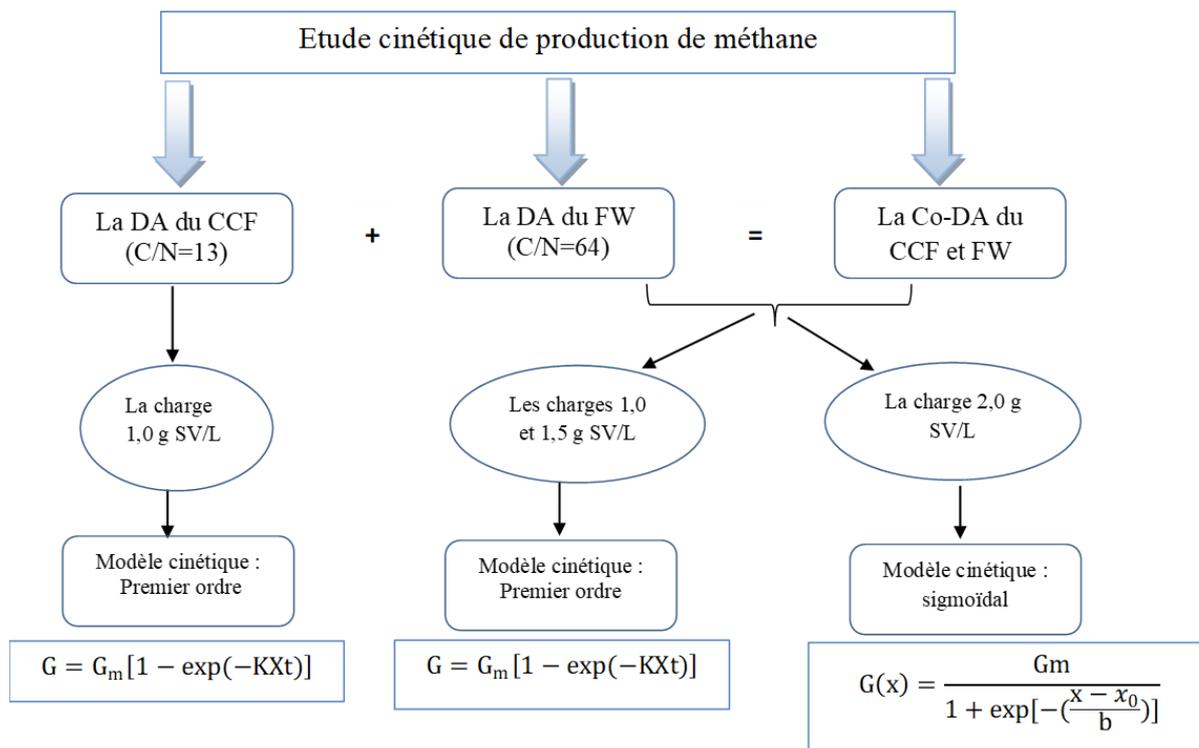


Figure 23: les modèles cinétiques utilisés

V. Logiciel utilisé

Le logiciel Sigma-Plot (version 11.0) a été utilisé pour tracer les graphes, effectuer l'analyse statistique (valeurs moyennes et écarts types) et ajuster les données expérimentales présentées dans ce travail.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction

Ce chapitre a pour objectif d'identifier la valeur optimale du rapport C/N pour la co-digestion anaérobie afin d'établir une stabilité du digesteur et qui donnera le maximum de production de méthane et de biodégradabilité. Lors de ce travail, on présente les différentes campagnes expérimentales sur la mono-digestion et la co-digestion anaérobie des co-produits agricoles de chou /chou-fleur et alimentaires effectuées avec des dispositifs expérimentaux à l'échelle du laboratoire, allant de la phase d'inoculation à la phase d'alimentation en substrat. La première série de la campagne expérimentale concerne le suivi de l'évolution du milieu réactionnel de la mono –digestion des deux types des déchets choisis.

Ce suivi consiste à analyser les paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel par des échantillons prélevés au cours de la digestion, et de mesurer la production journalière de biogaz. La seconde campagne expérimentale concerne la co-digestion des mélanges de CCF et FW (à différents C/N) afin de déterminer le taux de mélange optimal.

Ce chapitre est consacré aussi à l'étude cinétique des expériences, et pour l'effectuer, deux modèles cinétiques ont été choisis, le modèle cinétique du premier ordre et le modèle sigmoïdal.

I. Phase d'inoculation et d'activation

Durant cette phase, qui a durée entre 10 et 15 jours, chaque réacteur a été alimenté par une solution synthétique composée de glucose, acétate de sodium, et acide lactique (la solution GAL). L'objectif de cette phase est d'activer la biomasse apportée par l'inoculum et d'assurer la croissance et la multiplication de cette biomasse nécessaire au processus de la digestion anaérobie. Tous les digesteurs ont été alimentés par du GAL avec des charges allant de 0,25/0,5/0,75 à 1,0 g SV/L. L'évolution de plusieurs paramètres tels que : le pH, l'alcalinité, la conductivité, les solides et la production du méthane ont été contrôlés pour toutes les expériences.

Le tableau 17 et la figure 24 résument les résultats obtenus de la production cumulée du méthane pendant la phase d'activation de la biomasse de toutes les expériences de mono-digestion et co-digestion anaérobie.

Tableau 17: Les résultats obtenus pendant la phase d'activation de la biomasse

Expériences (Mono et co- digestion)	Charge du GAL (g SV/L)	Moyenne de pH	Moyenne d'alcalinité (mg CO ₃ Ca/L)	Moyenne SV (mg/L)	Moyenne Conductivité (mS/cm)	Méthane cumulé (NmL CH ₄)
D1 : FW (C/N=64)	0,25	7,16	6725	8204	1,04	145
	0,5	7,87	8681	6926	1,05	180
	0,75	7,96	8192	8094	1,08	262
	1	7,66	8682	7869	1,09	290
D2 : CCF (C/N=13)	0,25	7,61	10907	9998	1,27	147
	0,5	7,62	10800	9400	1,27	217
	0,75	7,58	9682	10100	1,26	280
	1	7,45	9544	10705	1,21	327
D3 : CCF+FW (C/N=45)	0,25	7,14	6236	8518	1,11	190
	0,5	7,77	8681	7448	1,14	208
	0,75	7,94	8009	8559	1,09	262
	1	7,54	8804	7828	1,10	285
D4 : CCF+FW (C/N=56)	0,25	7,14	6297	8790	1,11	120
	0,5	7,99	8926	7542	1,18	237
	0,75	7,74	9171	8352	1,15	240
	1	7,65	9109	7907	1,23	243

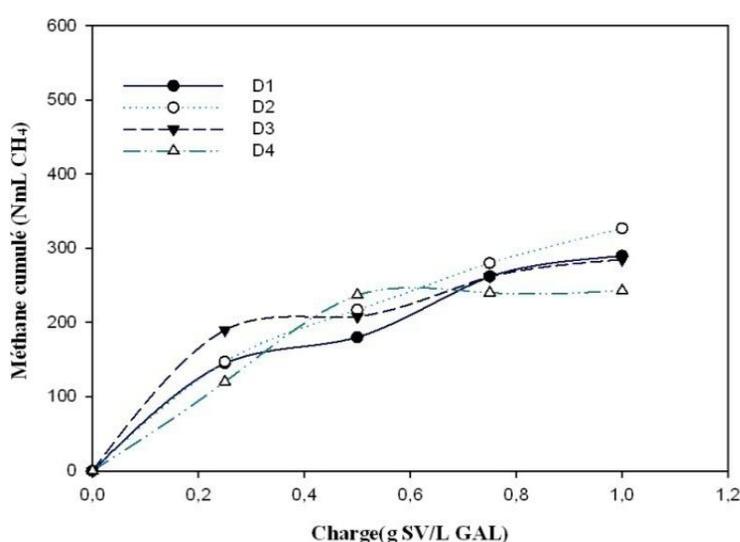


Figure 24: Méthane cumulé pendant la phase d'activation

Le suivi de l'évolution de plusieurs paramètres lors de la phase d'activation a pour but d'assurer le bon fonctionnement du processus et permet d'éviter les risques d'inhibitions. La digestion anaérobie se déroule de façon optimale au voisinage de la neutralité, le pH est donc

un paramètre qui renseigne sur la stabilité et le bon fonctionnement du processus, cette stabilité sera assurée à des valeurs de pH comprises entre 6,8 et 7,5.

L'alcalinité est un autre paramètre de contrôle de la stabilité de la digestion anaérobie. Pour assurer un fonctionnement optimal de la digestion il est recommandé que l'alcalinité soit comprise entre 1000 et 3000 mg/L CaCO₃ (60). Cependant sous ce niveau une action corrective doit être engagée. Il faut noter que l'alcalinité du système est en moyenne de 2000 mg/L CaCO₃.

En effet, comme l'on peut constater à partir du tableau 17, pour tous les digesteurs les valeurs moyennes du pH sont comprises entre 7,14 et 7,99 et entre 6297 et 10907 mg CaCO₃/L pour l'alcalinité, des valeurs un peu élevées principalement pour le digesteur D2 où l'alcalinité dépasse toujours les 9000 mg CaCO₃/L, cela pourrait se justifier par l'utilisation d'un substrat riche en azote et aussi de deux inoculums qui sont caractérisés par un pH un peu élevé entre 7,63 et 7,72.

Le tableau 17 et la figure 24 montrent la production du méthane en fonction des charges de GAL ajoutées, on peut constater que le volume du méthane cumulé augmente tout en augmentant les charges ajoutées du GAL de 0,25 à 1,0 g SV/L. Cette augmentation de la production du méthane est un signe de la réussite des opérations de l'inoculation ainsi celle de l'activation et la croissance de la population microbienne.

Pour toutes les courbes on peut distinguer quatre phases : Une première phase courte qu'on peut appeler phase de latence, cette phase de latence correspond au temps nécessaire pour les bactéries présentes dans le digesteur peuvent mettre en place tous les systèmes enzymatiques nécessaires à la dégradation de la matière (et éventuellement pour leur croissance). Une deuxième phase durant laquelle la production du méthane est maximale parce que les bactéries ont synthétisé tout le système enzymatique nécessaire à la dégradation de la matière (la transformation de la matière en méthane sera rapide). Une troisième phase de ralentissement durant laquelle la production du méthane commence à baisser. Cela revient principalement à la diminution de la quantité de substrat disponible pour les bactéries (le substrat disponible n'est pas suffisant pour toute la population bactérienne). Une quatrième phase stationnaire durant laquelle la production de méthane est nulle (arrêt de production) à cause de l'épuisement de la matière à dégrader.

Une autre variable de contrôle du processus de la digestion, est l'évolution de la matière organique dans le digesteur. D'après le tableau 17, il peut être constaté qu'il y a des variations de la concentration des solides volatils dans chaque digesteur. Ce changement peut être expliqué par la variation de la charge d'alimentation ajoutée dont la composition et les caractéristiques sont variables au jour le jour. Les valeurs moyennes de conductivité électrique restent presque stables pour chaque digesteur et varient entre 1,04 et 1,27 mS/cm.

II. Phase d'adaptation

La digestion est un procédé biologique, il faut du temps pour qu'il s'adapte à l'introduction d'une matière nouvelle dans le digesteur. Avant d'introduire une matière nouvelle, il faut se doter d'un plan qui précise le taux d'introduction et les étapes à suivre pour surveiller les changements et y réagir (172).

Durant toutes les expériences on a remplacé progressivement la solution du GAL par les différents substrats d'une manière graduelle ; de manière à obtenir des charges substrat/GAL présentant les pourcentages : 25%/75%, 50%/50% et 75%/25%.

Le tableau 18 et la figure 25 résument les résultats obtenus de la production cumulée du méthane pendant la phase d'activation de la biomasse pour toutes les expériences à savoir les expériences de la digestion et de la co-digestion anaérobie.

Durant cette phase d'adaptation, on remarque que le volume de CH₄ produit par chaque charge diminue au fur et à mesure avec l'augmentation de la proportion de chaque substrat dans la charge (Figure 25).

Par exemple pour le digesteur 1(D1) alimenté par le substrat des déchets alimentaires, le méthane cumulé est presque de l'ordre de 285 NmL CH₄ lorsque la proportion du substrat (FW) est de 25%, de l'ordre de 234 NmL CH₄ lorsque la proportion du FW est de 50%, et diminue plus encore lorsqu'on ajoute 75% de FW pour atteindre 167 NmL CH₄. Cette diminution s'explique par le fait que la population microbienne s'adapte difficilement au nouveau substrat ajouté.

On peut remarquer aussi que le volume de méthane produit lors de l'utilisation d'un pourcentage de 25% de CCF pour la mono-digestion est inférieur à celui de la co-digestion anaérobie. Pour le digesteur 2 (D2) alimenté par le CCF le volume de méthane cumulé pour l'ajout de 25

% de CCF est de 205 NmL CH₄, et celui cumulé lors de la co-digestion de CCF et FW par l'ajout de 25 % de mélange est de 262 et 274 NmL CH₄ pour C/N=45 et C/N=56 respectivement, d'où le rôle important de la co-digestion dans l'amélioration de la production de méthane.

Lors de cette phase d'adaptation, l'évolution de plusieurs paramètres, tels que le pH, l'alcalinité, la conductivité, les solides et la production du méthane ont été contrôlées pour toutes les expériences. Ce suivi est important parce que l'écosystème et, plus spécifiquement, les microorganismes méthanogènes sont très sensibles aux variations de pH, ce qui peut conduire à la production excessive d'AGV, et donc à l'inhibition du processus.

En effet, comme l'on peut constater à partir du tableau 18, les valeurs du pH sont comprises entre 7,37 et 8,62 et entre 8644 et 11616 mg CaCO₃/L pour l'alcalinité, des valeurs un peu élevées, cette augmentation des valeurs de pH lors de l'ajout des substrats peut être expliquée par la présence de composés azotés, principalement inclus dans les protéines, les acides aminés, et qui sont transformés en ammoniac. Ces concentrations de NH₃ peuvent être causées par un apport élevé de matières riches en protéines dans le digesteur. Il est à rappeler que le CCF possède un rapport C/N très faible (de l'ordre de 13) et donc un substrat riche en azote. En revanche, des valeurs de pH supérieures à 8 induites par l'accumulation d'ammoniac entraînent une inhibition microbienne et des risques de précipitation de composés minéraux et donc de prise en masse à l'intérieur du réacteur. Pour pallier à ce problème un ajout de 2 mL de l'acide sulfurique au cours de la dernière semaine de l'expérience s'est avéré nécessaire pour baisser le pH et le maintenir dans la gamme optimale pour la méthanisation et éviter toute sorte d'inhibition des expériences.

Une autre variable de contrôle du processus de la digestion, est l'évolution de la matière organique dans le digesteur. D'après le tableau 18, il peut être constaté qu'il y a une accumulation de matière organique dans les différents digesteurs vers la dernière charge (75% de substrat) ce qui est traduit par la chute de production de méthane.

Autre variable de suivi au cours de cette phase est la conductivité électrique, elle est étroitement liée à la concentration de salinité en ions, qui pourrait être une inhibitrice au-delà de la concentration seuil 1,68 mS/cm (173). Les valeurs moyennes de conductivité électrique restent presque stables pour chaque digesteur et varient entre 0,94 et 1,08 mS/cm.

Tableau 18: Les résultats obtenus pendant la phase d'adaptation de la biomasse

Expériences (Mono et co-digestion)	Substrat (% SV)	Moyenne de pH	Moyenne d'alcalinité (mg CO ₃ Ca/L)	Moyenne SV (mg/L)	Moyenne Conductivité (mS/cm)	Méthane cumulé (NmL CH ₄)
D1 : FW (C/N=64)	25	7,96	8926	7975	1,03	285
	50	7,85	10516	6785	1,02	234
	75	8,62	11616	7837	0,94	167
D2 : CCF (C/N=13)	25	7,37	10907	7623	1,10	205
	50	7,56	10095	7921	1,19	184
	75	7,61	8644	7966	1,19	176
D3 : CCF+FW (C/N=45)	25	7,93	10760	6731	1,09	262
	50	8,33	11249	6431	1,01	194
	75	7,98	11249	7100	0,98	178
D4 : CCF+FW (C/N=56)	25	7,97	11433	6857	1,08	274
	50	8,39	11005	5962	1,01	256
	75	7,97	11005	8054	0,98	206

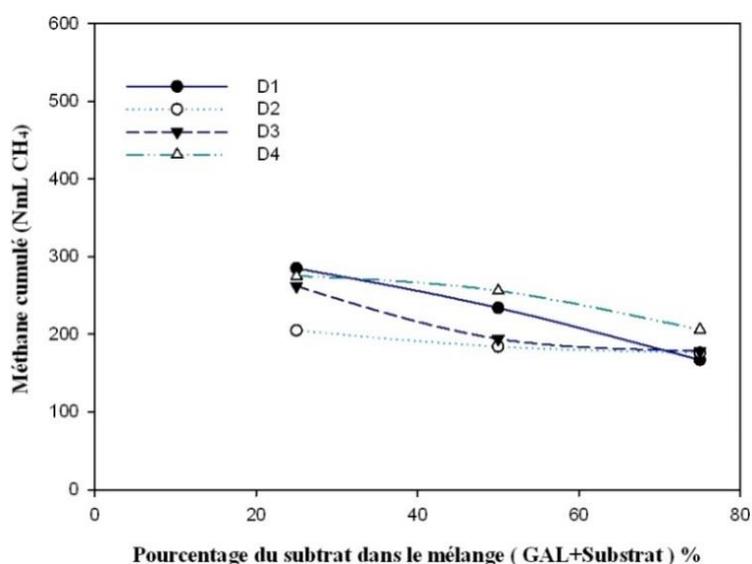


Figure 25: Méthane cumulé pendant la phase d'adaptation

III. Phase de traitement des différents substrats

Dans cette phase les bactéries sont adaptées aux différents substrats. Le réacteur est totalement alimenté par les substrats sans l'ajout de la solution synthétique (GAL). La quantité ajoutée aux digesteurs est augmentée progressivement.

- **Dans le cas de la mono-digestion** : Les digesteurs sont alimentés uniquement par le CCF et FW.
- **Dans le cas de co-digestion** : Les digesteurs sont alimentés par le mélange CCF+ FW à différentes valeurs de C/N (45 et 56).

1. Paramètres de stabilité des digesteurs lors de la digestion et la co-digestion

Plusieurs expériences ont montré qu'ils existent un certain nombre de facteurs qui influencent le processus de la digestion anaérobie, pour cela, il est nécessaire de veiller à ce que l'expérience soit réalisée dans des conditions stables, afin d'obtenir un rendement de biogaz plus élevé.

Plusieurs groupes de microbes sont impliqués dans la digestion anaérobie, de sorte qu'il est crucial de maintenir la stabilité du digesteur. Une meilleure compréhension des paramètres qui peuvent altérer le processus est essentielle, parce que même de petits changements dans ces conditions peuvent perturber ou endommager de façon permanente la performance des interactions microbiennes (174).

La stabilité du processus est évaluée en fonction de l'évolution de plusieurs paramètres pendant le processus de digestion et de co-digestion mésophiles.

a. Variation du pH

Le pH est l'un des indicateurs utilisés pour surveiller la stabilité des réacteurs anaérobies, et il a une influence significative sur les micro-organismes acidogènes et méthanogènes.

Le tableau 19 et la figure 26 présentent les valeurs moyennes de pH dans chaque digesteur en fonction des charges ajoutées.

Tableau 19: Les valeurs moyennes de pH en fonction des charges ajoutées

Charges ajoutées (g SV/L)	Valeurs moyennes de pH			
	FW (C/N=64)	CCF (C/N=13)	FW+CCF (C/N=45)	FW+CCF (C/N=56)
1,0	7,50±0,02	7,79±0,02	7,58±0,09	7,54±0,01
1,5	7,63±0,01		7,68±0,01	7,67±0,01
2,0	7,64±0,01		7,84±0,01	7,71±0,01

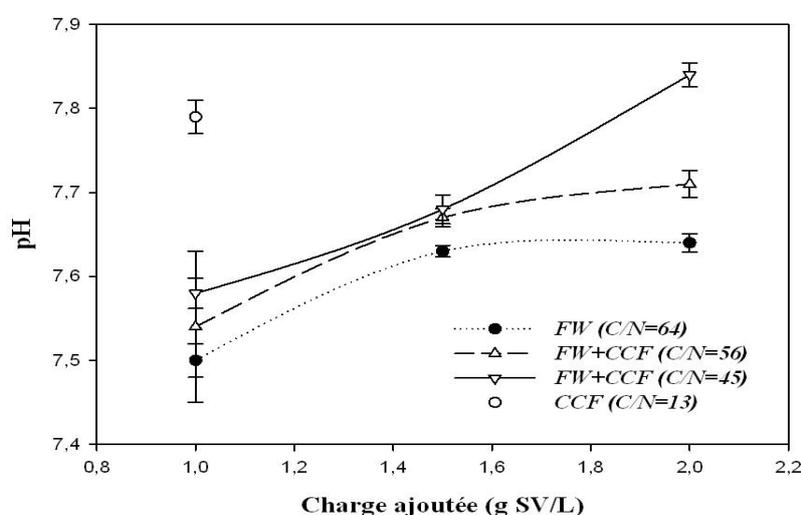


Figure 26: Evolution du pH pendant la phase de traitement de substrat

Les valeurs de pH n'ont pas varié de manière significative au cours de la phase de montée en charge pour toutes les expériences. De plus, l'écart-type relativement réduit entre les valeurs du pH mesurées, met en évidence une stabilité satisfaisante du processus. Cela signifie que ce paramètre était toujours stable au cours du processus de la digestion et la co-digestion.

Pour le digesteur alimenté par le substrat du CCF, il y a eu une légère augmentation du pH du digesteur en raison de la forte teneur en azote du CCF. Cette augmentation du pH pourrait être due à un changement du pH extracellulaire comme signal possible d'inhibition de l'ammoniac. Néanmoins, la valeur moyenne enregistrée pour la charge constante 1,0 g SV/L est de $7,79 \pm 0,02$; le processus fonctionne alors à des valeurs de pH proches de la plage optimale pour la digestion anaérobie.

En général, une forte concentration de carbone organique augmente la formation de dioxyde de carbone et réduit la valeur du pH, tandis que la présence d'azote entraîne la production d'ammoniac qui pourrait augmenter le pH à l'intérieur des réacteurs.

En revanche le FW utilisé comme matière première présente un pH plus faible que les autres et stable pour des charges plus élevées, ce qui pourrait être dû au fait que le rapport C/N est plus élevé, de l'ordre de 64 (ce qui permet de disposer de plus de matière organique pour l'acidification), par rapport aux autres matières premières. Les valeurs moyennes de pH restent toujours dans la zone optimale pour la digestion.

On peut remarquer qu'après l'ajout du co-substrat alimentaire, les valeurs moyennes de pH enregistrées pour la charge 1,0 g SV/L ont diminué par rapport à la mono-digestion de CCF qui pourrait s'expliquer par la forte acidité qui caractérise le mélange (FW+ CCF) et aussi de l'équilibre du rapport C/N.

Les résultats suggèrent que la co-digestion du FW et CCF pourrait maintenir un milieu de fermentation stable. Pour les deux co-digestions, les valeurs de pH augmentent en ajoutant la charge pour atteindre des valeurs moyennes de 7,84 et 7,71 respectivement pour C/N=45 et 56 pour la charge 2,0 g SV/L.

b. Variation de l'acidité volatile (AV)

Les acides gras volatils sont les intermédiaires les plus importants de la digestion anaérobie. Ils sont produits au cours de l'acidogénèse pour être ensuite convertis soit directement en méthane dans le cas de l'acétate, soit en acétate et hydrogène au cours de l'acétogénèse dans le cas des autres AGV (175). Leur accumulation dans le digesteur traduit un dysfonctionnement de la méthanisation qui s'accompagne d'une baisse du pH et d'une augmentation de la concentration en hydrogène pouvant mener à une inhibition de la méthanogénèse.

Le tableau 20 et la figure 27 présentent les valeurs moyennes d'AV dans chaque digesteur en fonction des charges ajoutées.

Tableau 20: Les valeurs moyennes d'AV dans chaque digesteur en fonction des charges ajoutées.

Charges ajoutées (g SV/L)	Valeurs moyennes d'AV (mg CH ₃ COOH/L)			
	FW (C/N=64)	CCF (C/N=13)	FW+CCF (C/N=45)	FW+CCF (C/N=56)
1,0	350±10	432±16	356±11	389±43
1,5	386±90		380±27	373±31
2,0	387±26		389± 22	474±90

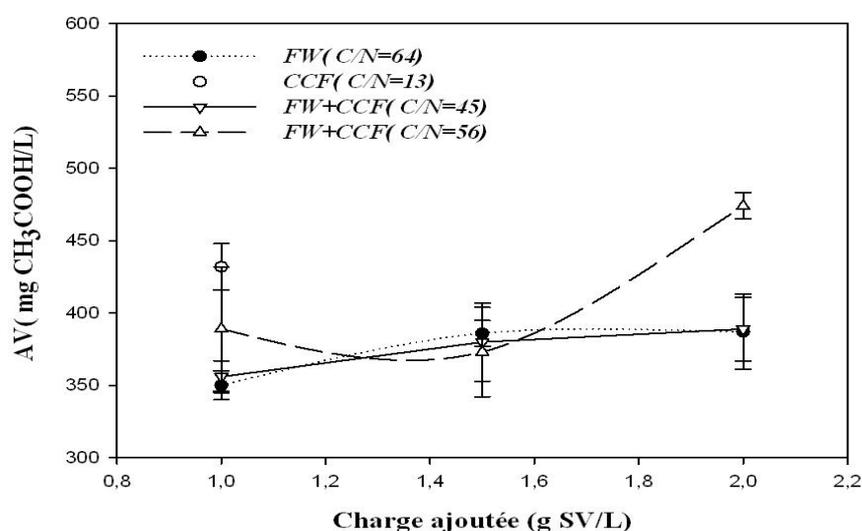


Figure 27: Evolution de l'AV en fonction des charges ajoutées

La variation de la concentration des acides gras volatils dans le digesteur influence directement sur le rendement de la digestion ainsi que sur la qualité et le volume du biogaz produit. En effet un déséquilibre entre les phases acidogène et méthanogène résulte une accumulation d'acides. Comme rapporté dans la littérature, une concentration d'acidité volatile inférieure à 1000 mg CH₃COOH/L (175), assure une stabilité du fonctionnement du digesteur.

Les résultats représentés dans la figure 27 montrent que l'acidité volatile varie entre 350 et 474 mg CH₃COOH/L pour tous les digesteurs soit en digestion ou en co-digestion qui reste loin de la limite de l'inhibition, ce qui implique le bon fonctionnement de la digestion et que la stabilité de chaque digesteur est maintenue.

Une augmentation en acides gras volatils dans le digesteur peut provenir de différentes causes :

- Surcharge de matière organique dans le digesteur

- Entrée de produits toxiques pour les bactéries

c. *Variation de l'Alcalinité*

L'alcalinité est un autre paramètre de contrôle de la stabilité de la digestion anaérobie ; une diminution importante de cette dernière exprime une production conséquente d'acide, soulignant ainsi un déséquilibre entre la phase acidogène et la phase méthanogène.

L'alcalinité due aux bicarbonates de calcium doit être relativement élevée pour bien fonctionner. On considère, en général, qu'il est nécessaire d'avoir au moins à 1000 mg/L d'alcalinité (exprimée en mg de CaCO₃ par litre) dans un réacteur qui fonctionne bien (60). Le carbonate joue non seulement le rôle de pouvoir tampon mais contribue aux équilibres des diverses formes du gaz carbonique dissous.

Le tableau 21 et la figure 28 présentent les valeurs moyennes de l'alcalinité dans chaque digesteur en fonction des charges ajoutées.

Tableau 21: Les valeurs moyennes de l'alcalinité en fonction des charges ajoutées

Charges ajoutées (g SV/L)	Valeurs moyennes de l'alcalinité (mg CaCO ₃ /L)			
	FW (C/N=64)	CCF (C/N=13)	FW+CCF (C/N=45)	FW+CCF (C/N=56)
1,0	8794± 080	9772±536	8895±078	9369±123
1,5	9022± 050		8865±159	8824±083
2,0	8875± 072		8885± 373	9374±153

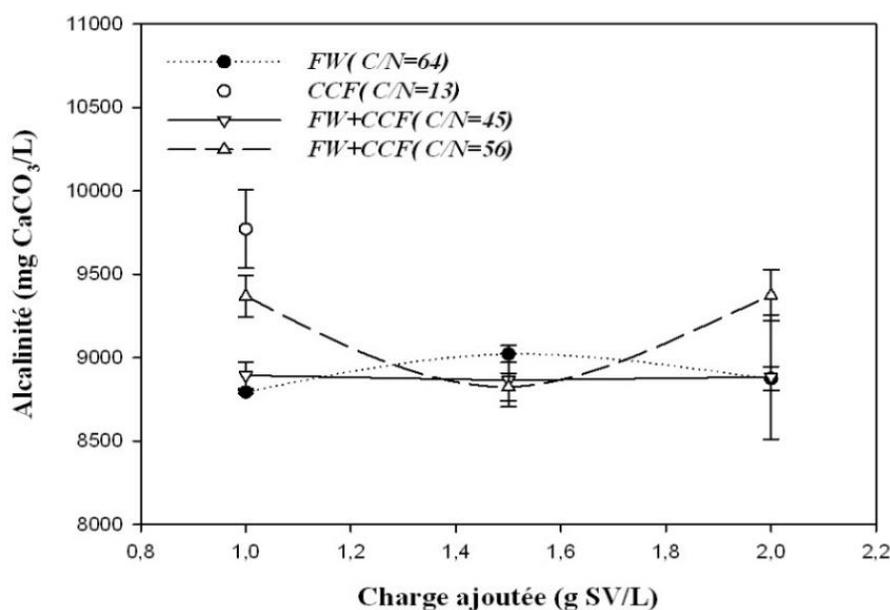


Figure 28: La variation des valeurs de l'alcalinité au cours de la phase de traitement du substrat

Le tableau 21 et la figure 28 montrent la variation des valeurs de l'alcalinité au cours de la phase de traitement du substrat pour les expériences de la mono-digestion et de la co-digestion. Comme l'on peut constater, les valeurs de l'alcalinité ont un peu diminuées dès l'ajout de la charge 1,5 g SV/L dans les deux digesteurs de co-digestion pour se stabiliser à des valeurs presque similaires aux valeurs initiales pour la charge 2,0 g SV/L, les deux mélanges ont enregistré presque une stabilité au niveau des valeurs de l'alcalinité du début de l'ajout des charges jusqu'à la fin du processus de co-digestion.

On peut remarquer ainsi que la plus haute des moyennes (9772 ± 536) a été enregistrée dans le cas de la mono-digestion du CCF. Les valeurs de l'alcalinité en mono-digestion du FW restent dans l'intervalle de 8794-8875 mg CaCO₃/L du début de l'ajout des charges jusqu'à la fin du processus de la digestion.

Les co-substrats communément utilisés en co-digestion sont caractérisés par une forte teneur en carbone facilement biodégradable, ce qui leur confère un fort rapport C/N, un faible pouvoir tampon et une forte production d'AGV selon le niveau de biodégradabilité. Ces paramètres s'accordent bien avec les déchets alimentaires.

Donc afin d'éviter un échec probable de la digestion des déchets alimentaires, la meilleure approche consiste à être digéré avec d'autres déchets ayant une capacité tampon suffisante.

En fait, les déchets de CCF ont joué aussi un rôle important dans la co-digestion en augmentant le pH et le pouvoir tampon du mélange (FW+CCF). De plus les valeurs élevées de l'alcalinité du CCF rendent le processus plus résistant à l'influence de l'accumulation des AGV ce qui justifie la stabilité et le maintien des valeurs d'alcalinité dans l'intervalle optimal. Les déchets alimentaires sont caractérisés par leur hydrolyse rapide, ce qui conduit à l'acidification du digesteur, et à l'inhibition du processus de DA. Par conséquent, la co-digestion de ces déchets avec d'autres substrats comme le CCF est primordiale pour assurer la stabilité au niveau du digesteur.

d. Le rapport AV/Alc

Le rapport AV/Alc est un paramètre largement utilisé pour surveiller la stabilité des processus de digestion anaérobie, car il permet d'indiquer si les acides sont en équilibre avec l'alcalinité. Le rapport optimal d'acides gras volatils et de l'alcalinité devrait être inférieur à 0,3 ou 0,4(176).

Le tableau 22 et la figure 29 présentent les valeurs moyennes du rapport AV/Alc dans chaque digesteur en fonction des charges ajoutées.

Tableau 22: Les valeurs moyennes du rapport AV/Alc en fonction des charges ajoutées

Charges ajoutées (g SV/L)	Valeurs moyennes du rapport AV/Alc			
	FW (C/N=64)	CCF (C/N=13)	FW+CCF (C/N=45)	FW+CCF (C/N=56)
1,0	0,0397±0,0002	0,0400± 0,0007	0,0400±0,0002	0,0400±0,0002
1,5	0,0400± 0,0007		0,0415± 0,0006	0,0430±0,0006
2,0	0,0435± 0,0007		0,0450± 0,0001	0,0515±0,0003

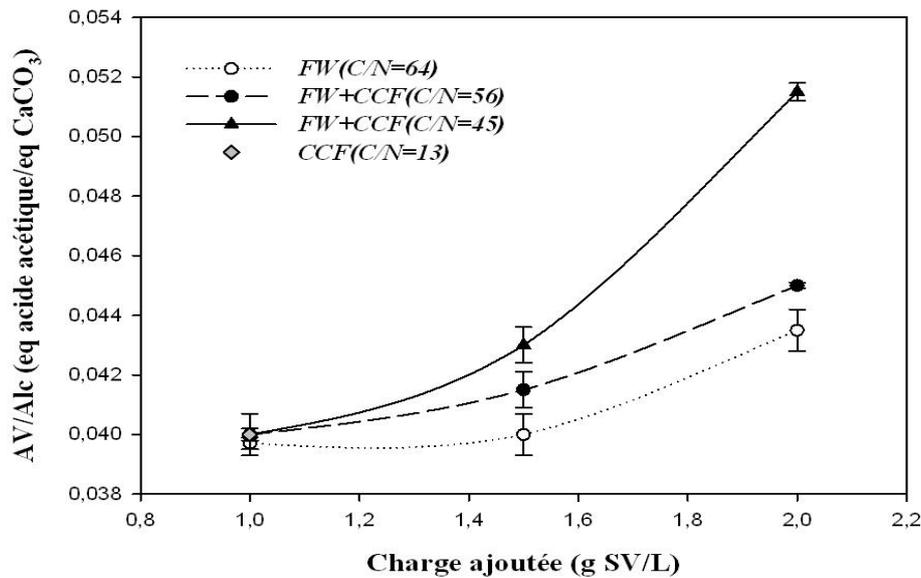


Figure 29: Evolution du rapport AV/Alc en fonction des charges ajoutées

La figure 29 nous montre que le rapport AV/Alc augmente vers la fin de chaque digesteur en mono-digestion et co-digestion pour atteindre 0,0435 ; 0,0450 ; 0,0515 pour FW, le mélange à C/N= 45 et 56 respectivement. La valeur moyenne du rapport pour la mono-digestion du CCF à charge constante atteint 0,0400.

Pour toutes les expériences, le rapport AV/Alc augmente avec la charge ajoutée aux réacteurs. Cependant, les valeurs du rapport étaient nettement inférieures aux seuils d'inhibition et comprises entre 0,0397 et 0,0515. Plus précisément, ce rapport indique le bon fonctionnement des réacteurs, sans risque d'acidification.

e. Evaluation de la dégradation de la matière organique

La variation de la matière organique dans le digesteur présente une autre variable du contrôle de la digestion anaérobie. On peut exprimer cette variable soit en demande chimique en oxygène DCO ou bien en solides volatils (SV). Durant les expériences, les résultats obtenus sont exprimés en fonction des solides volatils (SV).

Le tableau 23 et la figure 30 présentent les valeurs moyennes du SV dans chaque digesteur en fonction des charges ajoutées.

Tableau 23: Les valeurs moyennes du SV en fonction des charges ajoutées

Charges ajoutées (g SV/L)	Valeurs moyennes du SV (mg SV/L)			
	FW (C/N=64)	CCF (C/N=13)	FW+CCF (C/N=45)	FW+CCF (C/N=56)
1,0	6957±100	7907±098	7394±120	6983±070
1,5	6644±086		6382±085	6362±089
2,0	7966±070		7500±065	7715±045

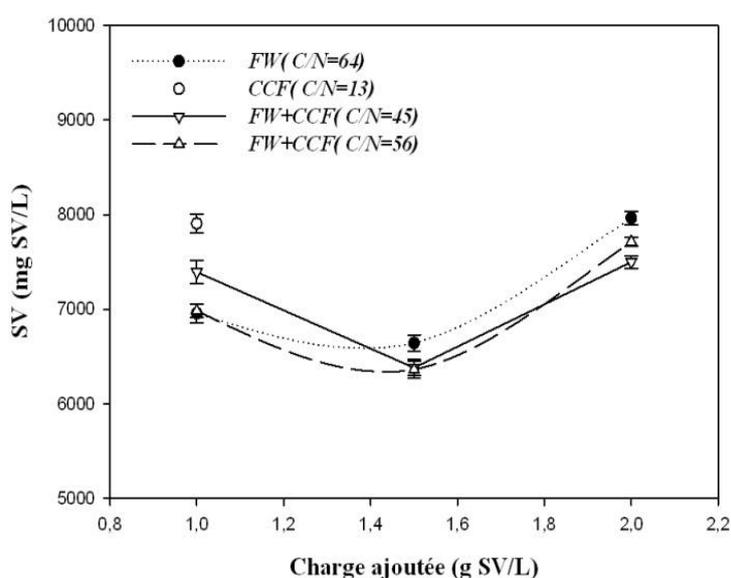


Figure 30: Evolution du SV en fonction des charges ajoutées

La détermination de la concentration des substances volatiles fournit des informations sur la dégradation de la matière organique biodégradable totale au cours de la digestion anaérobie mésophile.

La figure 30 montre une augmentation du solide volatil dans les trois digesteurs (FW, CCF+FW à C/N =45 et 56) vers la dernière charge 2,0 g SV/L, cette augmentation est due à l'accumulation du substrat non-biodégradable. Pour la charge 1,5 g SV/L, on remarque une diminution de ce dernier ce qui montre la biodégradation de la matière organique par les bactéries. Cette diminution a été accompagnée par l'enregistrement d'un potentiel maximal au niveau de cette charge.

Pour le digesteur alimenté par le substrat CCF, le SV moyen enregistré pour la charge constante 1,0 g SV/L est de l'ordre de 7907 mg SV/L, et pour la dernière charge en GAL (75%

CCF+25 % GAL), le SV atteint 7966, cette diminution montre la biodégradation de la matière organique par les bactéries, mais vers la dernière répétition de la charge 1,0 g SV/L, le SV augmente de façon très significative pour atteindre 9383 qui a provoqué l'accumulation de la matière organique non –biodégradable qui est traduit par l'arrêt de digesteur .

f. Variation de l'azote ammoniacal

L'ammoniac libre NH_3 et l'ion ammonium NH_4^+ constituent les deux formes d'azote inorganique soluble. Cependant en digestion anaérobie, l'ammoniac a été désigné comme la principale source d'inhibition à cause de sa capacité à traverser la membrane cellulaire et à pénétrer le contenu cellulaire des microorganismes (177). Les archées méthanogènes sont les plus sensibles à sa présence. Au-delà de 200 mg/L, l'azote ammoniacal favoriserait la digestion anaérobie (178).

Le tableau 24 et la figure 31 présentent les valeurs moyennes du NH_4^+ dans chaque digesteur en fonction des charges ajoutées (trois digesteurs).

Les concentrations inhibitrices de l'azote ammoniacal présentent une grande variabilité, du fait des nombreux facteurs contrôlant l'inhibition (31). Ces facteurs sont le pH, la température, la présence d'ions et l'acclimatation *R. Moletta* (179), renseigne qu'une concentration entre 1500 mg/L et 3000 mg/L est modérément inhibitrice, tandis qu'au-delà de 3000 mg/L on observe une forte inhibition.

L'azote est un facteur important pour les bactéries présentes dans le digesteur, mais un excès de ce dernier inhibe partiellement ou totalement le processus de digestion et donc la rupture de la production de biogaz. Ce phénomène peut survenir notamment lorsqu'on utilise certains effluents ou sous-produits riches en azote.

Dans ce contexte, le contrôle de NH_4^+ dans le milieu de fermentation est utile au pilotage de l'installation et au suivi des performances.

Tableau 24: Les valeurs moyennes du NH_4^+ en fonction des charges ajoutées

Charges ajoutées (g SV/L)	Valeurs moyennes du NH_4^+ (mg N/L)		
	FW (C/N=64)	FW+CCF (C/N=45)	FW+CCF (C/N=56)
1,0	959±04	1038±13	883±25
1,5	715±10	962 ±55	729±14
2,0	898±11	1307±24	852±26

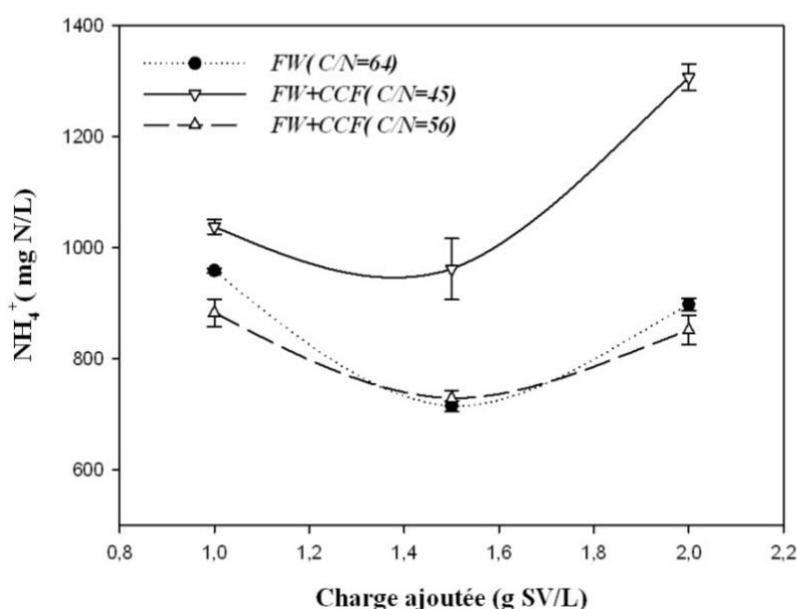


Figure 31: Les valeurs moyennes du NH_4^+ en fonction des charges ajoutées

La figure 31 nous présente la variation de la concentration de l'azote ammoniacal dans les trois digesteurs, cette valeur diminue pour la charge 1,5 g SV/L et augmente à nouveau après l'ajout de la charge 2,0 g SV/L.

Vers la fin de chaque digesteur cette valeur varie entre 898, 1307 et 852 mg NH_4^+ /L, elle est inférieure à la valeur qui peut inhiber le processus de digestion anaérobie qui est de l'ordre de 2000 mg NH_4^+ /L. La figure 30 présente la variation de la concentration de l'azote ammoniacal dans les deux digesteurs RA et RB alimentés par CCF en fonction du temps à charge constante 1,0 g SV/L. On remarque que pour la charge constante 1,0 g SV/L, la concentration de l'azote ammoniacal varie de façon significative pour atteindre des valeurs maximales vers la fin de l'expérience spécialement après 400 heures et qui a provoqué une accumulation d'azote pour les deux digesteurs pour la même charge. Les valeurs maximales enregistrées sont de l'ordre 920 et 750 mg N- NH_4^+ /L (pour RB et RA respectivement). Néanmoins, ces deux va-

leurs maximales restent inférieures à la limite d'inhibition de la DA, mais ils ont influencé sur la continuité de l'expérimentation.

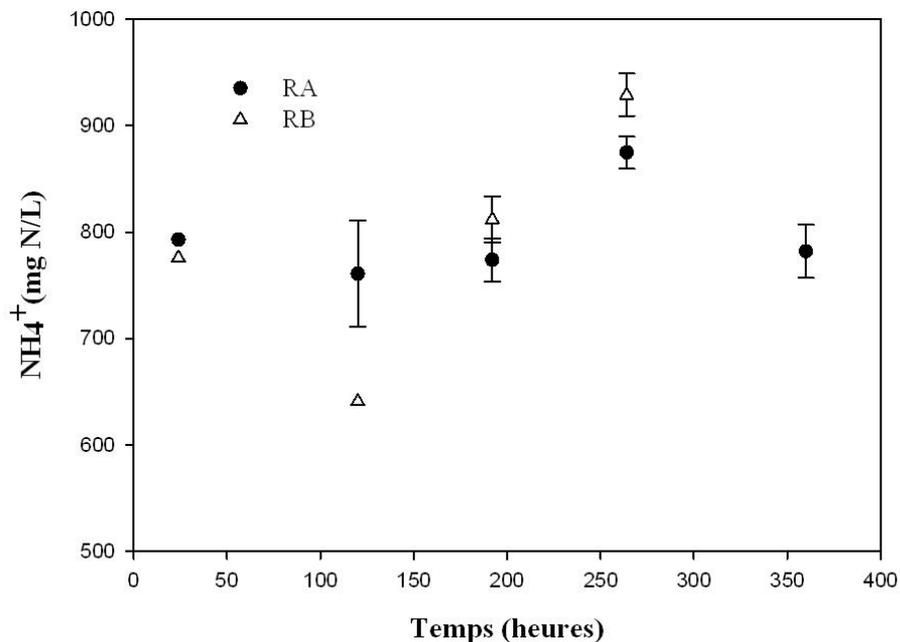


Figure 32: La variation de la concentration de l'azote ammoniacal dans les deux digesteurs alimentés par CCF en fonction du temps à charge constante 1,0 g SV/L

L'ammoniac libre a été calculé en fonction de la concentration en azote ammoniacal, de la température et du pH en suivant la procédure décrite par Emerson, Russo, Lund et Thurston (180). La production de biogaz à partir de matières premières riches en azote comme le CCF entraînent la libération d'ammoniac (NH_3), provoquant une inhibition du processus microbien. La valeur seuil d'ammoniac rapportée pour une production de biogaz stable varie considérablement d'une étude à l'autre, probablement en raison des différences de conditions de fonctionnement (181).

La forme NH_3 (FA) est plus toxique pour la digestion anaérobie que la forme ammonium et une augmentation du pH résulte une toxicité accrue, il est donc opportun de maintenir le pH dans l'optimum de croissance des micro-organismes.

Une étude a montré qu'il y a une accumulation d'AGV jusqu'à 316 mg /L et une augmentation significative du NH_3 (FA) lors de la digestion anaérobie du lisier, à un pH de fonctionnement de 8,0. Cependant, la concentration de NH_3 (FA) réduit instantanément à 86 mg/L lorsque le pH a été ajusté à 7,4. Le pH réduit l'utilisation accrue des acides gras volatils par les bactéries et par conséquent une augmentation de la production de biogaz (182).

Lors d'une autre étude, une augmentation de la production de méthane au cours du traitement thermophile par digestion anaérobie du fumier de vache a été observée lorsque le pH a été réduit de 7,5 à 7,0 (183).

Autres auteurs (184), ont examiné l'effet du pH de fonctionnement sur un mélange de déchets d'un rapport C/N de 15 pour différentes valeurs de pH de 4,5 ; 5,5 ; 6,5 ; 7,5 et 8,5. L'étude a montré que la production cumulative de biogaz variait de 1258 mL à pH= 8,5 à 6518 mL à pH=6,5, une production élevée d'ammoniac de 3473 mg/L a été observée à pH 8,5. Cependant, à pH 6,5 la production cumulée de biogaz et l'accumulation d'ammoniac ont été 6515 mL et 817 mg/L respectivement.

Egalement, la température de fonctionnement de la digestion anaérobie a un effet significatif sur l'accumulation et la croissance microbienne. Lorsque la température d'un processus de DA est augmentée, le taux de croissance microbienne augmente, cela augmentera l'accumulation de NH₃. La figure 33 présente la variation de la concentration d'ammoniac libre dans les deux digesteurs alimentés par CCF en fonction du temps à charge constante 1,0 g SV/L.

A partir de cette figure, on remarque que les concentrations les plus élevées sont enregistrées vers la fin des expériences, avec 72 mg /L pour RA et 38 mg/L pour RB. Les concentrations les plus élevées étaient inférieures aux seuils d'inhibition décrits dans la littérature par *Sung et Liu* (143), mais l'effet indésirable de la teneur élevée en ammoniac (à charge constante 1,0 g SV/L) est devenu visible dans le comportement du rendement en méthane de la digestion anaérobie du CCF.

Cette instabilité et cette inhibition de la mono-digestion anaérobie du CCF pourraient être dues à une teneur élevée en ammoniac libre, à une accumulation d'azote qui a causé un arrêt de la production de méthane au niveau de la charge 1,0 g SV/L. Dans une autre étude, un rapport carbone /azote (C/N) de 32 de la matière première semblait entraîner une réduction de 30% de la formation d'ammoniac dans un digesteur qu'un rapport C/N de 27. Les auteurs ont recommandé d'équilibrer le rapport C/N, afin de réduire et surmonter l'inhibition de l'ammoniac (185).

Une co-digestion du CCF avec un autre déchet facilement biodégradable comme les déchets alimentaires a été recommandé pour équilibrer le rapport C/N et éviter toute sorte d'inhibition par l'ammoniac.

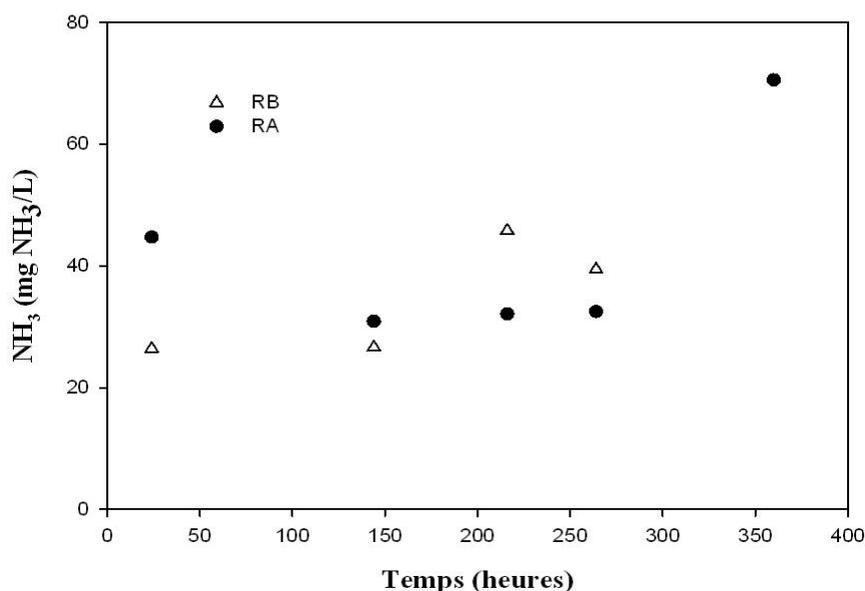


Figure 33: La variation de la concentration de l'azote ammoniacal libre dans les deux digesteurs alimentés par CCF en fonction du temps à charge constante 1,0 g SV/L

2. Variation du potentiel méthanogène lors de la digestion et co-digestion

a. Production expérimentale de méthane cumulé

Le volume du méthane produit a été mesuré tout au long de l'expérience. La quantité du méthane cumulée produite au cours de cette phase de montée en charge de la biomasse pour les expériences de la mono-digestion et de la co-digestion, est représentée dans les figures 34 et 35. On peut remarquer que la production de méthane augmente avec l'augmentation de la quantité ajoutée du substrat. Le maximum du méthane cumulé (712 NmL CH₄) est obtenu dans le cas de la co-digestion de FW et CCF à C/N=45 après l'ajout de la charge 1,5 g SV/L, et son minimum est observé dans le cas de la mono-digestion de CCF (247 NmL CH₄) pour la charge constante 1,0 g SV/L.

On peut constater ainsi que le temps nécessaire pour que la charge ajoutée soit complètement dégradée augmente aussi avec l'augmentation de la quantité ajoutée du substrat. La charge 2,0 g SV/L ajoutée dans les digesteurs traitant la mono-digestion du FW et la co-digestion de FW et CCF a enregistré la plus longue durée (entre 130 et 140 heures) pour sa dégradation complète suivi par la charge 1,5 g SV/L et la charge 1,0 g SV/L qui a passé le minimum du temps de dégradation par rapport aux autres charges ajoutées au digesteurs.

Pour les digesteurs de co-digestion, le volume du méthane cumulé augmente en augmentant la charge ajoutée (1,5 g SV/L) jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur maximale puis il diminue

vers la fin de l'expérience. Pour le digesteur alimenté par les déchets alimentaires (FW), le volume de méthane cumulé augmente ainsi en augmentant la charge jusqu'à atteindre son maximum pour la charge 2,0 g SV/L (446 NmL CH₄).

En outre, les pentes des différentes courbes diminuent également avec le temps à la fin de chaque charge. Cette diminution de la pente, accompagnée d'une réduction du volume de méthane produit, peut être expliquée par la diminution progressive de la concentration en substrat biodégradable. Pour toutes les courbes des charges 1,0 et 1,5 g SV/L on peut distinguer quatre phases :

- Une première phase courte qu'on peut appeler phase de latence, car en réalité là on observe un temps de latence d'environ quelques minutes après l'ajout du substrat où il n'y a pas de production de méthane. L'apparition de la phase de latence est due au processus d'adaptation des bactéries au nouvel environnement dans lequel les cellules bactériennes s'adaptent et initient une croissance exponentielle.
- Une deuxième phase durant laquelle la production du méthane est maximale parce que les bactéries ont synthétisé tout le système enzymatique nécessaire à la dégradation de la matière.
- Une troisième phase de ralentissement durant laquelle la production du méthane commence à baisser. Cela revient principalement à la diminution de la quantité de substrat disponible pour les bactéries.
- Une quatrième phase stationnaire durant laquelle la production de méthane est nulle (arrêt de production) à cause de l'épuisement du substrat.

Les courbes qui représentent l'évolution de production de méthane après l'ajout de la charge 2,0 g SV/L ont une allure différente par rapport à les charges 1,0 et 1,5 g SV/L, elle est sous forme de S et commence par une longue phase de latence (presque 20 heures).

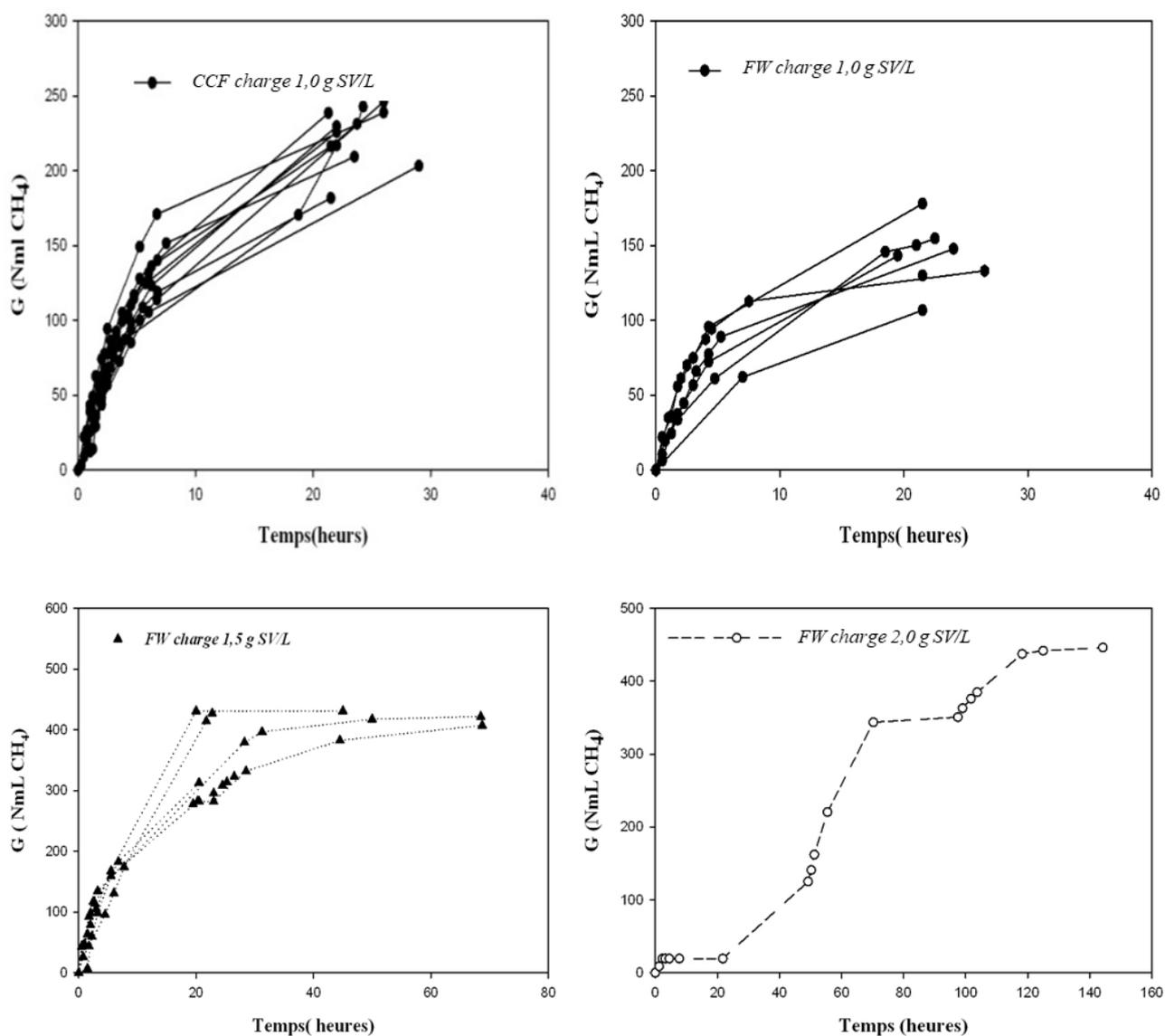


Figure 34: Production de méthane cumulée au cours de la mono-digestion anaérobie de CCF et FW pour toutes les charges

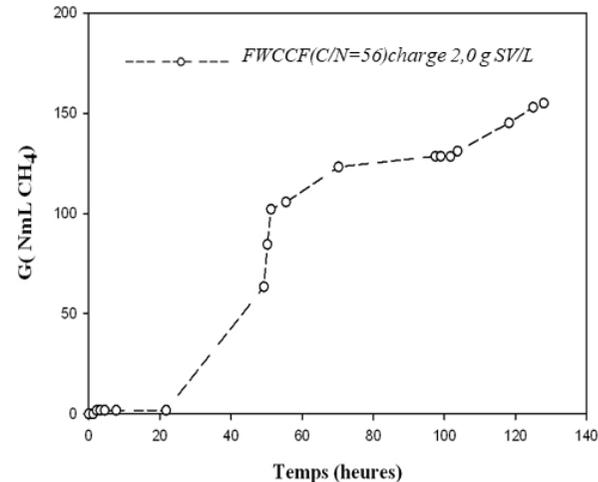
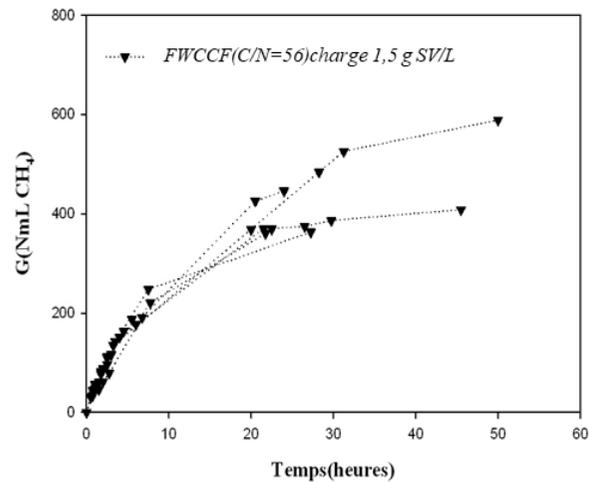
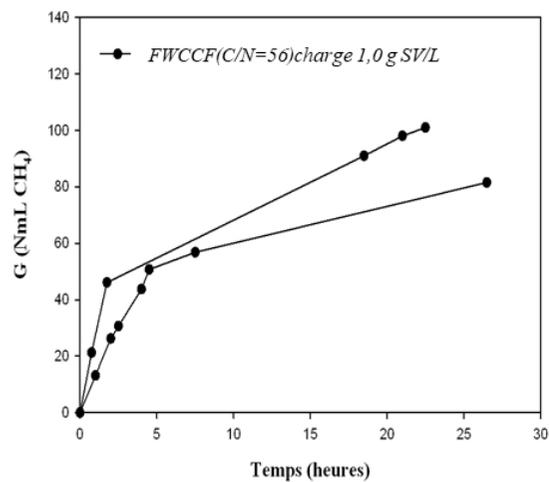
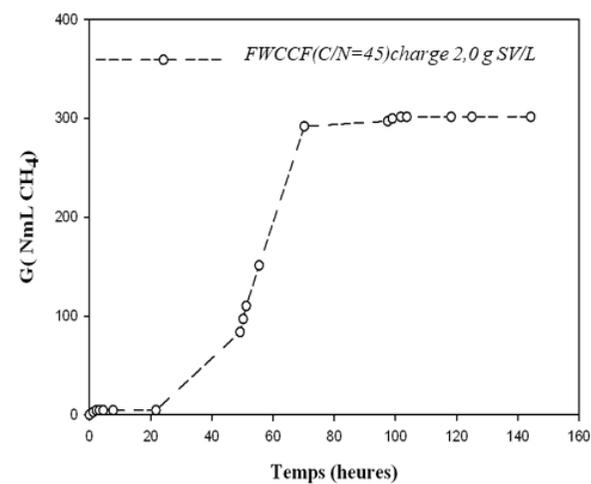
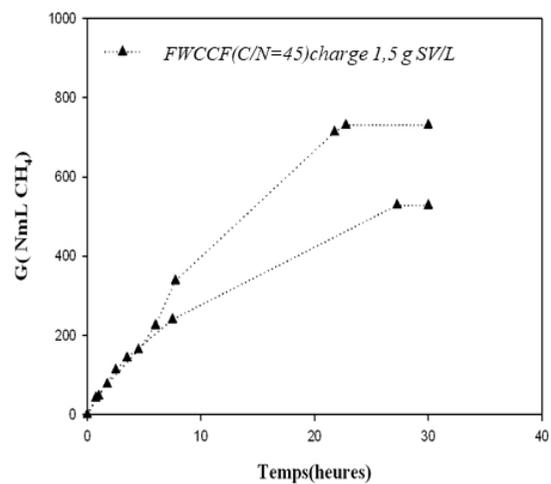
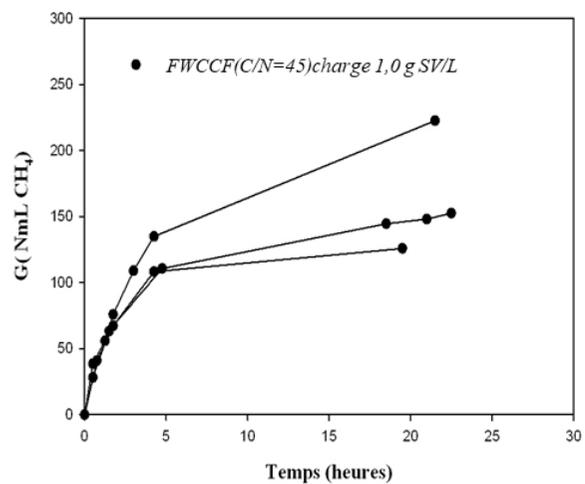


Figure 35: Production expérimentale de méthane cumulée lors de la co-digestion du CCF et FW

b. Production expérimentale maximale de méthane

La production expérimentale maximale du méthane pour chaque charge ajoutée des expériences de la mono-digestion et de la co-digestion est illustrée dans le tableau 25 et la figure 36. On peut remarquer que la production de méthane augmente avec l'augmentation de la quantité ajoutée du substrat. Le maximum du méthane cumulé (712 NmL CH₄) est obtenu dans le cas de la co-digestion de FW et CCF après l'ajout de la charge 1,5g SV/L pour C/N=45, et son minimum est observé dans le cas de la mono-digestion de CCF (247 NmL CH₄) pour la charge constante 1,0 g SV/L.

Tableau 25: Les valeurs maximales de production de méthane pour chaque charge ajoutée

Charges ajoutées (g SV/L)	Valeurs maximales de production de méthane (NmL CH ₄)			
	FW (C/N=64)	CCF (C/N=13)	FW+CCF (C/N=45)	FW+CCF (C/N=56)
1,0	178	247	223	196
1,5	431		712	649
2,0	446		302	167

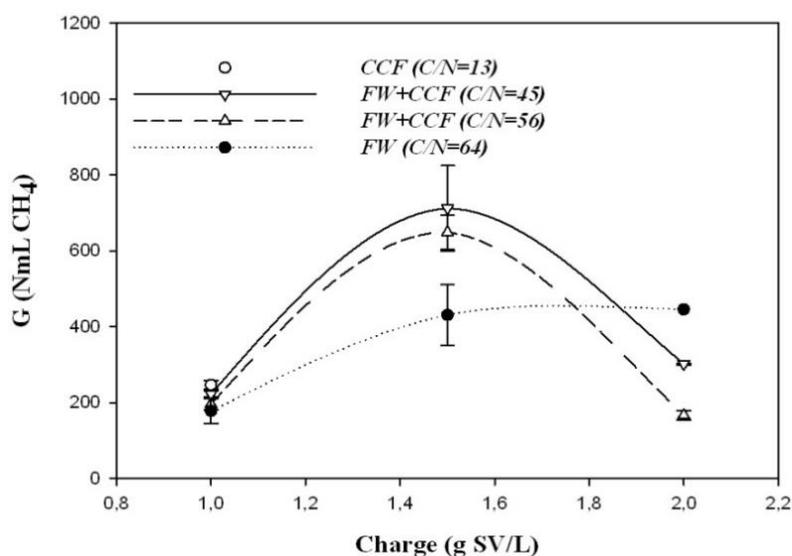


Figure 36: Les valeurs maximales de la production de méthane pour chaque digesteur

On peut conclure à partir des résultats précédents, que la co-digestion du CCF et FW pour le rapport C/N = 45, est une approche attrayante pour améliorer les rendements de la digestion anaérobie des déchets de CCF. Elle permet d'équilibrer efficacement le carbone et l'azote du mélange et qu'un rapport C/N équilibré de la matière est susceptible d'améliorer la production de méthane.

c. Variation du potentiel méthanogène en fonction des charges ajoutées

Le potentiel méthanogène représente la quantité maximale de méthane pouvant être produite par la dégradation du substrat exprimée dans les conditions normales de température et de pression. La figure 37 et le tableau 26 montrent les potentiels méthanogènes maximaux pour chaque charge ajoutée lors de la digestion et la co-digestion anaérobies du CCF et FW.

Tableau 26: Les valeurs maximales du potentiel méthanogène pour chaque charge ajoutée

Charges ajoutées (g SV/L)	Les valeurs maximales du potentiel méthanogène (NmL CH ₄ /g SV)			
	FW (C/N=64)	CCF (C/N=13)	FW+CCF (C/N=45)	FW+CCF (C/N=56)
1,0	178	247	223	196
1,5	287		475	433
2,0	223		151	84

A partir du tableau 26, on peut constater que le potentiel maximal du méthane a été enregistré pour tous les digesteurs pour la charge 1,5 g SV/L.

Le potentiel méthanogène le plus faible a été enregistré dans le cas de la mono-digestion du CCF avec une valeur de 247 NmL CH₄/g SV, les deux co-digestions du CCF et FW ont enregistré un potentiel maximal de 475 et 433 NmL CH₄/g SV pour C/N= 45 et 56 respectivement.

On peut déduire que la co-digestion du FW et CCF spécialement pour C/N = 45 a permis une amélioration remarquable au niveau du potentiel méthanogène pour la charge 1,5 g SV/L.

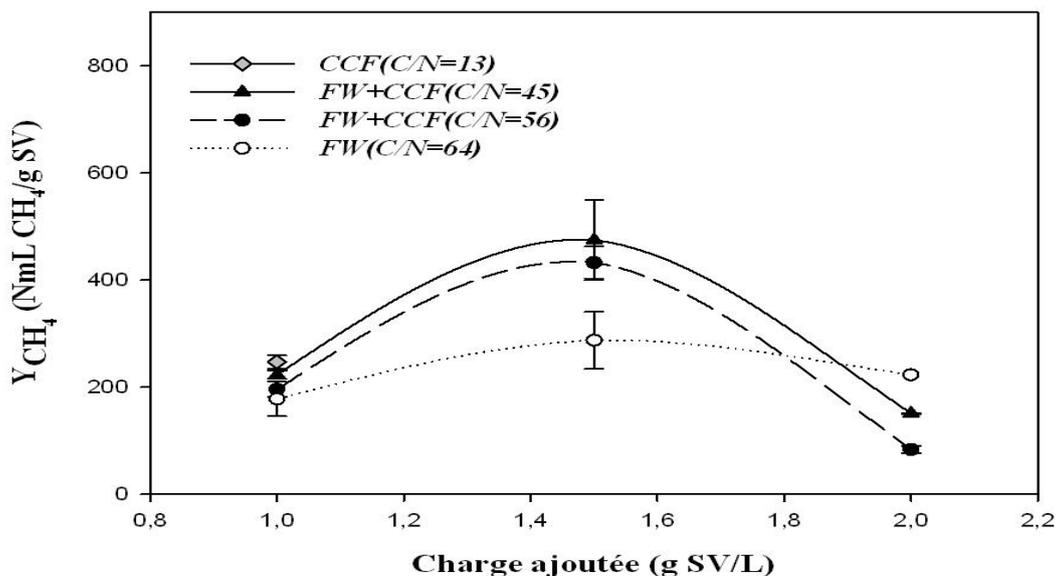


Figure 37: Les potentiels méthanogènes maximaux pour chaque charge ajoutée

Les déchets de chou et chou-fleur sont caractérisés, principalement par une forte composition en azote qui se traduit par un faible rapport carbone/azote. Cette caractéristique, rend leur dégradation plus difficile, ce qui conduit à une instabilité de digesteur, accumulation de l'azote, une faible production de méthane.

Pour notre étude, la mono-digestion du CCF a enregistré le potentiel méthanogène le plus faible à charge constante 1,0 g SV/L avec une valeur de 247 NmL CH₄/g SV. Dans la bibliographie de nombreuses études ont été menées sur la digestion anaérobie de chou et chou-fleur. Parmi les études pertinentes, la plupart se sont focalisées sur la comparaison de la digestion de chou et chou-fleur avec d'autres substrats. D'autres ont cherché à explorer la co-digestion anaérobie de chou ou chou-fleur avec autres substrats. Xiaoying Dong *et al* (43), ont étudié la digestion anaérobie des déchets de chou chinois dans un digesteur pilote à deux étages dans des conditions mésophiles de température 37 °C, la production optimale de biogaz était de 0,62 m³/(kg SV). Sanmooga Savoo *et al* (89), ont étudié la digestion anaérobie des déchets de chou et chou-fleur avec un prétraitement micro-onde, le plus haut rendement en biogaz était de 0,271 L/g à une irradiation aux micro-ondes de 350 W pendant 30 min. Gopi Krishna Kafle *et al* (40), ont étudié la digestion des déchets de chou chinois (CCW) générés par une usine. Le test en mode batch a été effectué pendant 96 jours dans des conditions mésophiles (36,5 °C) (Expérience 1) et thermophiles (55 °C) (Expérience 2) à des rapports F/M (g SV Substrat/g SV inoculum) de 0,5, 1,0 et 2,0. Le rendement en biogaz exprimé en solides volatils (SV) est passé de 591 à 677 mL/g SV sous conditions mésophiles et 434 à 639 mL/g SV dans des conditions thermophiles lorsque le rapport F/M est augmenté de 0,5 à 2,0.

Hu Y et al (42), ont étudié la digestion anaérobie de chou et chou-fleur, le potentiel méthanogène de chou trouvé est de l'ordre de 204 mL CH₄/g SV ajouté et pour le chou-fleur est de l'ordre de 249 mL CH₄/g SV ajouté, qui reste presque en accord avec les résultats trouvés lors de notre étude. Au regard du besoin d'améliorer la stabilité de la digestion anaérobie des déchets agricoles de chou et chou-fleur et de maintenir un équilibre du rapport carbone/azote, plusieurs auteurs voient la nécessité d'utiliser ces déchets en co-digestion anaérobie.

Les déchets alimentaires ont une composition très nutritive riche principalement en protéine et lipide et ils sont caractérisés par leur biodégradabilité élevée et un important potentiel méthanogène. Pour notre étude le potentiel méthanogène maximal enregistré pour la mono-digestion des déchets alimentaires est de l'ordre de 287 NmL CH₄/g SV pour la charge 1,5 g SV/L. Cette valeur est légèrement inférieure aux résultats présentés dans la bibliographie. Le potentiel varie en fonction de la composition des déchets qui est fortement hétérogène.

De nombreuses études ont été menées sur la digestion anaérobie des déchets alimentaires. Parmi les études pertinentes, la plupart se sont concentrées sur l'utilisation des déchets alimentaires comme des co-substrats. D'autres ont cherché à explorer des méthodes de prétraitement des déchets alimentaires. *Heo et al* (81), ont déterminé les rendements en méthane de différents déchets alimentaires à 37 °C en 28 jours de digestion. Ils étaient 482, 294, 277 et 472 mL/g SV pour la viande cuite, déchets de riz, de chou frais et d'aliments mélangés respectivement. Dans une autre étude, *Cho et park* (187), ont évalué la biodégradabilité d'un aliment coréen traditionnel composé de riz bouilli (10–15%), légumes (65–70%), viande et œufs (15–20%) et ont déclaré qu'après 40 jours, un rendement en méthane de 489 mL/g SV était enregistré.

Malgré le fort potentiel des déchets alimentaires pour produire du biogaz, ils présentent aussi quelques limites pour la digestion anaérobie, c'est le cas notamment des AGV, qui peuvent aussi bien influencer la valeur du pH dans les digesteurs que devenir toxiques à trop forte concentration pour le développement de microorganismes.

La mono-digestion des déchets alimentaires et des déchets agricoles de chou et chou-fleur peut ne pas être souhaitable. La co-digestion peut fournir un meilleur équilibre des éléments nutritifs, donc une meilleure performance des digesteurs ainsi qu'un rendement plus élevé du biogaz.

Il existe quelques exemples dans la littérature sur la valorisation des déchets de chou et chou-fleur, par l'ajout de co-substrat facilement biodégradable (alimentaires), qui pourrait améliorer la production de méthane et équilibrer le rapport des nutriments.

H. Mu et al (41), ont étudié la co-digestion anaérobie des déchets de chou (CW) avec les déchets de pommes de terre (PW) (1 :1 en SV) en mode batch et semi continu. La co-digestion en mode batch produit un rendement en méthane de 295 mL/g SV et en mode semi continu la co-digestion a enregistré un rendement en méthane maximal de 360 mL/g SV élevé respectivement par 18,4% et 24,1% par rapport à la mono-digestion de PW et CW.

Dans le même contexte, *V.S Patil.et al* (37), ont étudié la co-digestion des déchets de chou et chou-fleur avec autres déchets végétaux. Le but de l'étude était de déterminer l'effet de co-digestion sur l'amélioration du rendement en biogaz. Le potentiel de méthanisation des déchets végétaux individuels et mélangés a été effectué à l'échelle du laboratoire dans un réacteur de volume d'un litre pendant 20 jours à température ambiante (30 à 35 °C). Les déchets de pomme de terre ont produit le rendement le plus élevé en biogaz (0,697 L/g SV ajouté). Les déchets de tomate produisent un rendement en biogaz de 0,674 L/g SV. Les déchets de chou-fleur produisent un rendement en biogaz de 0,563 L/g SV. Le biogaz produit par les déchets de chou était de 0,536 L/g SV ajouté. Les déchets d'oignons produisent un rendement en biogaz de 0,483L/g SV ajouté. Le mixte de déchets végétaux produit un biogaz de 0,654 L/g SV ajouté. Il ressort des résultats obtenus que les déchets végétaux utilisés en co-digestion contenant une forte humidité et une quantité élevée de nutriments ont un effet positif sur l'amélioration de la valorisation de chou et chou-fleur en termes de potentiel méthanogène.

Pour notre étude, les résultats du potentiel méthanogène restent en accord avec les résultats obtenus dans la bibliographie malgré la différence des conditions expérimentales. On remarque toujours une augmentation remarquable du potentiel méthanogène par rapport à la mono-digestion.

La figure suivante résume les potentiels méthanogènes maximaux enregistrés lors de notre étude :

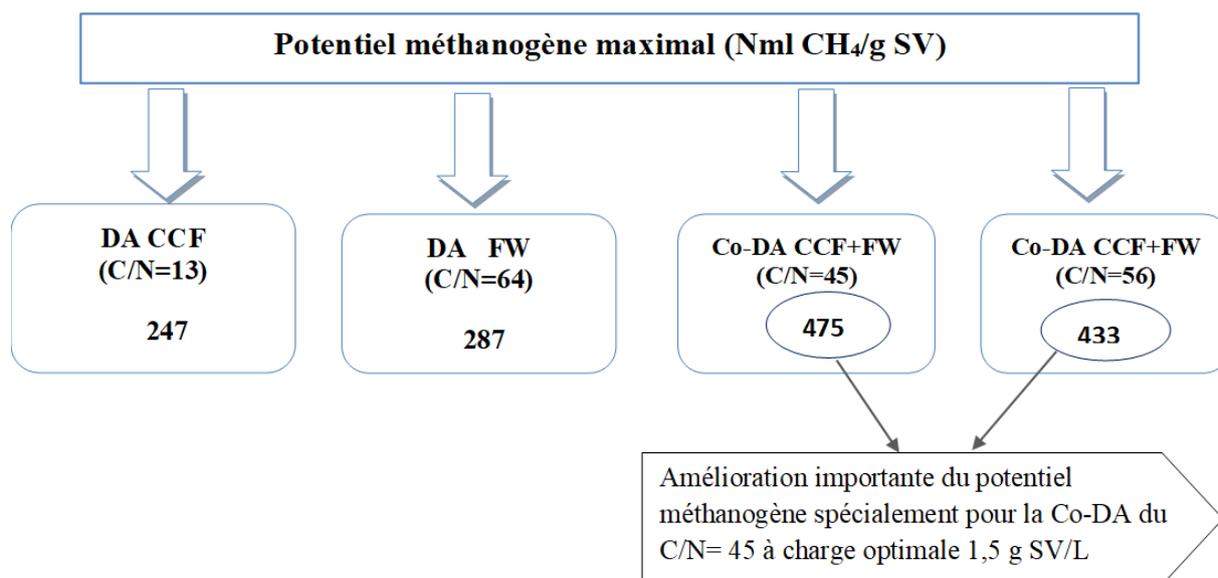


Figure 38: les potentiels méthanogènes maximaux enregistrés

d. Variation du potentiel méthanogène en fonction du rapport C/N

La composition de la matière organique ajoutée à un système de digestion joue un rôle important dans le taux de croissance des bactéries anaérobies et la production de biogaz.

Le carbone représente la principale source d'énergie pour les micro-organismes tandis que l'azote présent dans la matière première présente deux avantages, il constitue un élément essentiel pour la synthèse des acides aminés et des protéines ; et il est converti en ammoniac, qui en tant que base forte, neutralise les acides volatils produits par les bactéries fermentatives et contribue ainsi à maintenir les conditions de pH neutre indispensables à la croissance cellulaire.

Le maintien de ce rapport à une valeur optimale est nécessaire pour ne pas provoquer l'accumulation du carbone ou de l'azote qui pourrait conduire à une inhibition de la digestion. La figure 39 montre l'évolution du potentiel méthanogène en fonction du rapport C/N lors de la digestion et la co-digestion anaérobies du CCF et FW.

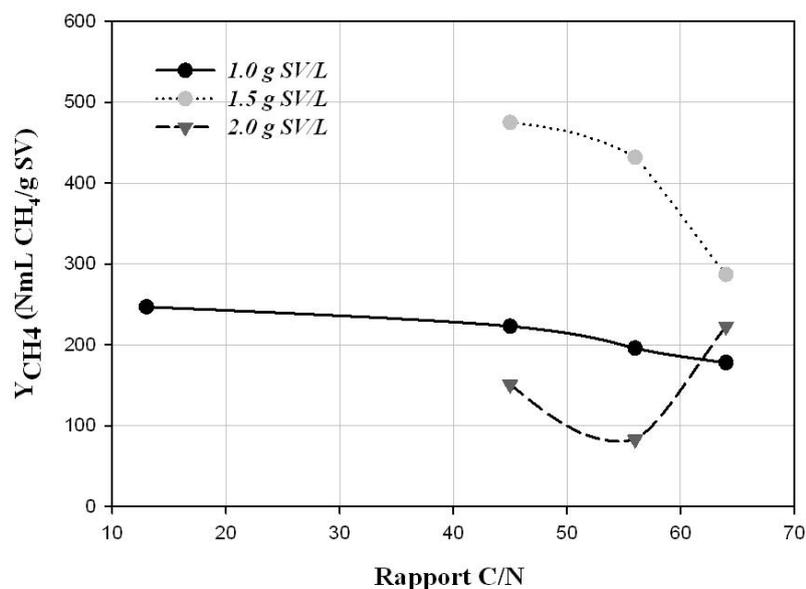


Figure 39: L'évolution du potentiel méthanogène en fonction du rapport C/N

Comme l'on peut constater à partir de la figure 39, le rapport C/N optimal pour une maximale production du méthane est C/N=45 de la co-digestion anaérobie du CCF et FW avec une production de 475 NmL CH₄/g SV, valeur légèrement supérieure à celle obtenue pour l'autre rapport C/N (C/N=56) et nettement supérieure à celle obtenue pour la mono-digestion du CCF et FW.

Le rapport C/N optimal, selon différents auteurs, se situe dans une fourchette comprise entre 20 et 30 ; cependant, autres études ont montré que le rapport C/N optimal peut souvent être différent, étant inférieur ou supérieur à cette valeur selon les conditions d'étude

Selon la figure 39, l'augmentation du rapport C/N a entraîné une diminution du rendement de méthane pour toutes les charges sauf pour la charge 1,5 g SV/L. Cette augmentation du rapport C/N a entraîné une diminution allant jusqu'à 188 NmL CH₄. Les résultats optimaux ont été obtenus à 1,5 g SV/L avec un rapport C/N de 45, atteignant la valeur maximale du méthane, qui est conforme à un taux de charge organique (TCO) maximum de 0,06 kg de matière première/m³. h.

La co-digestion du CCF et FW à C/N=45 spécialement après l'ajout de la charge 1,5 g SV/L a permis d'améliorer le rapport C/N du mélange au-dessus de celle de la mono-digestion, ce qui aboutit à une amélioration de la production de biogaz grâce à la dilution de produits chimiques toxiques tels que la forte concentration d'azote.

On peut déduire que le choix du rapport carbone/azote (C/N) adéquat de la matière première s'est révélé être un paramètre utile pour fournir des niveaux optimaux en azote. Le rapport C/N dans la co-digestion anaérobie est choisi en fonction des caractéristiques de la matière première et des paramètres opérationnels de la digestion (137).

Il existe beaucoup des études dans la littérature sur l'effet de l'équilibre du rapport C/N, par l'ajouter de co-substrat facilement biodégradable, sur l'activité méthanogène. Les résultats trouvés lors de cette étude sont en accord avec plusieurs études dans la bibliographie.

Dans une étude menée sur l'effet du rapport C/N lors de la co-digestion des déchets alimentaires et des déchets de viande sur la production du méthane, *I.Tanimu et al* (147), ont mélangé les déchets alimentaires avec un rapport carbone azote (C/N) de 17 avec des déchets de viande, de fruits et de légumes afin d'augmenter légèrement le rapport C/N à 26 et 30. Les résultats ont montré que le rendement en méthane obtenu lors de la co-digestion a augmenté de 0,352 L/g SV, 0,447 L/g SV et enfin à un rendement maximal de 0,679 L/g SV avec un rapport C/N de 17, 26 et 30, respectivement. Une efficacité maximale des déchets alimentaires de 85% a été obtenue pour un rapport C/N =30. L'augmentation du rapport C/N par la co-digestion a abouti à un pH plus stable et une meilleure activité méthanogène.

Dans le même contexte *P.Sosnowski et al* (148), ont présenté les résultats d'une co-digestion des boues d'épuration (75%) et de la fraction organique des déchets solides municipaux (25%) dans des conditions thermophiles et mésophiles. La teneur en azote est plus élevée dans les boues que dans les déchets municipaux. La co-digestion a permis de faire un équilibre du rapport C/N du mélange, ce qui est bénéfique pour le rendement en méthane. La concentration de méthane dans le biogaz était supérieure à 60%.

Dans une autre étude traitée par *A. Mshandete et al* (110), un équilibre du rapport C/N par la co-digestion de la pulpe de sisal et de déchets de poisson a montré une augmentation de 59–94% du rendement de production de CH₄ par rapport à la pâte de sisal et la mono-digestion des déchets de poisson.

Une étude qui a examiné les effets de la température et du rapport carbone/azote (C/N) sur les performances de la co-digestion anaérobie du fumier laitier (DM), du fumier de volaille (CM) et de la paille de riz (RS), *Xi. Wang et al* (83), ont montré que l'augmentation de la température améliorait le potentiel de méthane. Une inhibition significative de l'ammoniac a été ob-

servée avec un rapport C/N de 15 à 35 °C et un rapport C/N de 20 à 55 °C. L'augmentation des rapports C/N a permis de réduire les effets négatifs de l'ammoniac et des potentiels maximaux en méthane ont été atteints avec des rapports C/N de 25 et 30 à 35°C et 55°C, respectivement. Lorsque la température augmentait, il était nécessaire d'augmenter le rapport C/N de l'alimentation afin de réduire le risque d'inhibition de l'ammoniac. Ces résultats montrent l'effet interactif entre la température et le rapport C/N sur les performances de digestion. L'ajustement des proportions de substrats mélangés lors de la co-digestion anaérobie, telles que le rapport C/N, le pH et les éléments nutritifs, sont des moyens efficaces pour atteindre les performances de digestion souhaitées.

On peut déduire des différentes études que les avantages de l'équilibre du rapport C/N par co-digestion comprennent : un rendement plus élevé en biogaz et la réduction de l'accumulation des concentrations élevées et toxiques d'ammoniac.

3. Variation de la biodégradabilité lors de la digestion et co-digestion

Une autre variable opérationnelle fondamentale, qui a été déterminée, était la biodégradabilité du mélange proposé dans les conditions étudiées.

La biodégradabilité, calculée pour chaque charge ajoutée, indique le pourcentage du substrat, transformé et éliminé par les procédés de digestion et co-digestion anaérobies. Le résidu ajouté est utilisé par les bactéries anaérobies dans le digesteur pour produire du biogaz par des voies métaboliques, et pour la croissance et le maintien des cellules.

Selon la valeur moyenne de la production de méthane, le pourcentage de matière organique dégradée qui sert à la production de biogaz a été quantifié, sachant que 350 NmL CH₄/g DCO est le maximum théorique de CH₄ produit par gramme de DCO (186). Cette valeur est proportionnelle à la biodégradabilité, sans prendre en compte la matière organique dégradée utilisée lors du métabolisme cellulaire. Tenant compte de ces informations la biodégradabilité a été calculée comme suit (Tableau 27) :

$$B(\%) = Y_{CH_4} \times \frac{1 \text{ g DCO}}{350 \text{ NmL CH}_4} \quad (\text{Eq : 24})$$

Y_{CH_4} est exprimé en (NmL CH₄/g DCO)

Pour convertir le potentiel Y_{CH_4} (NmL CH₄/g SV) en NmL CH₄/g DCO on a utilisé la relation suivante (Tableau 27) :

$$Y_{CH_4} \text{ (NmL CH}_4\text{/g DCO)} = Y_{CH_4} \text{ (NmL CH}_4\text{/g SV)} \times \frac{SV \text{ (Base sèche)}}{DCO \text{ (Base sèche)}} \quad (\text{Eq : 25})$$

Comme illustré dans le tableau 27, la mono-digestion anaérobie du CCF et FW ont donné une maximale biodégradabilité de 59 % pour les charges 1,0 et 1,5 g SV/L respectivement.

La faible biodégradabilité obtenue par la mono-digestion anaérobie du CCF peut être justifiée par le fait que les résidus de chou et chou-fleur sont caractérisés par un rapport carbone/azote faible. Si ce rapport est très faible, l'azote sera libéré et accumulé sous forme d'ammoniac. D'autre part ces résidus agricoles contiennent une fraction de substances lignocellulosiques principalement la lignine et en général, elle est non biodégradable par le processus de la digestion anaérobie.

H. Yan et al (42), ont étudié la production de méthane et la biodégradabilité de plusieurs résidus spécialement ceux de chou et chou-fleur, la valeur obtenue de biodégradabilité est de 55,77% et 53,84% pour le chou et le chou-fleur respectivement. Ces valeurs sont en accord avec les résultats obtenus lors de notre étude avec une petite augmentation de la biodégradabilité pour le mixte CCF (59%).

La valeur de la biodégradabilité, en particulier pour le mélange à C/N=45, est nettement supérieure à celle de la mono-digestion des déchets alimentaires à des conditions mésophiles, cela pourrait s'expliquer par le fait que les déchets alimentaires provoquent l'instabilité pendant le processus anaérobie.

Comparé avec d'autres types de déchets agroalimentaires, les déchets alimentaires ont une biodégradabilité plus élevée que celle obtenue par la digestion anaérobie des déchets de fruits ou de légumes. *Jia Lin et al* (78) ont étudié les effets de changement du taux de mélange des fruits et des déchets de légumes (FVW) et des déchets alimentaires (FW) en Chine sur la stabilité de digestion anaérobie ; les potentiels en méthane pour les déchets de fruits et légumes (FVW) et les déchets alimentaires (FW) d'une ville du nord de la Chine ont été étudiés, à savoir 0,30 et 0,56 m³ CH₄/kg SV avec une biodégradabilité de 59,3% et 83,6%, respectivement.

D'une manière générale les déchets alimentaires se caractérisent par leur forte biodégradabilité qui varie entre 70% et plus de 90%. Cette valeur varie à cause de la grande hétérogénéité de ces déchets. Les biodégradabilités maximales ont été atteintes en utilisant CCF+FW, soit res-

pectivement 85% et 98% pour les différents rapports C/N (56 et 45) lorsque la charge était de 1,5 g SV/L. Cette charge a donc été considérée comme la charge opérationnelle optimale en termes de biodégradabilité des substrats, dans les conditions de l'étude. On peut déduire que la co-digestion vise à améliorer la biodégradabilité des deux déchets étudiés (CCF et FW) par dilution des composés toxiques, amélioration de l'activité des microorganismes et l'équilibre des nutriments.

Dans une étude qui montre le rôle de l'utilisation des déchets alimentaires comme co-substrat, le test du potentiel de méthane CH₄ (BMP) a été utilisé par *Cho et park* (81), pour évaluer la biodégradabilité d'un produit de nourriture coréenne traditionnelle et boues activées. Les résultats ont montré que la biodégradabilité du mélange a augmenté de 36,6 à 82,6% avec l'augmentation de la proportion de déchets alimentaires dans le mélange de 10 à 90%, respectivement.

Tableau 27: Les valeurs de la biodégradabilité pour chaque substrat à différentes charges ajoutées

Charges ajoutées (g SV/L)	La biodégradabilité (%)			
	FW (C/N=64)	CCF (C/N=13)	FW+CCF (C/N=45)	FW+CCF (C/N=56)
1,0	36	59	48	41
1,5	59		98	89
2,0	46		33	17

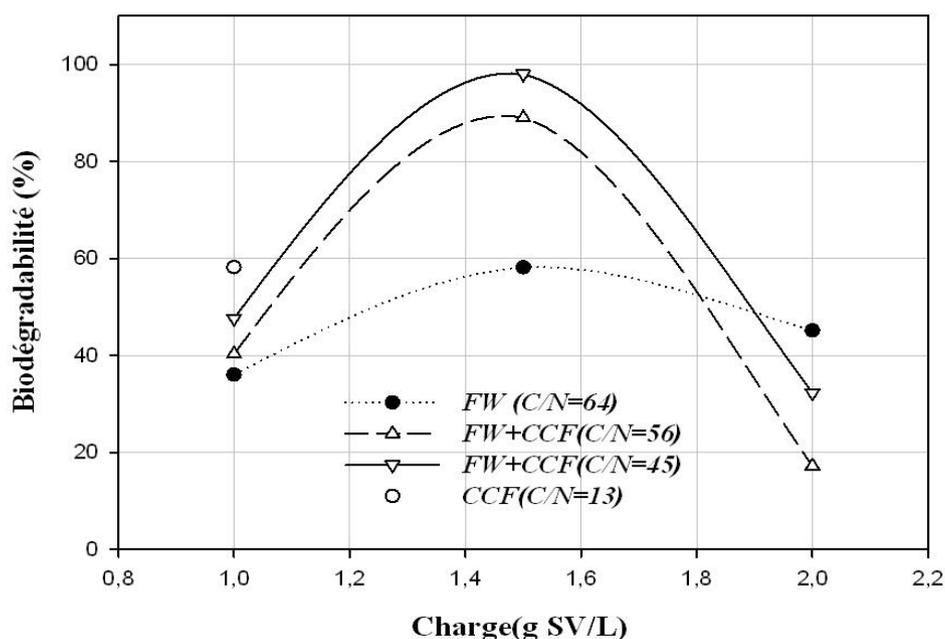


Figure 40: Les biodégradabilités obtenues pour les expériences de mono et co-digestion du CCF et FW

La figure suivante résume l'amélioration en termes de la biodégradabilité :

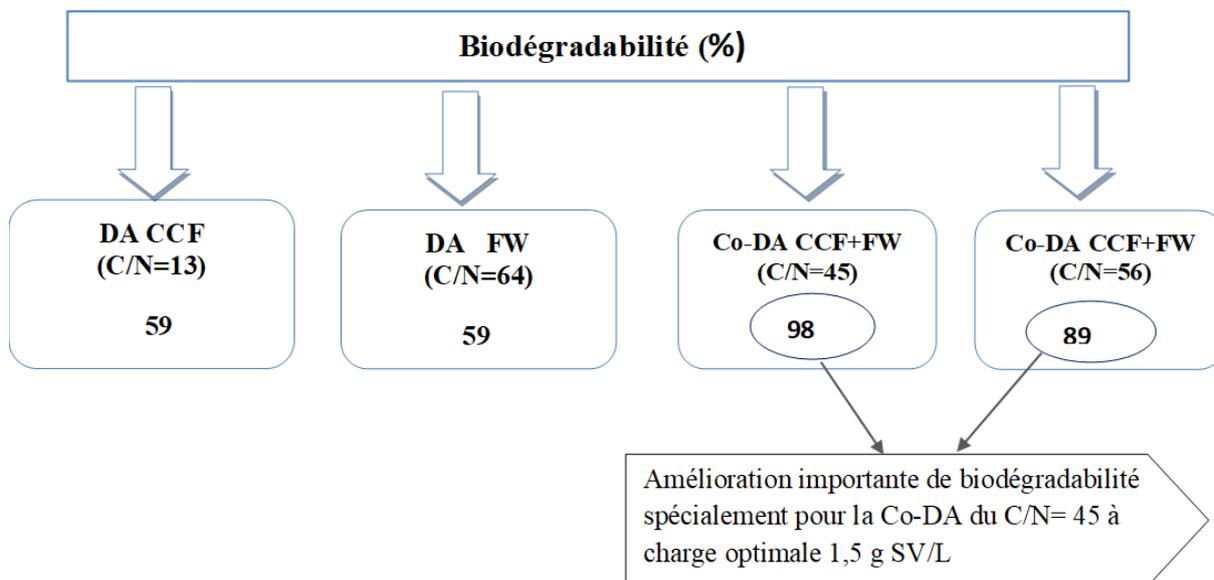


Figure 41: Les biodégradabilités enregistrées pour les différentes expériences

4. Effet de synergie

Le potentiel méthanogène d'un mélange de substrats peut être différent de la somme des potentiels méthanogènes des substrats constitutifs du mélange (187). Dans certains cas, le potentiel méthanogène d'un mélange de substrats est supérieur à la somme des potentiels méthanogènes des substrats constitutifs, ce qui traduit une synergie entre les substrats du mélange alors que, dans d'autres cas, un antagonisme est observé.

Le synergisme est considéré comme une production supplémentaire de méthane produit par la co-digestion que par la mono-digestion. De même, l'antagonisme est traduit par un rendement de méthane plus faible dans la co-digestion par rapport à la mono-digestion.

Selon *Mata-Alvarez et al* (188), la formulation des mélanges de substrats en co-digestion doit permettre la dilution des inconvénients constitutifs des substrats (présence d'éléments toxiques, taux de matière sèche élevé, faible rapport C/N, etc.), et de cumuler leurs points forts afin de constituer une synergie méthanogène. La co-digestion des substrats A et B produirait davantage du méthane CH₄, que la somme de leurs digestions anaérobies respectives (1 + 1 = 3). Les effets antagonistes peuvent provenir de plusieurs facteurs, tels que l'inhibition du pH, de la toxicité de l'ammoniac, ou une concentration élevée des AGV.

Le tableau 28 résume cette analyse pour les mélanges de la co-digestion du FW avec le déchet agricole CCF, illustrant les différences entre les rendements de méthane à partir de la co-digestion et de la mono-digestion. Le potentiel méthanogène obtenu à partir de la mono-digestion du CCF est de 247 NmL CH₄/g SV, alors que celui obtenu en mélangeant les deux substrats à différents pourcentages est amélioré à 475 et 433 NmL CH₄/g SV pour des rapports de C/N= 45 et 56 respectivement. Par conséquent, par rapport à la mono-digestion du CCF, l'utilisation de FW comme co-substrat dans la co-digestion a eu un effet synergétique.

Tableau 28: L'effet de la co-digestion sur la production du méthane.

Le mélange en termes du rapport C/N	Potentiel méthanogène (NmL CH ₄ /g SV)	Différence par rapport à la mono-digestion du CCF	Différence par rapport à la mono-digestion de FW
45	475	+228	+188
56	433	+186	+146

Le tableau 28 montre qu'il y a une différence positive (+228, +186) et (+188, +146) entre le potentiel méthanogène obtenu par la mono-digestion du CCF et FW et ceux obtenus par leurs co-méthanisation. Par conséquent, les deux co-digestions du CCF et FW ont un effet synergétique sur le mélange.

Conclusion

L'étude de la mono-digestion et de la co-digestion anaérobie des déchets alimentaires et agricoles de chou et chou-fleur (CCF) a été réalisée à l'échelle du laboratoire. Cette étude consistait à tester deux rapports C/N du mélange CCF : FW de 45 et 56. Pour toutes les expériences la phase d'activation de la biomasse et la phase d'adaptation se sont déroulées dans les conditions optimales de la digestion anaérobie.

Au cours de la phase de traitement du substrat, les valeurs moyennes des paramètres de stabilité à savoir le pH et le rapport AV/Alc ont montré une stabilité du processus dans tous les digesteurs. Ces valeurs ont varié entre 7,50 et 7,84 pour le pH et entre 0,0397 et 0,0515 pour le rapport AV/Alc loin de la valeur critique (0,3-0,4), ce qui implique le bon fonctionnement des expériences, et que la stabilité des digesteurs est maintenue. Quant au potentiel méthanogène, la mono-digestion du CCF à charge constante 1,0 g SV/L a donné le faible potentiel de

247 NmL CH₄/g SV alors que celui obtenu lors de la mono-digestion du FW a donné un potentiel plus élevé de l'ordre de 287 NmL CH₄/g SV pour la charge 1,5 g SV/L.

Pour la digestion du CCF à charge constante 1 g SV/L la concentration de l'azote ammoniacal varie de façon significative pour atteindre des valeurs maximales vers la fin de l'expérience spécialement après 400 heures et qui a provoqué une accumulation d'azote. L'effet indésirable de la teneur élevée en ammoniac est devenu visible dans le comportement du rendement en méthane de la digestion anaérobie du CCF.

Malgré le fort potentiel des déchets alimentaires pour produire du biogaz, ils présentent aussi quelques limites pour la digestion anaérobie, c'est le cas notamment des AGV, qui peuvent aussi bien influencer la valeur du pH dans les digesteurs que devenir toxiques à trop forte concentration pour le développement de microorganismes. La mono-digestion des déchets alimentaires et des déchets agricoles de chou et chou-fleur peut ne pas être souhaitable. La co-digestion peut fournir un meilleur équilibre des éléments nutritifs, et donc une meilleure performance des digesteurs ainsi qu'un rendement plus élevé du biogaz.

Pour les expériences de la co-digestion, le potentiel le plus élevé est enregistré pour le mélange à C/N=45 (475 NmL CH₄/g SV), donnant un pourcentage de biodégradabilité de 98%. Pour les deux co-digestions il y a une différence positive (+228, +186) et (+188, +146) entre le potentiel méthanogène obtenu par la mono-digestion du CCF et FW et ceux obtenus par leurs co-méthanisation. Par conséquent, la co-digestion du CCF et FW a eu un effet synergétique sur le mélange

On peut conclure, que la co-digestion du CCF et FW spécialement pour le rapport C/N = 45 à charge optimale 1,5 g SV/L, est une approche attrayante pour améliorer les rendements de la digestion anaérobie des déchets de CCF. Elle permet d'équilibrer efficacement le carbone et l'azote du mélange et qu'un rapport C/N équilibré de la matière est susceptible d'améliorer la production de méthane

5. Etude cinétique de la production du méthane

Comme on peut le constater à partir des figures de production expérimentale, le comportement n'est pas le même lorsque la charge a été incrémentée de 1,0 /1,5 à 2,0 g SV/L. La valeur la plus élevée de production de méthane a été obtenue à 1,5 g de SV/L, toutefois, à charge

plus élevée (2,0 g SV/L), une phase de latence pourrait être due à un ralentissement de la voie métabolique.

Au cours d'un traitement anaérobie se produit un ensemble d'interactions entre plusieurs espèces microbiennes et des réactions chimiques. Une concentration plus élevée ou la présence de certains nutriments pourrait avoir un effet inhibiteur ou toxique sur le processus anaérobie, tel que l'azote ammoniacal sous la forme d'ion ammonium (NH_4^+) et d'ammoniac non ionisé (NH_3). Le volume final de méthane lors de la charge 1,0 g SV/L était plus faible en raison de l'inhibition des bactéries méthanogènes à cause d'un ralentissement de la voie métabolique, comme expliqué précédemment.

Afin de caractériser cinétiquement chaque série d'expériences, et ainsi de faciliter la comparaison entre les différentes charges ajoutées, le modèle cinétique par régression non linéaire du premier ordre de la production de méthane, a été utilisé pour ajuster les données expérimentales. Selon ce modèle, le volume de méthane accumulé (G) à un instant donné (h) correspond à l'équation suivante (156) :

$$G = G_m [1 - \exp(-K'_G \times t)] \quad (\text{Eq : 21})$$

Où G (NmL CH_4) est le volume de méthane cumulé à un moment donné ; G_m est le volume maximal cumulé (NmL CH_4), K'_G est une constante cinétique apparente pour la production de méthane (h^{-1}), qui dépend de la concentration de la biomasse :

$$K'_G = K_G \times X \quad (\text{Eq : 22})$$

Où K_G est la constante de vitesse spécifique pour la production de méthane (NmL /g SV.h) et X est la concentration de la biomasse (g SV/L). Selon l'équation 21, la production maximale de méthane et la constante cinétique du modèle ont été calculées pour les charges 1,0 et 1,5 g SV/L. Les constantes cinétiques diminuaient avec l'augmentation des charges comme conséquence des signaux inhibiteurs, expliquées précédemment. En revanche, l'inhibition observée pourrait être le résultat de l'accumulation ou de l'augmentation de la charge organique.

De plus, le modèle sigmoïdal suivant (189), a été choisi en raison de la présence d'une large phase de latence de production de méthane avec le temps, ce qui indique un retard dans la production de méthane en raison de la présence éventuelle de facteurs inhibiteurs, à des charges plus élevées (2,0 g SV/L). Dans le tableau 35, les valeurs de G_m ont été présentées.

$$G = \frac{G_m}{[1 + \exp(-(t - x_0)/b)]} \quad (\text{Eq : 23})$$

Où

- **G** : est le volume de méthane accumulé (mL, à 1 atm, 0°C) à un moment donné
- **G_m** : est la production maximale de méthane (NmL CH₄)
- **t** : est le moment de la biométhanisation de la charge (heures) .
- **x₀** et **b** : sont les paramètres de ce modèle.

Les figures 42 ,43 et 44 montrent l'évolution de la production du méthane mesuré et prédit par les des deux modèles du premier ordre et sigmoïdal des expériences de la mono-digestion et de la co-digestion. Le Tableau 34 montre les valeurs de G_m et de K'_G ainsi que de leurs écarts-types obtenus pour les expériences. Les écarts-types de G_m et les valeurs de K'_G sont respectivement inférieurs à 5% et 15%, pour toutes les charges étudiées. Ce qui suggère que les modèles proposés sont bien ajustés aux données expérimentales.

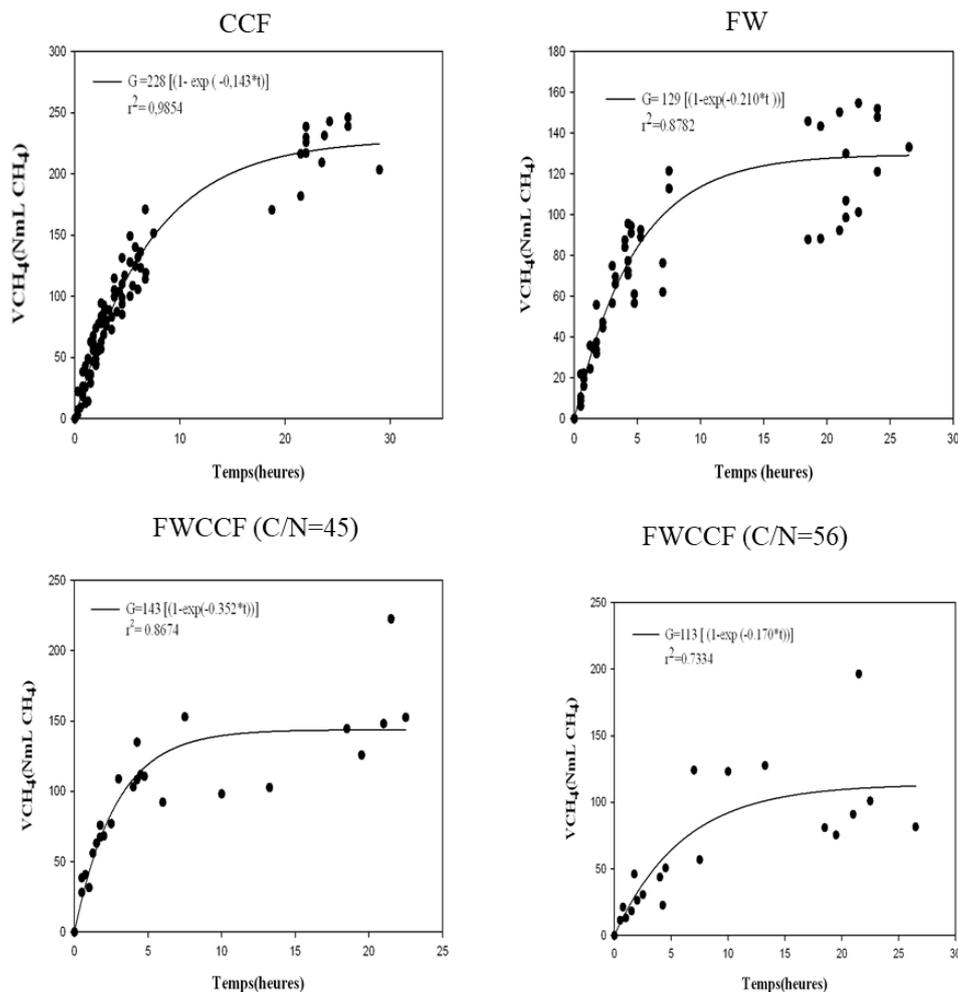


Figure 42: Production du méthane mesuré et prédit par le modèle cinétique du premier ordre de la charge 1,0 g SV/L des expériences de la mono et la co-digestion de FW et CCF

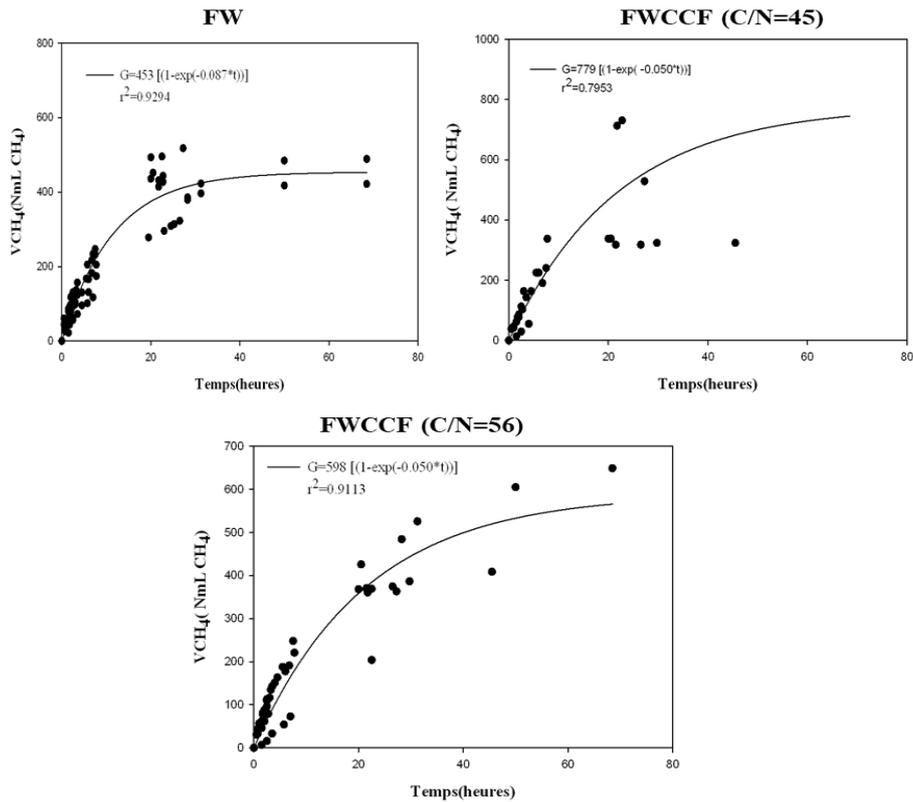


Figure 43: Production du méthane mesuré et prédit par le modèle cinétique du premier ordre de la charge 1,5 g SV/L des expériences de la mono et la co-digestion de FW et CCF

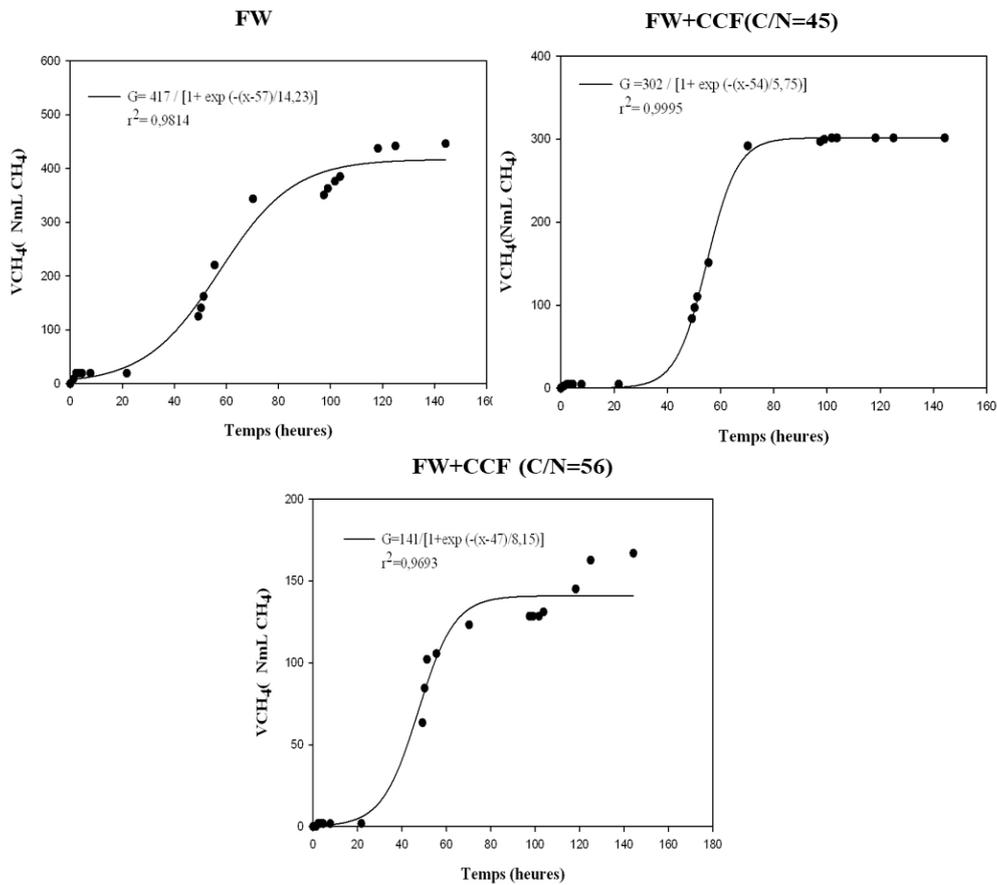


Figure 44: Production du méthane mesuré et prédit par le modèle cinétique sigmoïdal de la charge 2,0 g SV/L des expériences de la mono et la co-digestion de FW et CCF

Le tableau 29 résume les différentes valeurs trouvées par les deux modèles cinétiques pour les différentes charges :

Tableau 29: Les résultats des paramètres obtenus par le modèle cinétique du premier ordre et sigmoïdal

Charges (g SV/L)	1,0			1,5			2,0	
Substrat	G_m (NmL CH ₄)	K_G (h ⁻¹)	r^2	G_m (NmL CH ₄)	K (h ⁻¹)	r^2	G_m (NmL CH ₄)	r^2
CCF C/N=13	228±05	0,14±0,01	0,9584					
FW C/N=64	129±04	0,21±0,20	0,8782	453±015	0,09±0,01	0,9294	417±14	0,9814
FWCCF C/N=45	143±08	0,35±0,06	0,8674	779±112	0,05±0,01	0,7953	302±02	0,9995
FWCCF C/N=56	113±14	0,17±0,06	0,7334	589±045	0,05±0,01	0,9113	141±05	0,9693

Afin d'évaluer la précision des modèles mathématiques proposés, les valeurs maximales théoriques de la production maximale du méthane (G_m , NmL) sont représentées graphiquement en fonction des valeurs expérimentales maximales correspondantes (figure 45).

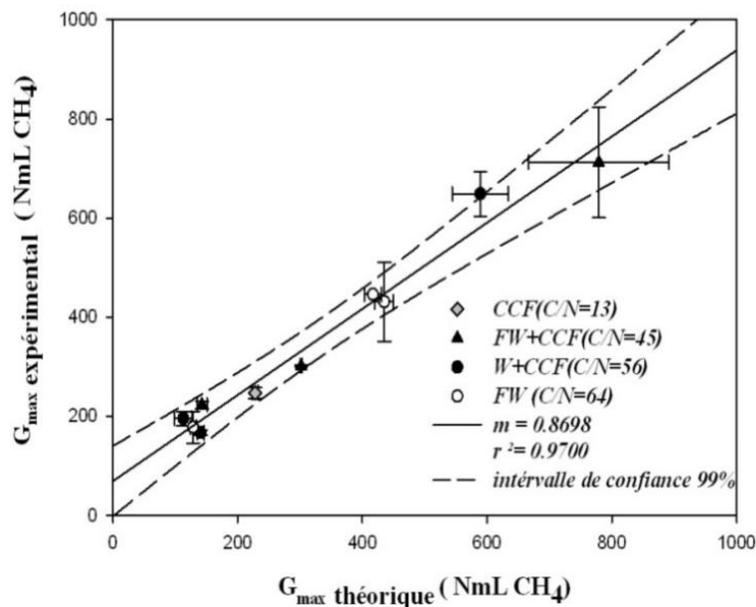


Figure 45: Ajustement des résultats expérimentaux par rapport aux résultats théoriques pour les expériences de mono et co-digestion du FW et CCF

On peut constater que la majorité des valeurs théoriques obtenues par les différentes expériences s'ajustent très bien avec les valeurs expérimentales, les modèles proposés prédisent 97% des valeurs expérimentales maximales de méthane avec un intervalle de confiance de 99%. Etant donné que pour les charges élevées (2,0 g SV/L), il existe une phase de latence c'est pour cela on n'a pas utilisé le modèle mathématique du premier ordre proposé pour les charges faibles (1,0 et 1,5 g SV/L). Le taux de production de méthane a été calculé pour comparer la cinétique des différentes charges.

Les taux de production de méthane ont été calculés selon les deux modèles mathématiques proposés précédemment (équations 21 et 23) en tant que dérivée temporelle de la production de méthane (r_{CH_4} , NmL CH₄ /L .h), calculée à l'aide des équations suivantes :

$$r_{CH_4} = \frac{dG}{dt} = G_m \cdot K_G' \cdot \exp(-K_G' \cdot t) \quad (\text{Eq : 26})$$

$$r_{CH_4} = \frac{dG}{dt} = \frac{G_m \cdot \left(1 + \exp\left(-\frac{(t-x_0)}{b}\right)\right)}{b \cdot \left(1 + \exp\left(-\frac{t-x_0}{b}\right)\right)^2} \quad (\text{Eq : 27})$$

La figure 46 présente la variation du taux de production de méthane pour les différentes charges pour les expériences de mono-digestion du FW et la co-digestion du FW et CCF.

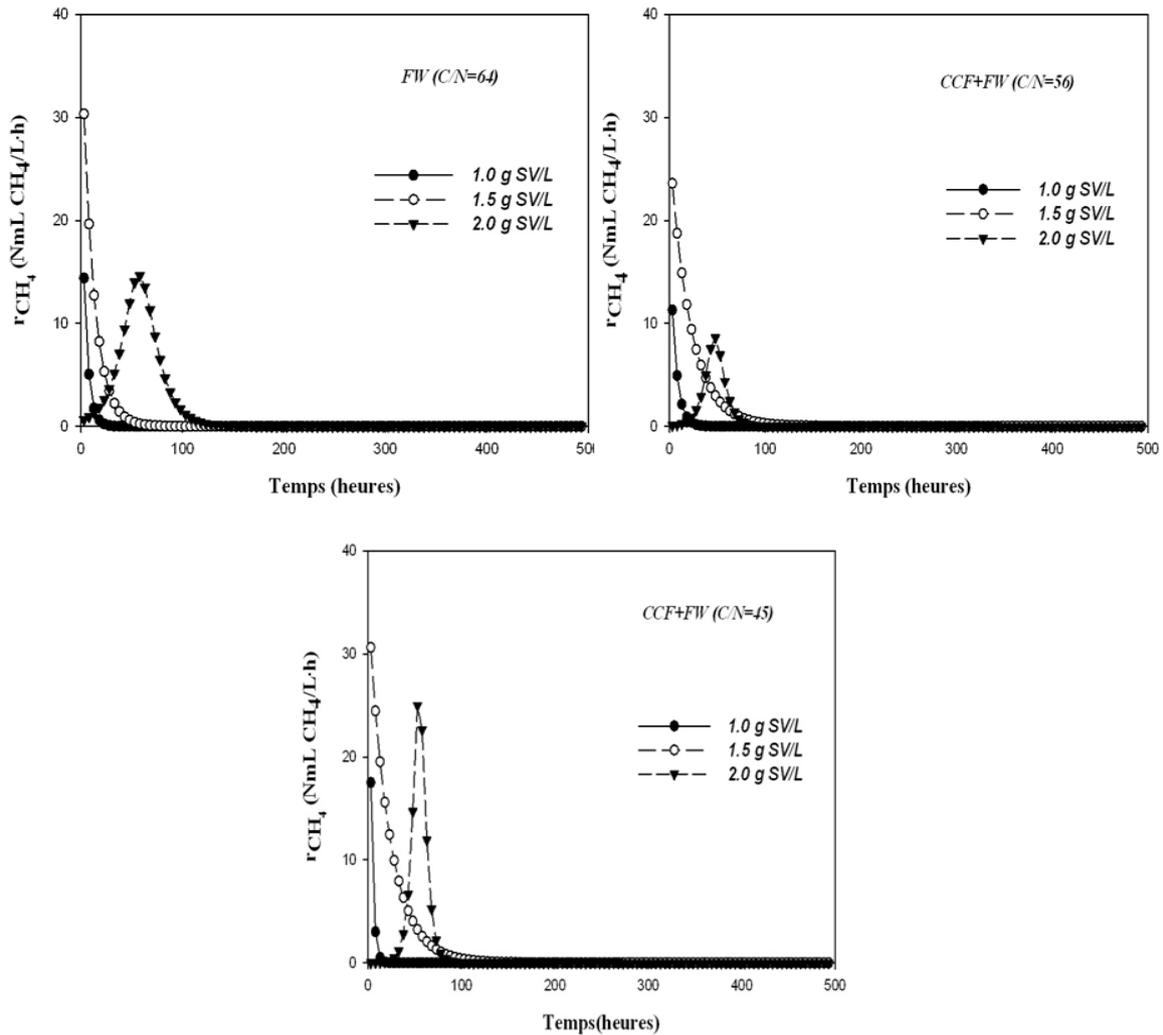


Figure 46: la variation du taux de production de méthane pour les différentes charges pour les expériences de mono-digestion du FW et la co-digestion du FW et CCF

Comme on peut le constater sur la figure 46, le taux de production de méthane a montré une tendance similaire pour toutes les charges. Le taux de production de méthane le plus élevé a été enregistré pour la charge 1,5 g SV/L pour tous les substrats étudiés, atteignant des taux les plus élevés pendant les 20 premières heures. Pour la charge 2,0 g SV/L, le taux de production de méthane a montré une courbe croissante jusqu'à ce qu'il atteigne un maximum après une phase de latence, pour atteindre le volume supérieur à 60 heures où il diminue. Des résultats similaires de taux de production de méthane ont été obtenus par FW et CCF+FW (C/N=45/56), augmentant légèrement les volumes de méthane dans le cas de la co-digestion. D'après ces résultats, la charge 1,5 g SV/L a montré une production de méthane la plus élevée grâce à un rapport microorganismes/substrat optimal, offrant ainsi une meilleure biodégradabilité. Lors de la charge élevée 2,0 g SV/L, l'accumulation de l'azote ou de lipides pouvant causer un effet inhibiteur et ralentir par la suite le taux de production de méthane

Conclusion générale

Dans le contexte actuel de l'augmentation de la production des déchets, la digestion anaérobie apparaît comme une solution d'avenir pour le traitement des déchets dans un esprit de développement durable.

La valorisation de biomasse principalement par digestion anaérobie présente des atouts indéniables pour la lutte contre l'effet de serre et le réchauffement climatique. Elle présente aussi une source d'énergie propre, renouvelable et alternative aux sources d'énergie conventionnelles, dont les combustibles fossiles, ayant des implications néfastes sur l'équilibre environnemental et dont les réserves diminuent à un rythme accéléré.

Lors de cette étude nous avons pu confirmer que la méthanisation des substrats riches en azote comme les résidus de chou et chou-fleur rencontre très souvent le problème d'inhibition par l'accumulation des produits azotés. L'association des substrats riches en matière organique tels que les déchets alimentaires pourraient être une alternative pour contourner ce risque d'inhibition.

Nous avons pu vérifier aussi ; lors de cette thèse ; que même avec les caractéristiques de déchets alimentaires favorables pour la digestion, il existe un certain nombre de contraintes techniques associées à la méthanisation des déchets alimentaires. Ce substrat hautement calorique est facilement dégradé par les bactéries fermentatives, qui produisent de grandes quantités d'acides organiques, qui abaissent le pH dans le réacteur inhibant le système méthanogène et limitant la production de quantités importantes de CH_4 .

Donc afin d'éviter une éventuelle instabilité du digesteur due à l'accumulation des AGV pour le cas des déchets alimentaires, nous avons utilisé la co-digestion avec d'autres déchets ayant une capacité tampon suffisante. Dans ce contexte on a opté pour la co-digestion des déchets alimentaires avec les déchets de chou et chou-fleur.

Nous avons relevé de cette co-digestion un double avantage à savoir :

- Améliorer la stabilité du processus de la mono-digestion anaérobie de déchets alimentaires
- Optimiser le potentiel méthanogène et équilibrer les nutriments pour le mixte agricole chou et chou-fleur.

En outre, la co-digestion anaérobie nous a permis de diluer les éléments toxiques et d'équilibrer efficacement le carbone et l'azote de la matière organique et qu'un rapport C/N équilibré de la matière est susceptible d'améliorer la production de méthane.

L'étude de la mono-digestion du mixte agricole chou et chou-fleur (50%/50%) a donné :

- Un potentiel méthanogène maximal de 247 NmL CH₄/g SV pour la charge constante 1,0 g SV/L
- Une biodégradabilité de l'ordre de 60%.

L'étude de la mono-digestion des déchets alimentaires a donné :

- Un potentiel méthanogène maximal de l'ordre de 287 NmL CH₄/g SV pour la charge optimale 1,5 g SV/L
- Une biodégradabilité de l'ordre de 60% pour la même charge.

Une co-digestion anaérobie des déchets agricoles de chou et chou-fleur (CCF) et des déchets alimentaires (FW) a été réalisée à l'échelle du laboratoire. Le but était d'examiner l'effet du changement du rapport carbone /azote (45 et 56) sur l'optimisation du potentiel méthanogène du mélange (CCF+FW). La phase d'activation de la biomasse et la phase d'adaptation se sont déroulées dans les conditions optimales pour le bon déroulement du processus de la digestion anaérobie.

Pour le cas de la co-digestion à C/N =45 et 56 :

- Les résultats obtenus montrent une augmentation et amélioration dans la production du méthane, pour la charge optimale 1,5 g SV/L, avec un potentiel méthanogène de 475 et 433 NmL CH₄/g SV pour C/N=45 et 56 respectivement.
- Une biodégradabilité importante de 98% et 89 % pour C/N =45 et 56 respectivement.
- Un taux de charge organique de 0,06 kg de matière première/m³.h pour CCF+FW (C/N=45) comme matière première.

Lors de cette étude, les données expérimentales ont été simulées par deux modèles cinétiques : le modèle cinétique du premier ordre pour les charges 1,0 et 1,5 g SV/L et le modèle sigmoïdal pour la charge la plus élevée 2,0 g SV/L. la majorité des valeurs théoriques obtenues par les différentes expériences s'ajustent très bien avec les valeurs expérimentales, les modèles proposés prédisent 97% des valeurs expérimentales maximales de méthane avec un intervalle de confiance de 99%. Le taux de production de méthane a été calculé pour comparer la cinétique des différentes charges. Le taux de production de méthane le plus élevé a été enregistré pour la charge 1,5 g SV/L pour tous les substrats étudiés, atteignant des taux les plus

élevés pendant les 20 premières heures grâce à un rapport microorganismes/substrat optimal, offrant ainsi une meilleure biodégradabilité.

General conclusion

In the current context of increasing waste production, anaerobic digestion appears to be a future solution for the treatment of waste in a spirit of sustainable development.

The recovery of biomass mainly by anaerobic digestion has undeniable advantages in the fight against the greenhouse effect and global warming. It also presents a source of clean, renewable and alternative energy to conventional energy sources, including fossil fuels, with negative implications for the environmental balance and whose reserves are decreasing at an accelerated rate.

During this study, we were able to confirm that the methanization of nitrogen-rich substrates such as cabbage and cauliflower residues encounter very often the problem of inhibition by the accumulation of nitrogenous products. The combination of substrates rich in organic matter such as food waste could be an alternative to avoid this risk of inhibition.

We were also able to verify; during this thesis; that even with the characteristics of food waste favorable for digestion, there are a certain number of technical constraints associated with the mechanization of food waste. This highly caloric substrate is easily degraded by fermentative bacteria, which produce large amounts of organic acids, which lower the pH in the reactor, inhibiting the methanogenic system and limiting the production of large amounts of CH₄.

So in order to avoid possible instability of the digester due to the accumulation of VFA in the case of food waste, we used co-digestion with other wastes with sufficient buffering capacity. In this context, we opted for the co-digestion of food waste with cabbage and cauliflower waste.

We have noted from this co-digestion a double advantage, namely:

- Improve the stability of the process of anaerobic mono-digestion of food waste
- Optimize the methanogenic potential and balance the nutrients for the mixed cabbage and cauliflower.

In addition, anaerobic co-digestion has allowed us to dilute toxic elements and effectively balance carbon and nitrogen for organic matter and a balanced C/N ratio of matter is likely to improve production of methane.

The study of the mono-digestion of the mixed agricultural cabbage and cauliflower (50%/50%) gave:

- A maximum methanogenic potential of 247 mL_{STP} CH₄/g VS for the constant load 1,0 g VS/L
- Biodegradability of around 60%

The study of the mono-digestion of food waste gave:

- A maximum methanogenic potential of the order of 287 mL_{STP} CH₄/g VS for the optimum load 1,5 g VS/L
- Biodegradability in the order of 60% for the same load.

Anaerobic co-digestion of cabbage and cauliflower (CCF) and food waste (FW) was performed at the laboratory scale. The aim was to examine the effect of changing the carbon / nitrogen ratio (45 and 56) on the optimization of the methanogenic potential of the mixture (CCF + FW). The biomass activation phase and the adaptation phase take place under optimal conditions for the smooth running of the anaerobic digestion process.

For the case of co-digestion at C/N = 45 and 56:

- The results obtained an increase and improvement in the production of methane, for the optimal load 1,5 g VS/L, with a methanogenic potential of 475 and 433 mL_{STP} CH₄/g VS for C/N = 45 and 56 respectively.
- Significant biodegradability of 98% and 89% for C/N = 45 and 56 respectively.
- An organic load rate of 0,06 kg of raw material/m³.h for CCF + FW (C/N = 45) as raw material.

For this study, the experimental data were simulated by two kinetic models: the first order kinetic model for loads 1,0 and 1,5 g VS/L and the sigmoid model for the highest load 2,0 g VS/L. The majority of the theoretical values obtained by the different experiments fit very well with the experimental values, the proposed models predict 97% of the maximum experimental methane values with a 99% of confidence interval.

The rate of methane production was calculated to compare the kinetics of different feeds. The highest methane production rate was recorded for the load 1,5 g VS/L for all substrates studied, achieving highest rates during the first 20 hours due to an optimal microorganism / substrate ratio, thus offering better biodegradability.

Conclusión general

En el contexto actual de aumento de la producción de residuos, la digestión anaeróbica parece ser una solución futura para el tratamiento de residuos con un espíritu de desarrollo sostenible.

La recuperación de biomasa principalmente por digestión anaeróbica tiene innegables ventajas en la lucha contra el efecto invernadero y el calentamiento global. También presenta una fuente de energía limpia, renovable y alternativa a las fuentes de energía convencionales, incluidos los combustibles fósiles, con implicaciones negativas para el equilibrio ambiental y cuyas reservas se están reduciendo a un ritmo acelerado.

Durante este estudio pudimos constatar que la metanización de sustratos ricos en nitrógeno como el repollo y los residuos de coliflor encuentran muy a menudo el problema de inhibición por acumulación de productos nitrogenados. La combinación de sustratos ricos en materia orgánica como el desperdicio de alimentos podría ser una alternativa para sortear este riesgo de inhibición.

También pudimos verificar; durante esta tesis; que incluso con las características del desperdicio de alimentos favorables para la digestión, existen ciertas limitaciones técnicas asociadas con la metanización de los desperdicios de alimentos. Este sustrato altamente calórico es fácilmente degradado por bacterias fermentativas, que producen grandes cantidades de ácidos orgánicos, que bajan el pH en el reactor, inhibiendo el sistema de metanol y limitando la producción de grandes cantidades de CH₄.

Por tanto, para evitar una posible inestabilidad del digestor por acumulación de AGV en el caso de los residuos alimentarios, utilizamos la codigestión con otros residuos con suficiente capacidad amortiguadora. En este contexto, optamos por la codigestión de los residuos de alimentos con los residuos de col y coliflor.

Hemos notado de esta codigestión una doble ventaja, a saber:

- Mejorar la estabilidad del proceso de mono-digestión anaeróbica de residuos alimentarios
- Optimizar el potencial metanogénico y equilibrar los nutrientes de la mezcla de repollo y coliflor.

Además, la codigestión anaeróbica nos ha permitido diluir elementos tóxicos y equilibrar eficazmente el carbono y el nitrógeno en la materia orgánica y es probable que una relación C/N equilibrada de la materia mejore la producción.

El estudio de la mono-digestión de la mezcla de repollo agrícola y coliflor (50% / 50%) arrojó:

- Un potencial metanogénico máximo de 247 NmL CH₄/g SV para la carga constante 1,0 g SV/L
- Biodegradabilidad de alrededor del 60%

El estudio de la mono-digestión de residuos alimentarios arrojó:

- Un potencial metanogénico máximo del orden de 287 NmL CH₄/g SV para la carga óptima 1,5 g SV/L
- Biodegradabilidad del orden del 60% para la misma carga.

La codigestión anaeróbica de los residuos agrícolas de repollo y coliflor (CCF) y los residuos alimentarios (FW) se realizó a escala de laboratorio. El objetivo era examinar el efecto de cambiar la relación carbono / nitrógeno (45 y 56) sobre la optimización del potencial metanogénico de la mezcla (CCF + FW). La fase de activación de la biomasa y la fase de adaptación se llevaron a cabo en condiciones óptimas para el buen funcionamiento del proceso de digestión anaeróbica.

Para el caso de codigestión a C/N = 45 y 56:

- Los resultados obtenidos muestran un aumento y mejora en la producción de metano, para la carga óptima 1,5 g SV/L, con un potencial metanogénico de 475 y 433 NmL CH₄ /g SV para C/N = 45 y 56 respectivamente.
- Biodegradabilidad significativa del 98% y 89% para C/N = 45 y 56 respectivamente.
- Una tasa de carga orgánica de 0,06 kg de materia prima/m³.h para CCF + FW (C/N = 45) como materia prima.

En este estudio, los datos experimentales fueron simulados por dos modelos cinéticos: el modelo cinético de primer orden para las cargas de 1,0 y 1,5 g SV/L y el modelo sigmoïdal para la carga más alta 2,0 g SV/L. la mayoría de los valores teóricos obtenidos por los diferentes

experimentos encajan muy bien con los valores experimentales, los modelos propuestos predicen el 97% de los valores experimentales máximos de metano con un intervalo de confianza del 99%.

Se calculó la tasa de producción de metano para comparar la cinética de las diferentes cargas. La tasa de producción de metano más alta se registró para la alimentación de 1,5 g SV/L para todos los sustratos estudiados, logrando tasas más altas durante las primeras 20 horas debido a una relación óptima microorganismo / sustrato, proporcionando así una mejor biodegradabilidad.

Perspectives

De nombreuses pistes identifiées durant cette thèse peuvent être exploitées afin d'optimiser la production du méthane telles que :

- Étudier les effets d'un prétraitement des déchets agricoles CCF par exemple par micro-ondes ou par un prétraitement thermique pour les déchets alimentaires avant de faire la co-digestion, cela constituera une manière efficace pour augmenter le pouvoir méthanogène et accroître en même temps la rentabilité économique du procédé de méthanisation.
- Tester la possibilité de faire une co-digestion des déchets de chou et chou-fleur avec les déchets de glycérol brut pour améliorer la production de méthane avant de procéder à une co-digestion avec les déchets alimentaires.
- Tester le double effet de changement de température en mode thermophile et le changement du rapport C/N sur la production de méthane en co-digestion.
- Innovations dans la conception et extrapolation de la technologie de l'échelle pilote à une unité plus grande ou à un procédé intensifié. L'extrapolation sera généralement réalisée de manière innovante, en s'appuyant sur les résultats obtenus à l'échelle du laboratoire.

Références bibliographiques

1. Paritosh.K,Kushwaha.S, Yadav.M, Pareek.N, Chawade.A, Vivekanand.V.2017,An Overview of Sustainable Approaches for Food Waste Management and Nutrient Recycling .BioMed Research International. Vol 49, pp:19.
2. Agence d'environnement de la maitrise d'énergie (ADME) .2011.les déchets alimentaires premiers pas vers la réduction et la valorisation.
3. Stenmarck. A, Jensen.C, Quested .T, Moates.G, Buksti .M, Cseh.B,JuulParry .S, Politano.A, Redlingshofer.B. 2016.Estimates of European food waste levels ,Fusions Eu.
4. Monier. V, Escalon .V, O'Connor. C.2010.Preparatoy study on food waste across EU 27. European Commission (DG ENV).
5. Elhafiane .S.2012,Mémoire de fin d'étude Gestion des déchets solides au niveau de la Commune Urbaine d'Agadir et leur impact sur le milieu nature.
6. Zhang.R,El-Mashad .H.M., Hartman .K, Wang.F, Liu. G, Choate .C, Gamble .P. 2007.Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion., Bioresour Technol, Vol. 98(4), pp: 929-35.
7. Carlsson.M, Lagerkvist.A, Morgan-Sagastume .F. 2012.The effects of substrate pre-treatment on anaerobic digestion systems: a review. Waste Manag, Vol. 32(9), pp :1-82.
8. Xiao.L, Deng.Z , Fung K.Y, 2013.Biohydrogen generation from anaerobic digestion of food waste. International Journal of Hydrogen Energy.Vol. 38(32), pp:13907-13913 .
9. Lin .Y ,Wu. S, Wang .D .2013.Hydrogen-methane production from pulp & paper sludge and food waste by mesophilic–thermophilic anaerobic co-digestion. International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 38(35), pp:15055-15062 .
10. Vitor.M, Kuczman.O, Melegari De Souza.S, Nagel.W, José Alves.H, D. Secco, W. Gouvêa Buratto, C. Bastos Ribeiro, F. Beltrame Hernande. 2018.Food Waste Anaerobic Digestion Of A Popular Restaurant In Southern Brazil. Journal Of Clenear Production .Vol 196 pp:586–596.
11. Zhang .L, Leeb .Y-W, Jahnga.D.2011.Anaerobic co-digestion of food waste and piggery wastewater: Focusing on the role of trace elements. Bioresource Technology. Vol 102(8),pp: 5048–5059.
12. Zhang .C, Xiao.G, Peng.L , Su.H,Tan.T . 2013.The anaerobic co-digestion of food waste and cattle manure. Bioresource Technology. Vol 129, pp: 170–176.
13. Tang Y.-Q, Koike .Y. Liu.K. 2008.Ethanol production from kitchen waste using the flocculating yeast *Saccharomyces cerevisiae* strain. Biomass and Bioenergy. Vol 32, pp: 1037–1045.
14. Wang.Q, Ma.H, Xu .W, Gong.L, Zhang .W, and Zou.D.2008.Ethanol production from kitchen garbage using response surface methodology, Biochemical Engineering Journal.Vol. 39 pp: 604–610.
15. Ma. H, Wang .Q, Zhang .W, Xu .W, and Zou. D. 2008.Optimization of the medium and process parameters for ethanol production from kitchen garbage by *Zymomonas mobilis*. International journal of Green Energy. Vol 5, pp:480–490.
16. Cekmecelioglu. O. N, Uncu .D.2011.Cost-effective approach to ethanol production and optimization by response surface methodology. Waste Management. Vol. 31, pp: 636–643.

17. He. M, Sun .Y, Zou .Det al.2012.Influence of temperature on hydrolysis acidification of food waste.Procedia Environmental Sciences. Vol. 16 pp: 85–94.
18. Buswell .A. M, and Mueller. H. F.1952.Mechanism of Methane Fermentation. Industrial and Engineering Chemistry. Vol. 44(3). pp:550-552.
19. European Commission and BIO Intelligence Service, Preparatory Study On Food Waste Across.Eu 27. 2010.Preparatory Study On Food Waste Across .
20. FAO, Spanish Ministry Of Agriculture.2013.Food And The Environment. Madrid .
21. Vittuari. M, Politano .A, Gaiani. S, Canali .M, Elander .M.2015.Review of current EU Member States legislation and policies addressing food waste, reducing food waste through social implication of food waste .
22. Lacour .J, Bayard .R, Emmanuel .E , Gourdon .R. 2011.Evaluation du potentiel de valorisation par digestion anaérobie des gisements de déchets organiques d'origine agricole et assimilés en Haït. : Déchets - Revue Francophone D'écologie Industrielle. 60.
23. Rogolini. M .2006.Caractérisation de la réponse écophysiological du chou-fleur (*Brassica oleracea* var. botrytis L.) à une carence temporaire en azote. Rennes : INRA.
24. Jeuffroy .M.H, Ney .B , Ourry. A. 2002.Integrated physiological and agronomic modelling of N capture and use within the plant.Journal of Experimental Botany. Vol. 53, pp: 809-823.
25. Roche.V.2000.Le retour des moissons dans le Léon ! Etat initial de l'opération locale agrienvironnementale légumière de Cléder. Rennes : p. 51, mémoire .
26. Simon. L. 1992. Le Corre ,Fertilisation des cultures annuelles et lessivage de l'azote nitrique. Vol. 129, pp:3-10.
27. DASS F. 2000.Qualité des eaux distribuées dans le Finistère.
28. Avnimelech Y, Cohen .A.1989.Use of organic manures for amendment of compacted clay soils II. Effect of carbon to nitrogen ratio. Communications in Soil Science and Plant Analysis. Vol 20,pp:1635-1644.
29. Hadas A, Parkin .T.B, Stahl. P.D. 1998.Reduced CO₂ release from decomposing wheat straw under N-limiting conditions: simulation of carbon turnover. European Journal of Soil Science. Vol 49 ,pp:487-494.
30. Recous, S.1994. Réponse des matières organiques des sols aux changements atmosphériques globaux: Effet de la température sur la minéralisation d'un résidu végétal (maïs) et de la matière organique du sol. Séminaire Ecosystèmes et changements globaux. pp. 81–85.
31. Rivard, P.J.2015.La biométhanisation de fumier de bovin à une température psychrotrophe. Québec .
32. khalid. A, Brahim. S.2017.Compostage et biométhanisation pour la valorisation énergétique et agronomique des déchets agricoles organiques dans le Souss Massa. Souss Massa .
33. Sneath .R, Beline .F, Hilhorst. M. 2006.Monitoring GHG from manure stores on organic and conventional clairy farms,» Agriculture, Ecosystems & Environment,Agriculture. Ecosystems & Environment. Pp: 122-128 .

34. Svensson. M.2005.The technology and economy of farm-scale, high-solids anaerobic digestion of plant biomass. Finland .
35. Hishinuma .T, Kurishima. H, Yang. Genchi .C Y.2008.Using a life cycle assessment method to determine the environmental impacts of manure utilisation: Biogas plant and composting systems. «Using a life cycle assessment method to determine the environmental impacts of manure utilisation: Biogas plant and composting systems,» .Journal of Experimental Agriculture. Vol 48 ,pp: 89-92 .
36. Price .E.C, Cheremisinoff, PN.1981.Biogas – Production & Utilisation. Michigan, USA. : Ann Harbor Science.
37. Patil .V.S, Deshmukh. H.V. 2015.Biomethanation Potential Study of Individual and Combined Vegetable Market Wastes. International Research Journal of Environment Sciences. Vol. 4(7).
38. Mane .A.B, Rao.B, Rao.A. 2015,characterization of fruit and vegetable waste for maximizing the biogas yield.international journal of advanced technology in engineering and Sciences.
39. Dong .X, Shao .L , Wang. Y , Kou. W, Cao .Y, Zhang. D. 2015.Biogas by two-stage microbial anaerobic and semi-continuous digestionof Chinese cabbage waste. Chinese Journal of Chemical Engineering. Vol. 23, pp: 847–852.
40. Krishna Kafle .G, Bhattarai. S , Hun Kim. S, Chen. L . 2014.Effect of feed to microbe ratios on anaerobic digestion of Chinese cabbage waste under mesophilic and thermophilic conditions: Biogas potential and kinetic study. Journal of Environmental Management, Vol. 133, pp: 293-301.
41. Mu .H, Zhao .C , Zhao .Y , Li .Y, Hua .D , Zhang. X , Xu. H. 2017.Enhanced methane production by semi-continuous mesophilic co-digestion of potato waste and cabbage waste: Performance and microbial characteristics analysis. Bioresource Technology.Vol 236, pp: 68–76.
42. Yan. H, Zhao. C, Zhang. J, Zhang. R, Xue. C, Liu. G,Chen. C.2017.Study on biomethane production and biodegradability of different leafy vegetables in anaerobic digestion .AMB express .pp 7:27
43. Wadhwa. M , Bakshi, M.P.S.2013.Utilization of Fruit and Vegetable Wastes as Livestock Feed and as Substrates for Generation of Other Value- Added Products.. Rome : Food and Agriculture Organization.
44. Berli.R.L'Andalousie, le modèle californien en Europe.2007.L'Andalousie, le modèle californien en Europe.
45. Site En ligne 2016 [FAO.http://www.fao.org/faostat/fr/#data/QC](http://www.fao.org/faostat/fr/#data/QC) FAOSTAT
- 46.Site Enligne 2013 :<http://cefor.nebz.be/wp-content/uploads/2013/09/1-Dossier-Prix-de-revient-pertes.doc>.
47. Mestapha. M.2011.Etude sur la fermentation méthanique des boues activées de la station d'épuration de Boumerdes. Algérie .
48. Nicolas .B.2015.Principes et application de la digestion anaérobie pour la production d'énergie.Cammeroun : Colloque international sur le thème « Biodiversité et changements globaux: valorisation des effluents des industries, des résidus agro-pastoraux et forestiers,
49. Abbasi .T, Tauseef. S M, Abbasi S.A. 2012.Anaerobic digestion for global warming control and energy generation-An overview.Renewable & Sustainable Energy Reviews. Vol 16, pp: 3228-3242.

50. Delfosse. P.2010.Microbiologie de la digestion anaérobie. Luxembourg : Centre de Recherche Public Gabriel Lippmann, Laboratoire Environnement et Agro-biotechnologies.
51. Tou. I.2001.Production de Biométhane à Partir des Déjections Animales. Algérie : Centre de Développement des Energies Renouvelables, Laboratoire de Biomasse. Centre de Développement des Energies Renouvelables.
52. Jonathan. H.2007.Modélisation de la qualité du biogaz produit par un fermenteur méthanogène et stratégie de régulation en vue de sa valorisation. Nice
53. Mignon. V.Christelle.2009.Biométhanisation :Utilisation du digestat comme fertilisant en agriculture .
54. Moletta .R.2003.Méthanisation des déchets organiques, Etude Bibliographique.
55. Choo-Kun.M.2015.Intégration de la méthanisation des boues dans une filière alternative de traitement des eaux usées basée sur le procédé A/B : vers la station d'épuration à énergie positive, L'Institut National des Sciences Appliquées. Lyon .
56. Schnurer. A, Zellner. G, Svensson .B. H . 1999.Mesophilic syntrophic acetate oxidation during methane formation in biogas reactors. Vol 29(3), pp: 249-261.
57. Lay.Y,Noike .T,Endo,J, Ishimoto. S.1997.Analysis of environmental factors affecting methane production from high-solids organic waste. Journal of Water Science and Technology.Vol. 36,pp: 493-500 .
58. Hess.J.2007.Modélisation de la qualité du biogaz produit par un fermenteur méthanogène et stratégie de régulation en vue de sa valorisation. France : Université Nice Sophia Antipolis p.27.
59. Saber. M.2013.Les procédés de digestion anaérobie pour la production du Biogaz,Recherche et développement..
60. Joute .y.2017.la co-digestion du fumier de bovin avec du déchet de banane : optimisation du potentiel méthanogène et étude cinétique du processus .Faculté des Sciences Laboratoire des Énergies Renouvelables et Environnement ,mémoire de thèse .
61. Zegnoui. A.2010.Développement d'un modèle dynamique sous matlab pour un processus anaérobie de traitement des eaux. Université Abou Bekr Belkaid.
62. Moletta. R.2011.La méthanisation. Paris : Lavoisier.
63. Derbal. K.2012.Digestion anaérobie des déchets solides mélangés avec les boues de station d'épuration. Algérie . Thèse de l'Université Mentouri Constantine pp 23.
64. Mata-Alvarez. J.2002.Biomethanization of the organic fraction of municipal solide wastes: Fundamentals of the anaerobic digestion process. Amsterdam : IWA publishing company.
65. Tchobanoglous .G, Burton .F, Stense.H. 2003.Wastewater engineering: Treatment and reuse. New York: Boston
66. S. sakaki.2014.étude de la production des acides gras volatils à partir de la fermentation acidogène des boues d'épuration des effluents issus d'une usine de pâtes et papiers. Québec : université du québec institut national de la recherche scientifique & institut supérieur des hautes études en développement durable

67. Amarante. L.2010.Bio-méthanisation des déchets putrescibles municipaux – technologies disponibles et enjeux pour le Québec. Canada : Centre universitaire de formation en environnement université de Sherbrooke, pp. 34.
68. Njampou. P.2011.Dimensionnement d'une installation de bio-méthanisation. Université de Ngaoundéré au Cameroun. pp. 16.
69. Belhadj. S.2014.étude de la Co-digestion anaérobie des boues de station d'épuration et les déchets végétaux ménagers au Maroc : amélioration du potentiel méthanogène et épuratoire.Thèse de l'Université Ibn Tofail, pp :54-55.
70. l'Énergie, Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'énergie.2012.Biogaz en Bourgogne : de l'énergie pour nos territoires. Dijon p :8.
71. Gradi. Y.2011.Digestion anaérobie du fumier de bovins. Mémoire de Master. Université Ibn Tofail . pp: 40-50.
72. Kidby. D.2010. Food, glorious food. Waste Management World. pp: 30-33.
73. Veeken. A.H, Hamelers.B.V. 2000.Effect of substrate-seed mixing and leachate recirculation on solid state digestion of biowaste. Water Sci Technol. Vol. 41(3), pp: 255-62.
74. Zhang .Y . Banks .C.J, Heaven. S. 2012.Anaerobic digestion of two biodegradable municipal waste streams. J Environ Management. Vol. 104(0), pp: 166-74.
75. Benabdallah E.T, Astals. S, Gali. A , Mace. S, Mata-Alvarez. J.2009.Ammonia influence in anaerobic digestion of OFMSW.Water Science & Technology. Vol. 59(6), pp: 1153-8.
76. Mata-Álvarez. J.2003.Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes : IWA publishing,
77. Hartmann .H, Ahring .B.K . 2005.A novel process configuration for anaerobic digestion of source-sorted household waste using hyper-thermophilic post-treatment. Biotechnology and Bioengineering.Vol. 90(7), pp: 830-837.
78. Lin. J, Zuo. J, Gan .L, Li. P, Liu. F, Wang .K, Chen .L, Gan. H.2011.Effects of mixture ratio on anaerobic co-digestion with fruit and vegetable waste and food waste of China. Journal of Environmental Sciences. Vol. 23(8), pp:1403–1408.
79. Liu. X, Li .R, Ji. M, Han. L. 2013.Hydrogen and methane production by co-digestion of waste activated sludge and food waste in the two-stage fermentation process: Substrate conversion and energy yield. Bioresource Technology. Vol. 146(0), pp: 317-323.
80. Cho.J.K. and Park .S.C. 1995.Biochemical methane potential and solid state anaerobic digestion of Korean food wastes. Bioresource Techno. Vol. 52 (3), pp: 245–253 .
81. Heo. N.H,Park. S.C , Kang. H.2004.Effects of mixture ratio and hydraulic retention time on single-stage anaerobic co-digestion of food waste and waste activated sludge. J.Environ. Sci. Health. Vol. 39 (7), pp: 1739–1756.
82. El-Mashad. H.M , Zhang. R. 2010.Biogas production from co-digestion of dairy manure and food waste. Bioresource Technology. Vol. 101(11), pp: 4021-4028.

83. Wang .X, Zhao. Y. 2009.A bench scale study of fermentative hydrogen and methane production from food waste in integrated two-stage process. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 34(1), pp: 245-254.
84. Peu. P, Picard. S, Diara. A,Girault. R, Beline. F, Bridoux. G, Dabert. P. 2012.Prediction of hydrogen sulphide production during anaerobic digestion of organic substrates.*Bioresour. Technol*. Vol. 121, pp: 419-24.
- 85.la Cour Jansen. J, Gruvberger. C, Hanner. N, Aspegren. H. 2004.Digestion of sludge and organic waste in the sustainability concept for Malmš, Sweden. *Water Science & Technology*. Vol. 49(10) , pp: 163-169 .
86. Zhang. R, El-Mashad .H.M, Hartman. K, Wang. F, Liu. G, Choate. C, Gamble .P.2007.Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion.*Bioresour Technol*. Vol. 98(4), pp: 929- 933.
87. Pouech .P, Coudure .R, Marcat. C.2005.Intérêt de la co-digestion pour la valorisation des lisiers et le traitement de déchets fermentescibles à l'échelle d'un territoire. *Journées Recherche Porcine*. Vol. 37, pp. 39-44.
88. Hamelin .L, Wesnæs. M, Wenzel.H,Peterson. B. M. 2011.Environmental consequences of future biogas technologies based on separated slurry. *Environ. Sci Techno*. Vol. 45, pp: 5869–5877.
89. Savoo. S, Mudhoo. A. 2018.Biomethanation macrodynamics of vegetable residues pretreated by low-frequency microwave irradiation . *Bioresource Technology* . Vol. 248, pp: 280–286.
90. Ashekuzzaman .M, Poulsen. T. G. 2011.Optimizing feedcomposition for improved methane yield during anaerobic digestion of cow manure based waste mixtures. *Bioresource Technology*. Vol. 102(3), pp: 2213-2218.
91. Nurul Islam Siddique .Md, Ab. Wahid .Zularisam. 2018.Achievements and perspectives of anaerobic co-digestion: a review. *Journal of Cleaner Production*.Vol 194,pp:356-371.
92. Zhang .J, Li .W, Lee. J, Yanjun. K, Loh .K , Dai. Y, Tong. Y. 2017.Enhancement of biogas production in anaerobic co-digestion of food waste and waste activated sludge by biological co-pretreatment. *Energy*. Vol. 137, pp: 479-486.
93. Hu .Y, Kobayashi. T, Zhen .G, Shi.C , Xu .K. 2018.Effects of lipid concentration on thermophilic anaerobic co-digestion of food waste and grease waste in a siphon-driven self-agitated anaerobic reactor. *Biotechnology Reports*.Vol. 19,pp 5322-5338.
94. Mata-Alvarez .J, Macé .S,Llabrés. P.2000.Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives.*Bioresource Technology*. Vol. 74, pp: 3-16.
95. Salminen .E, Rintala. J. 2002.Anaerobic digestion next term of organic solid poultry slaughterhouse waste – a review. *Bioresource Technology*. Vol. 83, pp: 13-26.
96. Zhang. P,Zeng .G, Zhang .G , Lia .Y, Zhanga. B, Fanc. M.2008.Anaerobic co-digestionof biosolids and organic fraction of municipal solid waste by sequencing batch process. *Fuel Processing Technology*. Pp:485 – 489.
97. DisndalePremier. R. M, Hawkes. G. C,Hawkes. F. 2000.Two stage anaerobic co-digestion of activated sludge and fruit vegetable waste using inclined tubular digesters. *Bioresource Technology*. Vol. 72, pp: 159-168.

98. Pahl .O, Firth. A, MacLeod .I, Baird. J. 2008. Anaerobic co-digestion of mechanically treated municipal waste with primary sewage sludge – A feasibility study. *Bioresource Technology*. Vol. 99, pp: 3354 – 3364.
99. Krylova. N.I , Khabiboulline. R.E, Naumova .R.P, Nagel .M.A. 1997. The influence of ammonium and methods for removal during the anaerobic treatment of poultry manure. *Journal of ChemTechnol Biotechnol*. Vol. 70 (1), pp: 99-105.
100. Callaghan. F.J, Wase. Daj, Thayanithy. K, Forster .C.F. 2002. Continuous co-digestion of cattle slurry with fruit and vegetable wastes and chicken manure. *Biomass and Bioenergy*. Vol. 27, pp: 71-77 .
101. Rodriguez. C, Alaswad. A, El-Hassan. Z, Ghani Olabi. Ab. 2018. Waste paper and macroalgae co-digestion effect on methane. *Energy Production*. Vol. 154, pp: 119-125.
102. Bolzonella .D, Battistoni .P, Susini .C, Cecchi. F. 2006. Anaerobic co-digestion of waste activated sludge and OFMSW: the experiences of Viareggio and Treviso plants (Italy). *Water Science and Technology*. Vol. 53 (8), pp: 203-211.
103. Pavan .P, Bolzonella. D, Battistoni. E, Cecchi .F. 2007. Anaerobic co-digestion of sludge with other organic wastes in small wastewater treatment plants: an economic considerations evaluation. *Water Science and Technology*. Vol. 56(10), pp: 45-53.
104. Gómez .X , Cuetos. M.J, Cara .J, Moràn. A. García. A.I. 2006. Anaerobic codigestion of primary sludge and the fruit and vegetable fraction of the MSW. Condition for mixing and evaluation of the organic loading rate. *Renewable Energy*. Vol. 31(12).
105. Kumar Tyagi. V, Fdez. L.A, Zhoud. Y. Álvarez-Gallego. C.J, Romero Garcia L.I, Jern Ng W. 2018. Anaerobic co-digestion of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW): Progress and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 93, pp: 380–399.
106. Romano. R.T, Zhang. R .2008. Co-digestion of onion juice and wastewater sludge using an anaerobic mixed biofilm reactor. *Bioresource Technology*. Vol. 99(3), pp: 631-637.
107. Mata-Alvarez.J, Cecchi. F, Pavan .P. 1996. Anaerobic co-digestion of sewage sludge: application to the macroalgae from the Venice lagoon. *Conservation and Recycling Resources*. Vol. 17, pp: 57-66.
108. Murto. M, Björnsson .L, Mattiasson .B. 2004. Impact of food industrial waste on anaerobic co-digestion of sewage sludge and pig manure. *Journal of Environmental Management*. Vol. 70, pp: 101-107.
109. Montusiewicz .A , Lebiocka .M, Pawlowska .M. 2008. Characterization of the biomethanization process in selected waste mixtures. *Archives of Environmental protection* , Vol. 34(3), pp: 49-61.
110. Mshandete. A, Kivaisi. A, Rubindamayugi. M, Mattiasson .B. 2004. Anaerobic batch co-digestion of sisal pulp and fish wastes. *Bioresource Technology*. Vol. 95, pp: 19–24.
111. Astals. S, Nolla-Ardèvol. V, Mata-Alvarez .J. 2012. Anaerobic co-digestion of pig manure and crude glycerol at mesophilic conditions: biogas and digestate. *Bioresour Technol*, Vol. 110, pp: 63–70.
112. Alburquerque.JA, de la Fuente .C, Bernal. MP. 2012. Chemical properties of anaerobic digestates affecting C and N dynamics in amended soils. *Agric Ecosyst Environ*. vol 160, pp: 15–22.
113. Holm-Nielsen.B, Al Seadi. T, Oleskowicz-Popiel.P. 2009. The future of anaerobic digestion and biogas utilization. *Journal of Bioresour Technol*. vol.100, pp: 5478–5484.

114. ADAS.S.2007.Nutrient value of digestate from farm-based biogas plants in Scotland Report for Scottish Executive Environment and Rural affairs Department. pp:44.
115. Smith. KA, Jeffrey. WA, Metcalafle. JP, Sinclair. AH, Williams. JR.2010.Nutrient value of digestate from farm –based biogas plants dans proceeding of the 14 th Ramiran international conference “ Treatment and use of organic residues in agriculture :challenges and opportunities toward sustainable management. Lisboa,Portugal .
116. Saint-Denis.M.2009.Synthèse des connaissances sur les impacts environnementaux et les risques sanitaires de l’incinération , de la méthanisation et des centres de stockage.Rapport produit pour sycotm. pp : 55.
117. Tambone .F,Adani .F. Gigliotti .G,Volpe .D, Fabbri. C,Provenzano. M R.2013.organic matter characterization during the anaerobic digestion of different biomasses by means of CPMAS Spectroscopy.. Biomass and bioenergy . Vol. 48, pp: 111-120.
118. Peccia. J, Ziemba .C. 2011.Net energy production associated with pathogen inactivation during mesophilic and thermophilic anaerobic of sewage sludge.Water Research. Vol. 45(16), pp: 4758-4768.
- 119 . Girault. R, Peu. P, Béfline .F.2013.Caractéristiques des substrats et interactions les filières de co-digestion : cas particulier des co-substrats d’origine agro-industrielle, De la technologie à l’impact environnemental de la filière méthanisation : Sciences Eaux & Territoires n°12.
120. Bres .P, Eugenia Beily.M, Jonathan Young. B, Gasulla.J, Butti.M,Crespo. D, Candal .R, Komilis.D. .2018.Performance of semi-continuous anaerobic co-digestion of poultry manure with fruit and vegetable waste and analysis of digestate quality: A bench scale study.Waste Management. Vol. 82, pp: 276–284.
121. Wang .X, Yang. G, Feng. Y, Ren.G, Han .X. 2012.Optimizing feeding composition and carbon-nitrogen ratios for improved methane yield during anaerobic co-digestion of dairy chicken manure and wheat straw. Bioresour. Techno. Vol. 120, pp:78–83 .
122. Bakraoui.M , Karouach.F, Ouhammou.B,Aggour.M,Essamri.A,El Bari.H.2020.Biogas production from recycled paper mill wastewater by UASB digester: Optimal and mesophilic conditions. Biotechnology Reports .Vol 25.
123. Vavilin. V.A, Jonsson .S, Ejlertsson. J ,Svensson. B.H.2006.Modelling MSW decomposition under landfill conditions considering hydrolytic and methanogenic inhibition. Biodegradation.Vol. 17 (5), pp:389-402.
124. Bouallagui. H, Torrijo.M , Sjj.Godon, Moletta. R,Ben Cheikh.R, Touhami Y, J.P. Delgenes,M. Hamdi. 2004.Two -phase anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes: bioreactors performance.Biochemical Engineering Journal.Vol. 21, pp:193-197.
125. Wang.Qh, Kuninobu. M, Ogawa. H.I. , Kato .Y. 1999.Degradation of volatile fatty acids in highly efficient anaerobic digestion. Biomass and Bioenergy. Vol. 16, pp: 407-411.
126. Kim H.W,Han. S.K ,Shin .H.S. 2004.Anaerobic Co-Digestion Of Sewage Sludge And Food Waste Using Temperature-Phased Anaerobic Digestion Process.Water Science And Technology .Vol. 50 (9), pp: 107-114.
127. Marañón.E, Castrillón.L, Quiroga.G,Fernández-Nava, Y, Gómez, L, García, M.M., 2012. Co-digestion of cattle manure with food waste and sludge to increase biogas production. Waste Manage. Vol 32, pp :1821–1825.

- 128.Li. X.J, Li. L, Zheng. M.X, Fu. G.Z, Lar. J.S. 2009.Anaerobic co-digestion of cattle manure with corn stover pretreated by sodium hydroxide for efficient biogas production. *Energy Fuels*. Vol. 23, pp: 4635–4639.
- 129.Brown. D,Li .Y. 2013.Solid state anaerobic co-digestion of yard waste and food waste for biogas production. *Bioresource Technology*. Vol. 127, pp: 275–280.
- 130.Rajagopal. R,Lim. J. Mao, Y, Chen C.L, Wang J.Y.2013.Anaerobic co-digestion of source segregated brown water (feces-without-urine) and food waste: for Singapore context. *Science of the Total Environment*. Vol. 443, pp: 877–886.
- 131.Fred.O,Agyeman W.2014.Anaerobic co-digestion of food waste and dairy manure:Effects of food waste particle size and organic loading rate. *Journal of Environmental Management*. Vol. 133, pp: 268-274.
- 132.Li .Y, Brown D. 2013.Solid state anaerobic co-digestion of yard waste and food waste for biogas production. *Bioresource Technology*, Vol. 127, pp. 275–280.
133. Kafle .G, Bhattarai .S , Kim. S , Chen. L.Effect of feed to microbe ratios on anaerobic digestion of Chinese cabbage waste under mesophilic and thermophilic conditions: Biogas potential and kinetic stud.. *Journal of Environmental Management*. Vol. 133 , pp: 293-301.
134. Dioha I. J, Ikeme. C.H, Nafi’u .T, Soba .N. I,Yusuf. M.B.S. 2013.Effect Of Carbon To Nitrogen Ratio On Biogas Production.*Journal of Natural Sciences* Vol. 1, pp:1 -10.
135. Hassan .A.N, Nelson.B.K . 2012.Invited review: anaerobic fermentation of dairy food wastewater. *Journal of Dairy Sciences*.Vol. 95, pp:6188–6203.
136. Mao .C, Feng .Y, Wang. X,Ren. G . 2015.Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renew Sustain Energy Rev*.Vol. 45, pp: 540–555.
137. Atandi .E, Rahman. S. 2012.Prospect of anaerobic co-digestion of dairy manure: a review.*Technol. Rev*.Vol 43 ,pp: 127–135 .
138. Chen .Y, Cheng .J.J, K. Creamer.S. 2008.Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*.Vol. 99(10), pp: 4044-4064.
139. Hansen .KH, Angelidaki .I, Ahring. BK. 1998.Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia.*Water Res*.Vol. 32, pp. 5–12.
140. Appels. L, Baeyens .J, Degreève.J, Dewil. R. 2008.Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge.*Prog Energy Combust Sci*. Vol. 34, pp: 755–81.
- 141.Calli .B, Mertoglu. B, Inanc. B, Yenigun .O. 2004.Effects of high free ammonia concentrations on the performances of anaerobic bioreactors., *Process Biochem*, Vol. 40, pp. 1285–92.
- 142.Sperling. M von, Chernicharo .CA de L.2005.Biological wastewater treatment in warm climate regions. London : IWA, Vol. 1.
- 143.Sung.S, Liu. T. 2003.Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion.*Chemosphere*, Vol. 53, pp:43–52.
- 144.Kayhanian .M.I. 1994.Performance of a High-Solids Anaerobic Digestion Process Under Various Ammonia Concentrations. *J Chem Technol Biotechno*. pp: 349–352.

145. Cecilia.P, FelipeAlatrisme.M,Giulio.M. 2018.The role of organic load and ammonia inhibition in anaerobic digestion of tannery fleshing.Water Resources and Industry.Vol. 19, pp: 25-34.
146. Garcia .ML, Angenent. LT .2009.Interaction between temperature and ammonia in mesophilic digesters for animal waste treatment. Water Res.Vol. 43, pp:2373–2382
147. Musa Tanimu I, Idris .A, Idaty Mohd Ghazi .T. 2014.Effect of Carbon to Nitrogen Ratio of Food Waste on Biogas Methane Production in a Batch Mesophilic Anaerobic Digester. International Journal of Innovation Management and Technology. Vol. 52.(2),pp:116-119.
148. Sosnowski. P, Wieczorek.A,Ledakowicz .S.2003.Anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes. Advances in Environmental Research, Vol. 7, pp:609-616 .
149. Dai .X,Li .X, Zhang. D, Chen .Y, Dai. L. 2016.Simultaneous Enhancement of Methane Production and Methane Content in Biogas from Waste Activated Sludge and Perennial Ryegrass Anaerobic Codigestion:The Effects of pH and C/N Ratio. Bioresource Technology. Vol. 216, pp: 323-330.
150. Liangliang.W, Kena.Q, Jing.D, Mao.X, Chaoyong .Y, Junqiu J. 2019.Optimization of the co-digestion of sewage sludge, maize straw and cow manure: microbial responses and effect of fractional organic characteristics.Scientific reports .Vol 9(1) pp:2374.
151. Parkin GF, Owen WF. 1986.Fundamentals of Anaerobic Digestion of Wastewater Sludges. J Environ Eng .Vol. 112, pp: 867–920.
152. Zeshan, Karthikeyan .O, Visvanathan. C. 2012.Effect of C/N ratio and ammonia-N accumulation in a pilot-scale thermophilic dry anaerobic digester. Bioresour Technol , Vol. 113, pp: 294–302.
153. Bouallagui .H, Rachdi. B, Gannoun. H, Hamdi. M. 2009.Mesophilic and thermophilic anaerobic co-digestion of abattoir wastewater and fruit and vegetable waste in anaerobic sequencing batch reactors. biodegradation . Vol. 20, pp: 401–409.
154. Siddiqui .Z, Horan .NJ, Anaman .K. 2011.Optimisation of C:N Ratio for Co-Digested Processed Industrial Food Waste and Sewage Sludge Using the BMP Test. Int J Chem React Eng.
155. Giovanna. G, Claudia .C, Filomena. D, Stefania .P, Biagio .M, Mario. M,2016.Does the C/N ratio really affect the Bio-methane Yield? A three years investigation of Buffalo Manure Digestion. Chemical Engineering Transactions. Vol. 49, pp. 463-468.
156. Borja. R, Martin.A. Alonso .V, Garcia. I,Banks C. J.1995.Influence of different aerobic pretreatments on the kinetics of anaerobic digestion of olive mill wastewater. wat. Res. Vol. 29, pp: 489-495 .
157. Grau. P, Dohanyos .M. Chadoba. J.1975.Kinetics of multicomponent substrate removal by activated sludge. War Res. Vol. 9, p:637-642.
158. Joute Y , El bari .H , Belhadj .S , Karouach .F, Gradi.Y, Stelte .W , Bjerre. AB .2016.Semi-Continuous Anaerobic Co-digestion of cow manure and banana waste: effects of mixture ratio.Vol 14(2) pp:337-349.
159. Zwietering.M. H. Jongenburger .I. F. Rombouts .M, Riet .K.2009.Modeling of the Bacterial Growth Curve.Appl Environ Microbiol, Vol. 56(6), pp:1875–1881.

160. Ji .X, Lin .W, Zhang .W, Yin.F, Zhao .X, Wang. C, Liu. J, Yang. H Y. 2015. Evaluation of methane production features and kinetics of *Bougainvillea spectabilis* Willd waste under mesophilic conditions. *African Journal of Biotechnology*, Vol. 14(22), pp: 1910-1917.
161. Ware.A, Power .N. 2017.Modelling methane production kinetics of complex poultry slaughterhouse wastes using sigmoidal growth functions. *Renewable Energy*. Vol. 104 , pp: 50-59.
162. Martín. M.A, Fernández .R, Gutiérrez .M.C, Siles J.A,2018.Thermophilic anaerobic digestion of pre-treated orange peel:Modelling of methane production. *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 117, pp. 245–253.
163. Kotsyurbenko. O. R, Nozhevnikova .A. N, S. Kalyuzhny V,Zavarzin .G. A. 1993.Methanogenic digestion of cattle manure at low temperature. *Microbiologiya*. Vol. 62, pp: 761-771.
164. Martín .M.A, Siles .J.A, Chica .A.F. , Martín. A.2011.Biomethanization of orange peel.*Bioresource Technology*, Vol. 101, pp. 8993-8999.
165. Camacho .P, Prévot. C.2008.La méthanisation,Méthanisation des boues In Moletta, R. paris : Éditions Tec & Doc, pp. 205-233.
166. Xu. F, Li .Y, Ge. X, Yang .L, Li .Y. 2018.Anaerobic digestion of food waste – Challenges and opportunities., *Bioresource Technol*, Vol. 247, pp. 1047-1058.
167. Habiba. L, Hassib. B, Moktar. H. 2009,Improvement of activated sludge stabilisation and filterability during anaerobic digestion by fruit and vegetable waste addition. *Bioresource Technol*, Vol. 100, pp. 1555–1560.
168. Fricke. K, Santen .H, Wallmann. R, Hüttner .A, Dichtl. N. 2007.Operating problems in anaerobic digestion plants resulting from nitrogen in MSW. *Waste Manage*, Vol. 27, pp:30–43.
- 169.Aiyuk .S, Forrez.I, Lieven .DK. 2006. Anaerobic and complementary treatment of domestic sewage in regions with hot climates – a review. *Bioresource Technol*, Vol. 97, pp: 2225 –2241.
170. Arifan F , Abdullah and Sumardiyono.S .2020. Methane gas production from a mixture of cow manure, chicken manure, cabbage waste, and liquid tofu waste using the anaerobic digestion method. *International Conference on Environment, Sustainability Issues, and Community Development 21*. *Earth Environ. Sci.vol* 623.
171. Waskman.SA. 1935. Chemical nature of organic matter or humus in sols, peat bogs and composts. *J Chem Educ*,pp : 511–519.
172. AAMF et ADEME.2011.Guide de suivi de la biologie sur une unité de méthanisation agricole.
173. Radwan amal Radwan. K,Fouad Moharram. M , Hamza .W, 2014.Using of Conductivity Measurements in Monitoring of conductivity measurements in monitoring the processes in anaerobic wastewater treatment. *Journal of Environmental Sciences*. Vol. 43, pp: 211- 223.
174. Zamudio. C, Esteban.M.2010.Technical Feasibility of Anaerobic Co-digestion of Dairy vManure with Chicken Litter and Other Wastes'.Master's Thesis,University of Tennessee.
175. Lahav. O, B. Morgan. E,R. Loewenthal .E. 2002.Rapid, Simple, and Accurate Method for Measurement of VFA and Carbonate Alklineity in Anaerobic Reactors.*Environmental Science & Technology*. Vol. 36(12), pp: 2736-2741.

176. Sánchez .E, Borja. R,Travieso. L,Martin. A,Colmenarvejo. M.F. 2005.Effect of organic loading rate on stability, operational parameters and performance of a secondary upflow anaerobic sludge bed reactor treating piggery waste. *Bioresource Technology*.Vol. 96 (3), pp: 335-344 .
177. Gallert .C, Bauer .S, Winter.J.1998.Effect of ammonia on the anaerobic degradation of protein by a mesophilic and thermophilic biowaste population. *Appl Microbiol Biotechnol*, Vol. 50, pp: 495–501.
178. Liu .T, Sung. S. 2002.Ammonia inhibition on thermophilic acetoclastic methanogens.*WATER Sci Techno*, Vol. 45, pp. 113–120.
179. Moletta .R, . Verstraete .W .2008.La méthanisation dans la problématique énergétique et environnementale. Paris : Éditions Tec & Doc.Moletta et Verstraete.
180. Emerson. K. Russo. R, Lund .R. E, Thurston.R.1975.VAqueous ammonia equilibrium calculation: Effect of pH and temperature. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*. Vol. 32, pp: 2379–2383.
181. Moestedt. J, Müller.B, Westerholm. M, Schnürer. A. 2016.Ammonia threshold for inhibition of anaerobic digestion of thin stillage and the importance of organic loading rate. *Microb Biotechno*. Vol. 9(2), pp: 180–194.
182. Braun. R, Huber. P, Meyrath. J.1981.Ammonia toxicity in liquid piggery manure digestion. *Biotechnology Letters*. Vol. 3(4), pp: 159-164.
183. Zeeman. G, W. Wiegant. M, E Koster-Treffers .M,Lettinga. G.1985.The influence of the total-ammonia concentration on the thermophilic digestion of cow manure.*Agricultural Wastes*. Vol. 14(1), pp: 19-35.
184. Shanmugam .P ,J Horan. N.2009.Optimising the biogas production from leather fleshing waste by co-digestion with MSW. *Bioresource Technology*, Vol. 100(18).
185. Yenigün. O, Demirel .B. 2013.Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review . *Process Biochemistry*. Vol. 48, pp: 901–911.
186. Gutiérrez. MC, Siles. JA, Diz. J, Chica .AF, Martín .MA .2017. Modelling of composting process of different organic waste at pilot scale: biodegradability and odor emissions. *Waste Manag* . vol.59 pp.:48–58.
187. Labatut .R.A, Angenent. L.T, Scot.N.R t.2011.Biochemical methane potential and biodegradability of complex organic substrates . *Bioresource Technology*. Vol. 102 (3), pp: 2255-2264
188. Mata-Alvarez.J, Macé. S Astals .S.2009.Codigestion of solid wastes : a review.Narbonne ;Laboratoire de Biotechnologie de l’Environnement. *International Workshop on Anaerobic Digestion : An old story for today and tomorrow*. pp: 83–89 .
189. Lou. X.F,Nair .J, Ho .G. 2013.Potential for energy generation from anaerobic digestion of food waste in Australia. *Waste Management & Research*.Vol. 31 (3), pp: 283-294.

Biomass Conversion and Biorefinery
<https://doi.org/10.1007/s13399-020-00733-x>

ORIGINAL ARTICLE



Effects of C/N ratio on anaerobic co-digestion of cabbage, cauliflower, and restaurant food waste

I. Beniche¹ · J. Hungria² · H. El Bari¹ · J. A. Siles² · A. F. Chica² · M. A. Martin²

Received: 10 October 2019 / Revised: 12 April 2020 / Accepted: 16 April 2020
 © Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2020

Abstract

Every day, a large amount of food waste (FW) is generated that causes serious environmental problems such as the production of greenhouse gases and leachate. A possible treatment for this waste is anaerobic digestion (AD), but there are several problems associated with the accumulation of volatile fatty acids (VFA), foaming, or low buffer capacity. In order to resolve or mitigate this problem, FW was mixed with cabbage and cauliflower (CCF) leaves and stalks at different carbon/nitrogen ratios (C/N) to add value to this agricultural waste and benefit from the advantages of co-digestion. Under the study conditions, promising results were obtained during the co-digestion of FW and agricultural wastes at C/N = 45. These include a high biodegradability (98%), a methane yield of 475 mL_{STP} CH₄/g VS, and an organic loading rate (OLR) of 0.06 kg of VS/m³ h for the CCF and FW mixture (CCF + FW). Anaerobic co-digestion of CCF + FW might be an interesting option for the simultaneous treatment of these types of organic waste, with the consequent social and environmental benefits.

Keywords Food waste · Cabbage · Cauliflower · Anaerobic co-digestion · C/N ratio

Nomenclature

AD	Anaerobic digestion	K	Kinetic constant (1/h)
Alk	Alkalinity (mg CaCO ₃ /L)	OFMSW	Organic fraction of municipal solid waste
BMP	Biochemical methane potential	OLR	Organic loading rate (kg VS/m ³ ·h)
CCF	Cabbage and cauliflower mixture	r _{CH4}	Methane production rate (mL _{STP} CH ₄ /L·h)
COD	Chemical oxygen demand (mg O ₂ /g dry weight)	STP	Standard temperature and pressure (0 °C, 1 atm)
FA	Free ammonia (mg NH ₃ /L)	T	Temperature (K)
FS	Fixed solids (g FS/kg sample)	T	Time (h)
FW	Food waste	TCsoluble	Total soluble carbon (mg C/L)
G	Methane volume (mL _{STP} CH ₄ /L)	TKN	Total Kjeldahl nitrogen (mg N/g sample)
G _{exp}	Maximum experimental methane volume (mL _{STP} CH ₄ /L)	TOC	Total soluble organic carbon (mg C/L)
GAL	Glucose, sodium acetate, and lactic acid	TS	Total solids (g TS/kg sample)
Gm	Maximum theoretical methane volume (mL _{STP} CH ₄ /L)	TSN	Total soluble nitrogen (mg N/L)
ICsoluble	Inorganic soluble carbon (mg C/L)	V	Volume (L; m ³)
		VA _{DIS}	Volatile acidity determined by titration (mg C/L)
		VA _{GC}	Volatile acidity determined by Gas Chromatography (mg C ₂ /L)
		VFA	Volatile fatty acid (mg C ₂ /L)
		VS	Volatile solids (g VS/kg sample)
		Y _{CH4/S}	Methane yield coefficient (mL _{STP} CH ₄ /g VS)

✉ M. A. Martin
 iq2masam@uco.es

¹ Laboratory of Renewable Energy and Environment, Energy of Biomass and Biogas Team, Faculty of Sciences–University Ibn Tofail–Kenitra–Morocco, B.P:133, 14000 Kenitra, Morocco

² Department of Chemical Engineering, University of Córdoba, Campus Universitario de Rabanales, Ctra.N-IV, km. 396, building Marie Curie (C-3), CP, 14071 Córdoba, Spain

1 Introduction

Biomass energy, also known as bio-energy, is a renewable form of energy produced from organic matter. This type of

Published online: 02 May 2020

Springer

Résumé de l'article 2



Environmental Technology



ISSN: 0959-3330 (Print) 1479-487X (Online) Journal homepage: <https://www.tandfonline.com/loi/tent20>

Methane production by anaerobic co-digestion of mixed agricultural waste: cabbage and cauliflower

Ikram Beniche, Hassan El Bari, José A. Siles, Arturo F. Chica & M. Ángeles Martín

To cite this article: Ikram Beniche, Hassan El Bari, José A. Siles, Arturo F. Chica & M. Ángeles Martín (2020): Methane production by anaerobic co-digestion of mixed agricultural waste: cabbage and cauliflower, Environmental Technology, DOI: [10.1080/09593330.2020.1770341](https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1770341)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1770341>



Accepted author version posted online: 14 May 2020.



Submit your article to this journal [↗](#)



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)

Full Terms & Conditions of access and use can be found at <https://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=tent20>

Publisher: Taylor & Francis & Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group

Journal: *Environmental Technology*

DOI: 10.1080/09593330.2020.1770341



Methane production by anaerobic co-digestion of mixed agricultural waste: cabbage and cauliflower

Ikram Beniche¹, Hassan El Bari¹, José A. Siles², Arturo F. Chica², M. Ángeles Martín^{2*}

¹Laboratory of Renewable Energy and Environment, Team Energy of Biomass and Biogas

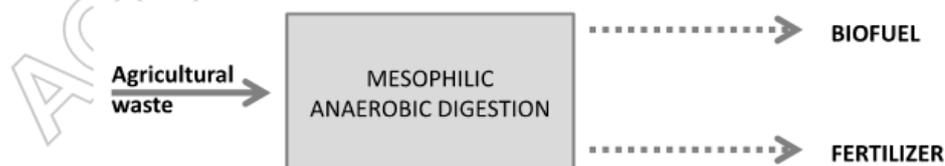
Faculty of Sciences, University Ibn Tofail, Kenitra, Morocco, B.P:133, 14000-Kenitra, Morocco (Phone: +212-5-37-32-92-00; Fax: +212-5-37-37-40-52)

²Department of Inorganic Chemistry and Chemical Engineering, University of Córdoba, Campus Universitario de Rabanales, Ctra. N-IV, km. 396, building Marie Curie (C-3), CP/14071 Córdoba, Spain.

*Corresponding author (M.A.M.): Phone: +34 957212273; e-mail: jq2masam@uco.es

Abstract

Anaerobic co-digestion of residual cabbage and cauliflower mixed at a ratio 1:1 (w/w) was investigated in a continuously stirred tank reactor under mesophilic conditions to ensure stability and enhanced methane generation. The experiments, including start-up, inoculum acclimatisation and treatment of the waste mixture, were carried out over a 65-day period. The characterisation results showed that the residual mixture contained a high proportion of total Kjeldahl nitrogen (around 37 g N/kg dry weight). The maximum value of methanogenic yield potential was found to be 250 L_{STP}/kg VS (volatile solid) added, at STP (0 °C, 1 atm), by loading organic substrate at a concentration of 1 g VS/L, while its biodegradability was 60%. However, instability of the biomethanisation process was observed after 17 days, which might be a consequence of the high concentration of nitrogen in the reactors. The evaluation of the kinetics of the valorisation process revealed that the waste mixture studied can easily be biodegraded through anaerobic co-digestion.



Keywords: Anaerobic co-digestion; biodegradability; kinetics; leafy vegetables; methanogenic potential.

1. Introduction

Résumé de l'article 3 : Article conférence

Article conférence

Conferences > 2019 7th International Renewa... ?

Energy Recovery Study by the Anaerobic Digestion of Dairy Sludge from Moroccan Industry

Publisher: IEEE [Cite This](#) [PDF](#)

Ikram Beniche; Fadoua Karouach; Mohammed Bakraoui; Hassan El Bari [All Authors](#)

10 Full Text Views 🔍 ✉ 🌐 📄 🔔

Abstract	Abstract:
Document Sections	Food chains in general and dairy industries in particular increase from one year to the other; which generates enormous waste, the management of these waste concerned producers. The aim of this study is the energy estimation of the dairy industry sludge. Anaerobic digestion of the dairy sludge (DS) is conducted in a CSTR digester (continuous stirred tank reactor) at mesophilic temperature conditions (37C°) with a retention time of 45 days. The results obtained show that this dairy sludge(DS) has an encouraging proportion of volatile solids around 88 %, the maximum methanogenic yield potential reached 434 (NmL / g VS added) and the biodegradability recorded was 96 % at these conditions. In this context, one tone of dairy sludge could generate approximately 57kwh/year of electric power through the anaerobic digestion process. This will reduce considerably the industries of electrical energy consumption.
I. Introduction	
II. Materials and Methods	
III. Resultats and Discussion	
» Conclusion	
Authors	Published in: 2019 7th International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC)
Figures	Date of Conference: 27-30 Nov. 2019 INSPEC Accession Number: 19572531
References	Date Added to IEEE Xplore: 27 April 2020 DOI: 10.1109/IRSEC48032.2019.9078301
Keywords	► ISBN Information: Publisher: IEEE
Metrics	► ISSN Information: Conference Location: Agadir, Morocco, Morocco



TÍTULO DE LA TESIS: Optimización de la relación Carbono/Nitrógeno de residuos agrícolas y desechos alimentarios mediante Codigestión Anaeróbica: Experimentación y Estudio Cinético

DOCTORANDO/A: IKRAM BENICHE

INFORME RAZONADO DE LOS DIRECTORES DE LA TESIS

(se hará mención a la evolución y desarrollo de la tesis, así como a trabajos y publicaciones derivados de la misma).

La doctoranda IKRAM BENICHE ha sido, desde 2016, una miembro activa del equipo de investigación en “Energías de la Biomasa y del Biogás” liderado por el profesor El Bari, de la Universidad Ibn Tofail (Marruecos). A primeros de 2017 matriculó su proyecto de Tesis en la UCO, realizó una estancia de 7 meses en dicha universidad y firmó el Convenio de Cotutela que se había suscrito de forma genérica entre ambas universidades, en 2016, y específicamente para ella y sus directores en mayo de 2017. Su comportamiento en el laboratorio de la UCO y su aprovechamiento de la estancia fue, en todo momento, ejemplar y altamente satisfactorio. De vuelta a Marruecos, desarrolló allí, desde el curso 2017/18 y hasta la actualidad, el resto de experimentación, la discusión de resultados, la elaboración de artículos y comunicaciones en Congresos y la redacción final de la Tesis, siempre en directo contacto con sus directores de la Universidad de Córdoba y la de Ibn Tofail.

Tiene excelentes cualidades para realizar trabajo de forma individual, aunque ha mostrado las mismas habilidades y destrezas cuando el trabajo se ha realizado de forma colaborativa, en grupo, siendo un miembro clave del equipo. Desde su comienzo, abordó con empeño e ilusión las etapas de: recopilación de información bibliográfica, realización de experimentos, toma de datos, discusión de los resultados y redacción de los informes correspondientes.

Todo ello ha conducido al desarrollo de una Tesis que supone la profundización en cuestiones clave de la Digestión Anaerobia (optimización de condiciones e influencia de la relación C/N sobre el potencial metanogénico) aplicada a mezclas de residuos agrícolas y residuos alimentarios de restaurante.

A raíz de los trabajos propios de la Tesis, se han obtenido las siguientes publicaciones y comunicaciones:

I Beniche, H El Bari, JA Siles, AF Chica, MA Martín; (2020) Methane production by anaerobic co-digestion of mixed agricultural waste: cabbage and cauliflower. **Environmental Technology**, (<https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1770341>). Revista en **Q3** en 2019 (143/265)

I Beniche, J Hungría, H El Bari, JA Siles, AF Chica, MA Martín; (2020) Effects of C/N ratio on anaerobic co-digestion of cabbage, cauliflower, and restaurant food waste.

Biomass Conversion and Biorefinery. (<https://doi.org/10.1007/s13399-020-00733-x>) Revista en **Q2** en 2019 (64/143)

I. Beniche, F. Karouach, M. Bakraoui and H. E. Bari, "Energy Recovery Study by the Anaerobic Digestion of Dairy Sludge from Moroccan Industry" 2019 **7th International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC)**, Agadir, Morocco, 2019, pp. 1-6, <https://doi.org/10.1109/IRSEC48032.2019.9078301>

I. Beniche et al, "Production de méthane à partir de la digestion anaérobie des boues physico-chimiques laitières", communication orale, **1ere Conférence Méditerranéenne sur la Méthanisation, le Biogaz et la Valorisation Energétique des Déchets**, Béni Mellal, 1-2/06/2016.

En conclusión, dada la trayectoria de la doctoranda y la redacción final de la Tesis presentada, los directores informamos muy favorablemente la labor realizada.

Por todo ello, se autoriza la presentación de la tesis doctoral.

Córdoba, 17 de mayo de 2021

Firma de los directores



Fdo.: Hassan El Bari

CHICA PEREZ
ARTURO
FRANCISCO -
23774829M

Firmado digitalmente por CHICA PEREZ ARTURO FRANCISCO - 23774829M
Nombre de reconocimiento (DN): c=ES, serialNumber=IDCES-23774829M, givenName=ARTURO FRANCISCO, sn=CHICA PEREZ, o=CHICA PEREZ ARTURO FRANCISCO - 23774829M
Fecha: 2021.05.19 09:50:14 +02'00'

Fdo.: Arturo F. Chica Pérez

MARTIN
SANTOS MARIA
ANGELES -
30797589Z

Firmado digitalmente por MARTIN SANTOS MARIA ANGELES - 30797589Z
Fecha: 2021.05.19 15:59:07 +02'00'

Fdo.: M^a Ángeles Martín Santos