

Thèse

**Dégradation anaérobie de déchets
solides : caractérisation, facteurs
d'influence et modélisations**

présentée devant
L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

pour obtenir
le grade de docteur

Formation doctorale : Sciences de l'Environnement Industriel et Urbain
École doctorale : École doctorale de Chimie de Lyon

Par
Maxime Rouez

Soutenance le 29 Septembre 2008 devant la Commission d'examen

Jury

Directeur	R. BAYARD	Maître de Conférence (LGCIE, INSA Lyon)
Examineur	T. BOUCHEZ	Chargé de recherche (Cemagref, Antony)
Président	P. BUFFIERE	Professeur (LGCIE, INSA Lyon)
Directeur	R. GOURDON	Directeur de recherche (LGCIE, INSA Lyon)
Rapporteur	A. PAUSS	Professeur (Université Technique de Compiègne)
Rapporteur	F. POLANCO	Professeur (Université de Valladolid, Espagne)

Membre Invité : D. BLANC (Maître de Conférence, LGCIE, INSA Lyon)

Laboratoire de recherche : Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale Site
Carnot (ex LAEPSI)

MSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales - Quadriennal 2007-2010

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	<u>CHIMIE DE LYON</u> http://sakura.cpe.fr/ED206 M. Jean Marc LANCELIN Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université Claude Bernard Lyon 1 Bât CPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 Fax : lancelin@hikari.cpe.fr
E.E.A.	<u>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</u> http://www.insa-lyon.fr/eea M. Alain NICOLAS Insa : D. BARBIER ede2a@insa-lyon.fr Secrétariat : M. LABOUNE AM. 64.43 - Fax : 64.54	M. Alain NICOLAS Ecole Centrale de Lyon Bâtiment H9 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 eea@ec-lyon.fr Secrétariat : M C. HAVGOUDOUKIAN
E2M2	<u>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION</u> http://biomserv.univ-lyon1.fr/E2M2 M. Jean-Pierre FLANDROIS Insa : H. CHARLES	M. Jean-Pierre FLANDROIS CNRS UMR 5558 Université Claude Bernard Lyon 1 Bât G. Mendel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.26 23 59 50 Fax 04 26 23 59 49 06 07 53 89 13 e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr
EDIIS	<u>INFORMATIQUE ET INFORMATION POUR LA SOCIETE</u> http://ediis.univ-lyon1.fr M. Alain MILLE Secrétariat : I. BUISSON	M. Alain MILLE Université Claude Bernard Lyon 1 LIRIS - EDIIS Bâtiment Nautibus 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 44 82 94 Fax 04 72 44 80 53 ediis@liris.cnrs.fr - alain.mille@liris.cnrs.fr
EDISS	<u>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES- SANTÉ</u> Sec : Safia Boudjema M. Didier REVEL Insa : M. LAGARDE	M. Didier REVEL Hôpital Cardiologique de Lyon Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69500 BRON Tél : 04.72.68 49 09 Fax :04 72 35 49 16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr
Matériaux	<u>MATERIAUX DE LYON</u> M. Jean Marc PELLETIER Secrétariat : C. BERNAVON 83.85	M. Jean Marc PELLETIER INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-marc.Pelletier@insa-lyon.fr
Math IF	<u>MATHEMATIQUES ET INFORMATIQUE FONDAMENTALE</u> M. Pascal KOIRAN Insa : G. BAYADA	M. Pascal KOIRAN Ecole Normale Supérieure de Lyon 46 allée d'Italie 69364 LYON Cédex 07 Tél : 04.72.72 84 81 Fax : 04 72 72 89 69 Pascal.koiran@ens-lyon.fr Secrétariat : Fatine Latif - latif@math.univ-lyon1.fr
MEGA	<u>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE</u> M. Jean Louis GUYADER Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 -Fax : 87.12	M. Jean Louis GUYADER INSA de Lyon Laboratoire de Vibrations et Acoustique Bâtiment Antoine de Saint Exupéry 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72.18.71.70 Fax : 04 72 18 87 12 mega@lva.insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* M. BRAVARD Jean Paul Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. BRAVARD Jean Paul Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 Fax : 04.37.28.04.48 Jean-paul.bravard@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Résumé

La caractérisation des phénomènes de biodégradation des déchets ménagers et assimilés (DMA), la compréhension des facteurs qui influencent ces phénomènes et la prévision du comportement des DMA en conditions anaérobies sont des enjeux importants pour la bonne gestion de ces déchets organiques. Cette étude a permis d'explorer ces trois thématiques par la mise en œuvre de tests anaérobies contrôlés sur DMA et fractions de DMA. Les résultats obtenus montrent que pour les différents déchets et fractions étudiés, la biodégradabilité anaérobie est bien corrélée avec la biodégradabilité aérobie, mais difficilement corrélable avec les caractérisations chimiques qui se sont révélées insuffisantes. L'étude expérimentale a révélé la difficulté de réalisation d'un test de Potentiel Bio Méthanogène (PBM) optimisé, d'un point de vue cinétique notamment. La quantité de matière organique dégradable et disponible vis-à-vis de l'activité bactérienne au sein du test s'avèrent être des facteurs importants et délicats à maîtriser. Par ailleurs, des essais spécifiques ont confirmé les connaissances actuelles sur l'influence de quelques facteurs tels que la granulométrie et la teneur en eau. Une démarche de complexification successive d'un modèle a été mise en œuvre en se restreignant aux expériences menées au laboratoire. Au-delà de la difficulté d'intégrer les facteurs d'influence dans un formalisme commun, un modèle suffisant a pu être identifié pour chaque condition opératoire.

Mots-clés: déchets ménagers et assimilés, caractérisations, biodégradabilité, potentiel méthanogène, biogaz, modélisations

Solid waste anaerobic degradation: characterisation, influence factors and modelings

Abstract

Characterisation of municipal solid waste (MSW) biodegradation phenomena, understanding of factors influencing those phenomena and prediction of MSW behaviour under anaerobic conditions are important issues for an efficient MSW management. This study explored those three thematics by means of controlled anaerobic tests performed with MSW and fractions of MSW. The obtained results showed that, for the different studied wastes, anaerobic biodegradability is well correlated with aerobic biodegradability, but weakly correlated with chemical characterisation, which remained insufficient. The experimental study demonstrated the difficulty in performing an optimised Biochemical Methane Potential (BMP) test, particularly from a kinetic point of view. Degradable and available organic matter quantity with regard to the bacterial activity within the test are important factors, whose control remained fussy. Also, specific trials confirmed the actual knowledge on factors affecting the biogas production, such as particle size and water content. A modeling approach of increasing complexity was implemented to represent some of the laboratory scale experiments. Beyond the difficulty to integrate all studied influence factors, a sufficient model has been identified for each specific condition.

Key words: Municipal solid wastes, characterisations, biodegradability, methane potential, biogas, modelings

Ces travaux ont fait l'objet de :

Publications avec comité de lecture

Bayard, R., de Brauer, C., Ducom, G., Naquin, P., Sarrazin, B., Achour, F., Rouez, M. & de Araujo Morais, J. (2007). Influence du pré-traitement mécanique et biologique des ordures ménagères résiduelles sur leurs caractéristiques bio-physico-chimiques. *TSM*. N°5 – Juillet 2007, pp.93-106.

de Araújo Morais, J. ; Ducom, G. ; Achour, F. ; Rouez, M. & Bayard, R.. Mass balance to assess the efficiency of a Mechanical Biological Treatment before landfilling. *Waste Management*/ 2007

Joseph, O. ; Rouez, M. ; Métivier-Pignon, H. ; Bayard, R. Emmanuel, E. & Gourdon, R. (2008). Anaerobic degradation of sugar cane bagasse for biogas production and enhanced adsorption capacities for heavy metals removal. *Bioresource Technology*/. (Soumise en juillet 2008)

Bayard, R. ; de Araújo Morais, J. ; Ducom, G. Achour, F. ; Rouez, M. & Gourdon, R. (2008). Carbon balance and evaluation of biostability in an industrial unit of Mechanical - Biological Treatment of municipal solid waste. *Environment International*, /(Soumise en juillet 2008)

Conférences internationales avec comité de lecture

Achour, F. ; de Araujo Morais, J. ; Rouez, M. de Brauer, C. ; Ducom, G. & Bayard, R. (2005). Characterization of Organic Matter in Municipal Solid Wastes : a pertinent tool for the assessment of a mechanical-biological treatment. International Symposium MBT 2005. 23-25 november 2005. Wasteconsult International. Cuvillier Verlag. ISBN 3-86537-665-7. (*communication orale*).

Bayard, R. ; de Araujo Morais, J. ; Rouez, M. ; Fifi, U. ; Ducom, G. & Gourdon, R. (2008). Effect of Biological Pretreatment of MSW on Landfill Behaviour : Laboratory Study. Vth International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Wastes and Energy Crops Vth ISAD-SW&EC 2008. Hammamet, Tunisia, May 25 to 28, 2008. (*communication orale*).

Rouez, M. ; Bayard, R. & Gourdon, R. (2008). Evaluation of aerobic and anaerobic biodegradability of individual fractions of MSW as compared to mixed waste. WASTEENG08. 2nd International Conference on Engineering for Waste Valorisation. June 3-5, 2008, Patras, Greece. (*affiche*).

SOMMAIRE

Liste des figures	11
Liste des tableaux	15
Introduction générale.....	18

PARTIE A: BIBLIOGRAPHIE

I. Généralités sur la filière de stockage des déchets ménagers et assimilés (DMA) .. 21

I.1. Aspects quantitatifs, qualitatifs et législatifs.....	21
I.2. Evolution des DMA en centres d'enfouissement.....	22
I.2.1. Description générale d'un massif de déchet	22
I.2.2. Les cinq étapes d'évolution d'une ISDND	23
I.3. Facteurs d'influence de l'évolution des DMA en centre d'enfouissement	25
I.4. Evolutions des modes de gestion des centres d'enfouissement	28

II. Caractéristiques des déchets ménagers et de leur matière organique 30

II.1. Caractéristiques physiques.....	30
II.1.1. Composition générale.....	30
II.1.2. Autres caractéristiques physiques.....	32
II.2. Caractéristiques chimiques et biochimiques de la matière organique des DMA.....	33
II.2.1. Généralités.....	33
II.2.2. Caractéristiques chimiques.....	34
II.2.3. Caractéristiques biochimiques.....	37
II.3. Caractéristiques biologiques.....	40

III. Biodégradations de la MO des DMA 42

III.1. Aspects généraux bactériens	42
III.2. Phase d'hydrolyse	43
III.3. Biodégradation aérobie.....	44
III.3.1. Aspects stoechiométriques.....	44
III.3.2. Aspects cinétiques.....	45
III.4. Biodégradation anaérobie.....	46
III.4.1. Les 4 étapes biochimiques successives de la méthanogenèse	46
III.4.2. Aspects stoechiométriques.....	48
III.4.3. Aspects cinétiques.....	49
III.4.4. Les principales autres respirations anaérobies	49
III.5. Facteurs d'influence de la méthanogenèse.....	51
III.5.1. Inhibiteurs de la méthanogenèse	51
III.5.2. Balance acidogenèse / méthanogenèse.....	53
III.5.3. Autres facteurs d'influence de la méthanogenèse	54

IV. Moyens d'évaluation de la biodégradabilité des DMA.....	61
IV.1. Principe et considérations générales	61
IV.2. Evaluation de la biodégradabilité en aérobiose.....	63
IV.2.1. Les différents essais et méthodes d'évaluation	63
IV.2.2. Domaines d'utilisation et limites des essais.....	65
IV.3. Evaluation de la biodégradabilité en anaérobiose	67
IV.3.1. Les différents essais et méthodes d'évaluation	68
IV.3.2. Domaines d'utilisation et limites des essais.....	70
IV.4. Tests dits de « simulation ».....	74
V. Modélisation de la production de biogaz par biodégradation anaérobie de la matière organique.....	75
V.1. Evaluation du potentiel méthanogène selon les caractéristiques chimiques et biochimiques	76
V.1.1. Méthode générale : approche stoechiométrique.....	76
V.1.2. Limites de l'approche stoechiométrique	78
V.2. Modèles cinétiques du premier ordre	81
V.2.1. Aspects fondamentaux de la cinétique chimique	81
V.2.2. Modélisation à partir des concepts de cinétique chimique.....	82
V.2.3. Exemples d'application aux centres d'enfouissement.....	83
V.2.4. Bilan	84
V.3. Modèles biologiques.....	85
V.3.1. Aspects fondamentaux de la cinétique bactérienne.....	85
V.3.2. Modélisation des étapes biologiques.....	86
V.3.3. Modélisation de la phase d'hydrolyse.....	88
V.4. Prise en compte de processus limitants et de facteurs d'influence dans les modèles	89
V.4.1. Phénomènes d'inhibition.....	89
V.4.2. Modélisations affinées de l'hydrolyse.....	91
V.4.3. Teneur en eau et prise en compte de l'hydrodynamique.....	92
V.4.4. Autres facteurs d'influence physico-chimiques	94
VI. Bilan et objectifs.....	98
PARTIE B: ETUDE DE LA BIODEGRADATION DE DECHETS MENAGERS ET DE LEURS FRACTIONS CONSTITUTIVES	
I. Matériels et méthodes.....	103
I.1. Matériaux testés et caractérisations générales.....	103
I.1.1. Les différents déchets et matériaux testés.....	103
I.1.2. Caractérisations générales.....	108
I.2. Incubations anaérobies.....	114
I.2.1. Protocole général	114
I.2.2. Conditions opératoires optimisées	118
I.2.3. Etude de facteurs d'influence spécifiques.....	121

II. Résultats et discussions	126
II.1. Caractérisations générales	126
II.1.1. Analyses gravimétriques, élémentaires et physiques	126
II.1.2. Demande Biochimique en Oxygène sur solides	128
II.2. Incubations anaérobies.....	141
II.2.1. Incubations de mise au point.....	141
II.2.2. Etude en conditions d'incubations optimisées.....	152
II.2.3. Facteurs d'influence spécifiques	168
II.2.4. Déchet MIX : comparaison des biodégradations expérimentale et calculée	177
II.2.5. Corrélation entre biodégradabilité aérobie et anaérobie.....	178

III. Conclusions.....	180
------------------------------	------------

PARTIE C: MODELISATIONS DE LA PRODUCTION DE BIOGAZ EN CONDITIONS DE LABORATOIRE

I. Matériels et méthodes.....	185
I.1. Hydrolyse et méthanogenèse « en conditions optimisées »	185
I.1.1. Modèle d'ordre 1 avec hydrolyse cinétiquement limitante.....	185
I.1.2. Modèle biologique avec hydrolyse et méthanogenèse.....	187
I.1.3. Modèle biologique avec inhibitions de la méthanogenèse.....	192
I.2. Influence de la taille des particules	194
I.2.1. Aspects généraux	194
I.2.2. Structure du modèle	195
I.2.3. Sensibilité du modèle, valeurs et identification des paramètres	196
I.3. Influence de la teneur en eau.....	197
I.3.1. Structure du modèle	197
I.3.2. Sensibilité du modèle, valeurs et identification des paramètres	199

II. Résultats et discussions	200
II.1. Hydrolyse et méthanogenèse « en conditions optimisées ».....	200
II.1.1. Modèle d'ordre un avec hydrolyse cinétiquement limitante	200
II.1.2. Modèle biologique « simple » avec hydrolyse suivie de méthanogenèse	203
II.1.3. Modèle biologique avec inhibition de la méthanogenèse.....	210
II.2. Influence de la taille des particules.....	215
II.2.1. Identification des constantes d'hydrolyse.....	215
II.3. Influence de la teneur en eau	219
II.3.1. Identifications préliminaires.....	219
II.3.2. Influence de la teneur en eau	221

III. Conclusions.....	223
------------------------------	------------

Conclusions générales	226
------------------------------------	------------

Listes des abréviations

ADEME : Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

ADF : Acid Detergent Fiber

ADL : Acid Detergent Lignin

ADM : Anaerobic Digestion Model

AGLC : Acides Gras à Longues Chaînes

AGV : Acides Gras Volatils

AT_n : Activité Respiratoire sur n jours

CAE : Capacité d'Auto-Echauffement

CIT : Carbone Inorganique Total

CT : Carbone Total

COT : Carbone Organique Total

COV : Composés Organiques Volatils

CELL : Cellulose

CET: Centre d'Enfouissement Technique

CNTP : Conditions Normales de Température et Pression

CSD : Centre de Stockage des Déchets

CSDU : Centre de Stockage des Déchets Ultimes

DBO_n : Demande Biologique en Oxygène à n jours

DBOS : Demande Biologique en Oxygène sur Solide

DCO : Demande Chimique en Oxygène

DMA: Déchets Ménagers et Assimilés

DRI : Dynamic Respiration Index

DSOUR : Dry Specific Oxygen Uptake Rate

EPA : Environmental Protection Agency

FB : Fraction Biodégradable

GB_n : Test de fermentation sur n jours

GS_n : Test d'incubation sur n jours

HEM : Hémicelluloses

ICPE : Installations Classées pour la Protection de l'Environnement

ISD : Installations de Stockage des Déchets

ISDND: Installations de Stockage des Déchets Non Dangereux

IWA : International Water Association

LIGN : Lignine

MO : Matière organique

MODECOM :

MOO : Matière Organique Oxydable

MS : Matière Sèche

MV : Matière Volatile

NDF : Neutral Detergent Fiber

NPP : Nombre le Plus Probable

NR : Non Renseigné

OUR : Oxygen Uptake Rate

PBM : Potentiel Bio-Méthanogène

PTMB : Pré-Traitements Mécaniques et Biologiques

Ratio I/S : Ratio Inoculum / Substrat

ROPA : Réacteurs Ouverts Parfaitement Agités

SBK : Surface Based Kinetics

SOUR : Specific Oxygen Uptake Rate

SRI : Static Respiratory Index

STEP : Station d'Épuration des Eaux Polluées

UFC : Unité formant colonies

Liste des figures

Figure 1 : Evolution de la composition des lixiviats et du biogaz au cours de la dégradation anaérobie,.....	24
Figure 2 : Illustration interactions entre les principaux phénomènes caractérisant l'évolution d'un site d'enfouissement, les caractéristiques du milieu dont ils dépendent et les <i>facteurs</i> les conditionnant	26
Figure 3 : Facteurs d'influence de l'évolution des DMA en conditions d'enfouissement selon différentes échelles d'observation	27
Figure 4 : Fractionnement Van Soest d'après Buffière (2006) Légende : NDF, Neutral Detergent Fiber ; ADF, Acid Detergent Fiber ; ADL, Acid Detergent Lignin ; Résidu 550°C par calcination	39
Figure 5 : Dégradation anaérobie de la matière organique.....	50
Figure 6 : Variations du taux de croissance relatif des bactéries méthanogènes en fonction de la température (source : Batstone <i>et al.</i> , 2002)	58
Figure 7 : Modèle proposé pour la production de biogaz lors du test d'incubation d'après (Adani <i>et al.</i> , 2001) (A : échantillon très stable, B : échantillon imparfaitement stabilisé, C : échantillon « frais »).....	71
Figure 8 : Production cumulée de méthane sur déchet alimentaire à différentes concentrations initiales pour une même concentration en inoculum (20 % v/v), d'après (Cho <i>et al.</i> , 1995)	72
Figure 9 : Valeurs du coefficient d'inhibition des bactéries méthanogènes en fonction du pH (Batstone <i>et al.</i> 2002).....	95
Figure 10 : « Facteur d'impact » de la température sur l'hydrolyse et les réactions biologiques (Mora Naranjo <i>et al.</i> , 2004).....	97
Figure 11 : Courbe exponentielle et paramètres associés.....	113
Figure 12 : Courbe de Gompertz et paramètres associés	117
Figure 13 : Exemples de variabilités des consommations cumulées d'oxygène entre répliquats.....	129
Figure 14 : Autres exemples de variabilités entre répliquats lors des mesures de DBOS	129
Figure 15 : Exemples de variabilité des mesures de DBOS entre deux expérimentations différentes	130
Figure 16 : Consommations cumulées moyennes d'oxygène observées sur la cellulose lors de différentes expérimentations.....	130
Figure 17 : Pressions mesurées et DBOs correspondantes obtenues pour deux des répliquas de l'incubation de FGb à 10 gMV.L ⁻¹	131
Figure 18 : DBOS en fonction du taux de MV pour chaque matériau testé.....	134
Figure 19 : Consommations cumulées moyennes d'oxygène (mgO ₂ .gMV ⁻¹ , les barres verticales représentent l'écart type des valeurs des triplicats) et régressions exponentielles associées en fonction du temps (jours) pour chacun des matériaux testés dans la série 1.....	136
Figure 20 : Consommations cumulées moyennes d'oxygène (mgO ₂ .gMV ⁻¹ , les barres verticales représentent l'écart type des valeurs des triplicats) et régressions exponentielles associées en fonction du temps (jours) pour chacun des matériaux testés série 2.....	137

Figure 21 : Consommations cumulées moyennes d'oxygène ($\text{mgO}_2.\text{gMV}^{-1}$, les barres verticales représentent l'écart type des valeurs des triplicats) et régressions exponentielles associées en fonction du temps (jours) pour chacun des matériaux testés série 3.....	138
Figure 22 : Consommations cumulées moyennes d'oxygène ($\text{mgO}_2.\text{gMV}^{-1}$, les barres verticales représentent l'écart type des valeurs des triplicats) et régressions exponentielles associées en fonction du temps (jours) pour chacun des matériaux testés série 4.....	139
Figure 23 : Consommations cumulées d'oxygène expérimentale et calculée du déchet reconstitué MIX.....	140
Figure 24 : Productions cumulées moyennes de biogaz (mL.gMV^{-1}) et écart-types associés en fonction du temps (jours) pour les incubations de fines grises, avec pour symboles : (o), CO_2 ; (+), CH_4 ; (−), régression selon l'équation de Gompertz.....	142
Figure 25 : Illustration des productions cumulées de biogaz total obtenues lors des essais de mise au point.....	143
Figure 26 : Effet de l'agitation manuelle ou magnétique sur les productions cumulées moyennes de méthane avec utilisation de 50 et 100 % d'inoculum.....	144
Figure 27 : Productions cumulées de méthane en fonction du temps selon la quantité d'inoculum utilisée (10, 50 ou 100 % v/v) et après ajout complémentaire de substrat.....	145
Figure 28 : Corrélation entre les vitesses maximales et les temps de latence des productions de méthane de l'ensemble des expérimentations de mise au point sur les fines grises.....	146
Figure 29 : Productions cumulées moyennes de biogaz (mL.gMV^{-1}) et écart-types associés en fonction du temps (jours) pour les incubations de cellulose, avec pour symboles : (o), CO_2 ; (+), CH_4 ; (−), régression selon l'équation de Gompertz.....	149
Figure 30 : Effet de l'agitation manuelle ou magnétique sur les productions cumulées moyennes de méthane avec utilisation de 50 (à gauche) et 100 % (à droite) d'inoculum.....	151
Figure 31 : Relation entre les potentiels ultimes moyens en méthane et en biogaz total pour les différents matériaux testés.....	154
Figure 32 : Potentiels en biogaz (mL.gMS^{-1}) en fonction des caractéristiques chimiques (teneur en CT à gauche et en MV à droite) pour les différents matériaux testés.....	154
Figure 33 : Potentiels en biogaz (mL.gMS^{-1}) en fonction des DBOs (mL.gMS^{-1}) pour les différents matériaux testés (seul T3 Cell est représenté ici et est noté CELL).....	155
Figure 34 : Relation entre potentiels ultimes moyens en méthane (mL.gMV^{-1}) et taux maximum de production de méthane ($\text{mL.gMV}^{-1}.\text{j}^{-1}$) pour les différents matériaux testés.....	157
Figure 35 : Relation entre potentiels ultimes moyens en méthane ($\text{mgC}(\text{CH}_4).\text{L}^{-1}$) et taux maximum de production de méthane ($\text{mgC}(\text{CH}_4).\text{L}^{-1}.\text{j}^{-1}$) pour les différents matériaux testés.....	158
Figure 36 : Relation entre potentiels ultimes en méthane ($\text{mgC}(\text{CH}_4).\text{L}^{-1}$) et taux maximum de production de méthane ($\text{mgC}(\text{CH}_4).\text{L}^{-1}.\text{j}^{-1}$) pour les différents matériaux testés.....	159
Figure 37 : Productions cumulées moyennes (mL.gMV^{-1}) en CO_2 (+) et CH_4 (◇) et régressions de Gompertz associées à la production de méthane en fonction du temps (jours) pour les essais de la série.....	160
Figure 38 : Productions cumulées moyennes (mL.gMV^{-1}) en CO_2 (+) et CH_4 (◇) et régressions de Gompertz associées à la production de méthane en fonction du temps (jours) pour les essais de la série 2.....	161

Figure 39 : Productions cumulées moyennes (mL.gMV ⁻¹) en CO ₂ (+) et CH ₄ (◇) et régressions de Gompertz associées à la production de méthane en fonction du temps (jours) pour les essais de la série 3	162
Figure 40 : Superposition des productions cumulées de méthane (mL.gMV ⁻¹) en fonction du temps (jours) obtenues lors des premières incubations et lors des ajouts pour trois matériaux (LAN, BRUT et DA)....	164
Figure 41 : Relation entre les différents paramètres obtenus à l'issu des deux incubations successives pour les différents matériaux testés	165
Figure 42 : Productions cumulées moyennes (et écart-types) en méthane (à gauche) et en biogaz total (à droite) en mL.gMV ⁻¹ en fonction du temps en jours et de la taille des particules employées (1 ou 10 mm et 1 ou 4 mm) pour les cinq substrats testés	171
Figure 43 : Productions cumulées de CH ₄ (en haut) et en CO ₂ (en bas) obtenues pour les déchets BRUT (à gauche) et MAT (à droite) selon le type d'inoculum employé : fumier If (o), lixiviat de déchets Id (Δ), boue de STEP Is (-) et sans inoculation ø (×).....	174
Figure 44 : Productions cumulées de méthane (mL.gMV ⁻¹) en fonction du temps des expérimentations réalisées sur le déchet MAT à différentes teneurs en eau initiales (W = 130, 300 et 500 mL(H ₂ O).gMS _{initiale}).....	176
Figure 45 : Comparaisons des productions cumulées de méthane et de biogaz, expérimentales et calculées, pour le déchet MIX, à partir des mesures réalisées sur chacun de ses composants	177
Figure 46 : Relations entre biodégradabilités anaérobies (Pot CH ₄ à gauche et Pot Biogaz, à droite) et aérobie (DBOS) pour l'ensemble des matériaux testés à 1 mm dans des conditions optimales.....	178
Figure 47 : Corrélations linéaires entre biodégradabilités anaérobies (Pot CH ₄ à gauche et Pot Biogaz, à droite) et aérobie (DBOS) pour l'ensemble des déchets complexes testés à 1 mm dans des conditions optimales..	179
Figure 48 : Schéma général utilisé pour la modélisation de la dégradation anaérobie de matière organique complexe	187
Figure 49 : Interface graphique réalisée pour l'identification des paramètres du modèle biologique.....	190
Figure 51 : Exemples de régressions exponentielles simple (à gauche) et « multi-susstrats » à droite réalisées à titre d'exemple sur la production cumulée moyenne de biogaz (mL.gMV ⁻¹) des déchets verts (DV).....	202
Figure 52 : Réponses obtenues par modélisation (lignes) vis-à-vis des productions de biogaz expérimentales (points) de la série d'incubation n°1.....	205
Figure 53 : Réponses obtenues par modélisation (lignes) vis-à-vis des productions de biogaz expérimentales (points) de la série d'incubation n°2.....	206
Figure 54 : Réponses obtenues par modélisation (lignes) vis-à-vis des productions de biogaz expérimentales (points) de la série d'incubation n°3.....	207
Figure 55 : Relations entre teneur en MV des inocula utilisés et la concentration initiale B ₀ en bactéries méthanogènes déterminée par le modèle	208
Figure 56 : Réponses du modèle (lignes) suite aux modifications réalisées pour réduire les écarts avec les productions expérimentales (points) des matériaux DV et YE.....	209
Figure 57 : Réponses du modèle, productions de méthane à gauche et de MO soluble à droite selon la valeur de la constante d'inhibition K _I (avec n = 3); la production expérimentale (Exp.) est indiquée à titre comparatif ainsi que la réponse du modèle sans inhibition (... ø).....	210

Figure 58 : Valeurs du coefficient d'inhibition de la méthanogenèse I_{AGV} en fonction de la concentration en substrat soluble S (AGV) pour différentes valeurs du degré de l'inhibition, n.....	211
Figure 59 : Réponses obtenues par modélisation avec inhibition de la méthanogenèse (lignes) vis-à-vis des productions de biogaz expérimentales (points) du déchet LAN.....	212
Figure 60 : Relation entre vitesse maximale de production du méthane (R_m) et potentiels méthanogènes ultimes ($Pot\ CH_4$) obtenue par régressions de Gompertz sur les réponses du modèle pour différentes concentrations initiales en MO complexe gazéifiable	214
Figure 61 : Réponses du modèle après identification des paramètres vis-à-vis des productions expérimentales obtenues sur les incubations des différents papiers (PC, PB et PJ) et du bois de tilleul (TIL) broyés à 1 mm	216
Figure 62 : Sensibilité du modèle aux valeurs de tailles des particules dégradées.....	217
Figure 63 : Productions expérimentales de biogaz et réponses du modèle pour les incubations des différents papiers (PC, PB et PJ) et du bois de tilleul (TIL) broyés à 10 et 4 mm respectivement.....	218
Figure 64 : Réponse du modèle vis-à-vis de la production expérimentale de méthane pour l'incubation du matériau MAT à une teneur en eau de $5\ gH_2O.gMS^{-1}$ à l'aide des paramètres et conditions initiales mentionnées Tableau 47	219
Figure 65 : Sensibilité du modèle aux valeurs du taux de croissance et de la concentration initiale des bactéries méthanogènes à l'aide des conditions initiales mentionnées Tableau 47	220
Figure 66 : Réponses du modèle vis-à-vis des productions cumulées expérimentales de méthane pour les trois expérimentations réalisées aux trois teneurs en eau (130, 300 et 500 %) en considérant une teneur en eau optimale de 140 % et minimale de 53 %	221
Figure 67 : Schéma du dispositif réalisé pour l'entretien des inoculum et le suivi de la production de biogaz.	248
Figure 68 : Exemples d'acquisition de pressions à l'aide du manomètre à seuil (A) et de production cumulée obtenues après traitement des données (B) à l'issue de l'alimentation du réacteur.....	249
Figure 69 : Comparaison des systèmes d'acquisition de pression, avec seuil (P 500) et sans seuil (P 1000), après	250

Liste des tableaux

Tableau 1 : Durée des phases de dégradation en centre d'enfouissement de DMA (Augenstein & Pacey, 1991)	25
Tableau 2 : Exemple de classification générale des DMA proposée par Tchobanoglous <i>et al.</i> (1993)	30
Tableau 3 : Composition moyenne des DMA français selon les catégories MODECOM (Ademe, 1998)	31
Tableau 4 : Analyses chimiques des constituants typiques de DMA (Tchobanoglous <i>et al.</i> , 1993) et des fractions MODECOM (Ademe, 1998)	36
Tableau 5 : Composition biochimique (ligno-cellulosique) de DMA et de constituants typiques rapportée par différents auteurs	39
Tableau 6 : Populations microbiennes anaérobies* au sein des déchets et de fractions organiques de déchets	41
Tableau 7 : Potentiels en CO ₂ , CH ₄ et biogaz (mL.gMV ⁻¹) de différentes molécules organiques selon l'équation de Buswell (Angelidaki, 2002)	48
Tableau 8 : Composés inhibiteurs de la méthanogenèse et étapes affectées	52
Tableau 9 : Potentiels méthanogènes et constantes cinétiques de premier ordre de matériaux organiques divers et fractions de DMA de la littérature (écart-types expérimentaux entre répliquats entre parenthèses, toutes données obtenues à 35°C)	73
Tableau 10 : Potentiels en CH ₄ (en mL.gMV ⁻¹ et en mL.gDCO ⁻¹) de différentes molécules organiques selon l'équation de Buswell (Angelidaki & Sanders, 2004)	77
Tableau 11 : Potentiels théoriques de différentes fractions de déchets en volume de gaz exprimé dans les CNTP en mL.g ⁻¹ ou L.kg ⁻¹ ou m ³ .t ⁻¹ (calculé à partir des données de composition élémentaire mentionnées par Tchobanoglous <i>et al.</i> , 1993)	77
Tableau 12 : Fraction biodégradable (FB) de la matière volatile d'un matériau en fonction de son contenu en lignine (L) (Tchobanoglous <i>et al.</i> , 1993)	79
Tableau 13 : Fraction biodégradable de la matière sèche d'un matériau en fonction de son contenu en cellulose, hémicellulose et lignine (données exprimées en % des MS)	80
Tableau 14 : Domaines de valeurs de constantes cinétiques de dégradation des DMA en conditions d'enfouissement citées dans la littérature	84
Tableau 15 : Constantes cinétiques d'hydrolyse de MO particulière cités dans la littérature	89
Tableau 16 : Fractions organiques de déchets ménagers considérées dans la procédure NF XP X30-408 et dans la présente étude	104
Tableau 17 : Composition du déchet MIX reconstitué à partir des fractions MODECOM	107
Tableau 18 : Conditions expérimentales des incubations et matériaux testées en aérobiose	111
Tableau 19 : Composition du milieu minéral utilisé pour les tests de DBOs	111
Tableau 20 : Récapitulatif des conditions d'incubation mises en œuvre lors de l'essai de mise au point du test d'incubation anaérobie (PBM)	119

Tableau 21 : Conditions expérimentales des incubations optimisées et matériaux testés lors de chaque série d'incubations	121
Tableau 22 : Récapitulatif des conditions opératoires des incubations pour l'analyse des effets de la taille des particules et matériaux testés	122
Tableau 23 : Récapitulatif des essais réalisés dans différentes conditions d'inoculation	123
Tableau 24 : Conditions opératoires des tests PBM en phase solide pour l'étude de l'influence de la teneur en eau	124
Tableau 25 : Résultats des analyses gravimétriques et élémentaires générales pour l'ensemble des matériaux	126
Tableau 26 : Résultats des analyses élémentaires complémentaires réalisées sur quelques matériaux	127
Tableau 27 : Résultats des analyses de masse volumique (moyenne et écart-type)	127
Tableau 28 : Résultats des mesures de capacité de rétention en eau	128
Tableau 29 : Consommations expérimentales, constantes de vitesse et pourcentages de dégradation obtenus lors des dégradations optimales	133
Tableau 30 : Résultats moyens et écart-types des potentiels ultimes en biogaz et paramètres cinétiques des productions de méthane	141
Tableau 31 : Résultats des analyses de carbone en solution de l'inoculum utilisé et de différents essais de la mise au point en fin d'incubation	147
Tableau 32 : Résultats moyens et écart-types des potentiels ultimes en biogaz et paramètres cinétiques des productions de méthane obtenus lors des essais de mise au point avec la cellulose	148
Tableau 33 : Résultats moyens et écart-types des productions cumulées totales de biogaz et des paramètres cinétiques de la production de méthane selon l'équation de Gompertz obtenus lors des premières incubations en conditions optimisées	153
Tableau 34 : Caractéristiques physico-chimiques des boues utilisées en tant qu'inoculum pour les différentes expérimentations	157
Tableau 35 : Potentiels ultimes en biogaz et paramètres cinétiques de la production de méthane selon l'équation de Gompertz obtenus à l'issue des secondes incubations	163
Tableau 36 : Résultats des analyses de carbone en solution en fin d'incubation des différents essais PBM mis en œuvre selon le protocole optimisé	166
Tableau 37 : Résultats moyens et écart-types associés aux incubations	168
Tableau 38 : Caractéristiques des différents inoculums utilisés	172
Tableau 39 : Productions de biogaz et paramètres cinétiques obtenus à l'issue des incubations des déchets BRUT et MAT selon les trois types d'inoculum If, Id et Is et sans inoculation (\emptyset)	172
Tableau 40 : Production de biogaz et paramètres cinétiques pour le déchet MAT à différentes teneurs en eau	175
Tableau 41 : Fourchettes de valeurs des paramètres biologiques utilisées dans la littérature pour les bactéries méthanogènes acétoclastes	189
Tableau 42 : Résumé des conditions mises en œuvre lors de l'analyse de sensibilité	191
Tableau 43 : Constantes d'hydrolyse obtenues à l'aide de régressions exponentielles sur les productions cumulées de biogaz total obtenues lors des ajouts	202

Tableau 44 : Valeurs des paramètres biologiques de la loi de Monod, μ_m , K_S , Y et k_d utilisés dans le modèle pour les bactéries méthanogènes.....	203
Tableau 45 : Paramètres utilisés (X_0 et k_H) et identifiés (B_0 , f_1 et f_2) pour la modélisation des productions de biogaz pour chaque série d'expérimentations et matériaux testés	204
Tableau 46 : Valeurs des paramètres utilisés et identifiés pour la détermination de la constante d'hydrolyse k_{SBK} des différents matériaux à partir des incubations à 1 mm et du modèle dédié.....	215
Tableau 47 : Valeurs des paramètres utilisés et identifiés (taux de croissance et concentration initiale des bactéries méthanogènes) sur la production de méthane du déchet MAT incubé à 500 % H_2O	220
Tableau 48 : Facteurs d'influence de la dégradation aérobie lors du compostage (d'après Tchobanoglous <i>et al.</i> , 1993 ; Miller, 1996 ; Gourdon, STI).....	240
Tableau 49 : Description, conditions de mises en œuvre et valeurs de respiration typiques pour différents tests de stabilité proposés en aérobiose.	241
Tableau 50 : Taux de matière sèche initial de certains matériaux utilisés.....	245

Introduction générale

La gestion des déchets ménagers et assimilés (DMA) est devenue une problématique majeure, ces déchets étant générés en millions de tonnes chaque année à une échelle nationale. Malgré les recommandations et mesures réglementaires visant à réduire la production de déchets à la source et les quantités de déchets ultimes, en favorisant l'éco-conception, le tri, le recyclage et l'incinération, l'enfouissement reste le devenir d'une part importante des déchets. Etant donnée la présence d'une fraction organique considérable et l'activité bactérienne qui l'accompagne, un massif de déchets enfouis constitue, durant plusieurs années à plusieurs décennies, un milieu très évolutif, caractérisé notamment par une production de biogaz et de lixiviats. Afin de limiter cette évolution et de maîtriser les risques qu'elle comporte, les centres de stockage des déchets ménagers et assimilés sont devenus des installations techniques et contrôlées, visant à confiner les déchets enfouis. Cette gestion permet de réduire les entrées d'eau et entraîne un assèchement progressif du massif de déchet, limitant considérablement son évolution. Elle présente cependant des risques à long terme, liés à une possible reprise de l'activité bactérienne puisque le confinement des déchets ne peut être garanti indéfiniment.

De nouveaux modes de stockage sont donc envisagés pour diminuer la période de réactivité du massif de déchets : le prétraitement des déchets avant enfouissement et la gestion en bioréacteur du massif de déchets. Bien que présentant des points de vue différents, ces procédés visent à mettre en œuvre des réactions de biodégradation avec un objectif commun, la stabilisation de la matière organique.

Cependant, du fait de leur caractère biologique notamment, les réactions qu'ils tentent de mettre en œuvre s'avèrent influencées par de nombreux facteurs, rendant incertaines les réponses à des questions simples en apparence, telles que : en combien de temps la matière organique sera-t-elle stabilisée ? Comment s'assurer que la matière est stabilisée ? Quelle quantité de biogaz peut être obtenue à partir de telle quantité de matière organique ? Comment accélérer cette production ?

Dans ce contexte général, l'étude des phénomènes de biodégradation des déchets ménagers et assimilés, la compréhension des facteurs qui influencent ces phénomènes et la prévision du comportement de ces déchets en conditions anaérobies sont devenues des enjeux importants.

Cette étude a pour objectif de contribuer à l'étude de ces trois thématiques par la mise en œuvre de tests de biodégradabilité contrôlés sur DMA et fractions de DMA.

La première partie du document est une étude bibliographique. Après un chapitre introductif général sur la filière de stockage des déchets ménagers, les principales caractéristiques bio-physico-chimiques des DMA sont présentées (ch. 2). Les phénomènes de biodégradation de la matière organique y sont ensuite décrits ainsi que leurs facteurs d'influence (ch. 3) avant de présenter les différentes méthodes d'évaluation de la biodégradabilité (ch. 4). Les outils de modélisation de la dégradation anaérobie font l'objet du dernier chapitre (ch. 5). Enfin, une synthèse de la revue bibliographique permet de présenter les objectifs et les orientations de cette thèse.

La seconde partie du document, « biodégradations des déchets ménagers et de leurs fractions constitutives », synthétise et interprète la majorité des expérimentations menées dans le cadre de ces travaux de thèse. Après avoir décrit les différents matériaux étudiés ainsi que les méthodes de caractérisation mises en œuvre, les matériels et les méthodes utilisés pour réaliser les différents tests en conditions anaérobies sont détaillés (ch. 1). Ces tests de biodégradation anaérobie sont divisés en deux groupes, le premier rassemblant les essais visant à caractériser la biodégradabilité anaérobie en conditions optimales et, le second, ceux où des facteurs d'influence spécifiques ont été étudiés. Le deuxième chapitre de cette partie présente les résultats des différentes caractérisations et des tests de dégradation et s'accompagne de discussions.

La troisième partie explore les résultats expérimentaux au regard de différentes modélisations de la dégradation anaérobie et de la production de biogaz. Ainsi, malgré une approche différente, sa structure est similaire à celle de la partie expérimentale. Le but est de représenter une partie des phénomènes grâce à un formalisme commun et minimal et de valider son adéquation avec les résultats expérimentaux. Un premier chapitre présente donc la méthode de construction et de résolution des modèles, puis un second explore les résultats obtenus.

A. Partie bibliographique

I. Généralités sur la filière de stockage des déchets ménagers et assimilés (DMA)

I.1. Aspects quantitatifs, qualitatifs et législatifs

Environ 21 millions de tonnes de déchets ménagers sont générées par an en France soit, en moyenne, un peu plus de 1 kg par jour et par habitant. Les déchets non ménagers qui proviennent des artisans, commerçants et bureaux, et qui sont collectés et traités dans les mêmes conditions, représentent plus de 4 millions de tonnes (4,5 en 2000). Ainsi, plus de 25 millions de tonnes de déchets ménagers et assimilés (DMA), hors déchets industriels banals, déchets verts, boues et encombrants, sont donc gérées annuellement au niveau national (ADEME, 2005 ; données de l'année 2000).

Ces DMA présentent une composition variée avec une forte proportion de matières organiques (MO). Selon l'ADEME, en 1998, leur composition générale en proportion par rapport à la masse humide était la suivante : 29 % de déchets putrescibles, 25 % de papiers / cartons, 13 % de verre, 11 % de plastiques, 4 % de métaux et 17 % de divers (textiles, matériaux combustibles, incombustibles et complexes).

Environ 50 % en masse des DMA sont enfouis en installations de stockage de déchets non dangereux (ISDND) soit approximativement 13 millions de tonnes par an. Cette tendance s'explique par le principal avantage de l'enfouissement des déchets, son coût, relativement moins élevé que celui des autres modes de traitement (ADEME, 2005).

Cet avantage est cependant contrebalancé par les risques de pollution, principalement liés à la forte teneur en MO des déchets, dus aux rejets d'effluents :

- liquides, les lixiviats, issus de la percolation de l'eau à travers les déchets,
- gazeux, le biogaz, provenant de la biodégradation des déchets.

Ces risques ont conduit la gestion et le stockage des déchets à évoluer considérablement, d'un point de vue réglementaire notamment. Les nombreuses dénominations données à la « décharge » contrôlée en témoignent : CSD (Centre de Stockage des Déchets), CSDU (Centre de Stockage des Déchets Ultimes), CET (Centre d'Enfouissement Technique), ISD (Installation de Stockage des Déchets).

La réglementation concerne d'une part la gestion des flux de déchets : la prévention et la réduction de la production de déchets ainsi que leur valorisation matière et/ou énergie doivent être privilégiées (Directive européenne 91/156/CEE). Le stockage est réservé aux déchets « ultimes » depuis le 1^{er} juillet 2002 selon la loi de juillet 1992 (n° 92-646). Les quantités de matières organiques enfouies devront être diminuées de 20 % d'ici 2020, selon les préconisations européennes. Cependant, à l'heure actuelle, la part de fraction organique enfouie est loin d'être négligeable.

La réglementation régit d'autre part la gestion du site (mesures de confinement du site, de collecte et de traitement des effluents liquides et gazeux...). Les ISDND sont des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisations préfectorales (Décret ICPE 77-1133 du 21 septembre 1977 modifié) et, à ce titre, doivent suivre les prescriptions communes aux ICPE. D'autres réglementations fixent des prescriptions et recommandations spécifiques, en particulier l'arrêté du 09/09/1997 relatif aux nouvelles installations de stockage et modifié depuis à plusieurs reprises (JO, 1997, 2002, 2006). Cet arrêté stipule par ailleurs que la gestion du site doit perdurer après la cessation d'activité, au travers d'un suivi post-exploitation comprenant maintenance, surveillance et contrôle du site, pendant une durée minimale de 30 ans.

I.2. Evolution des DMA en centres d'enfouissement

I.2.1. Description générale d'un massif de déchet

Les « décharges » sont donc devenues des installations contrôlées faisant l'objet d'une gestion et d'une surveillance de plus en plus technique. Les sites présentent des configurations variables, le plus souvent en remblai et en tumulus. Ils sont divisés en zones d'exploitation (appelées « casiers ») qui présentent une hauteur généralement comprise entre 8 et 40 m (hauteur maximale réglementaire). Ces zones sont elles-mêmes subdivisées en « alvéoles » de manière à réduire les surfaces d'exploitation à 2500 m² (surface maximale réglementaire). La mise en place des déchets s'effectue par couches successives compactées à l'aide d'engins spécialisés. Ces dernières sont recouvertes périodiquement par des matériaux inertes (généralement de la terre) visant à réduire les envols et les émissions d'odeurs. Des réseaux de drains sont disposés dans le massif pour assurer l'évacuation du biogaz et des lixiviats. Les fuites de biogaz sont réduites par la mise en dépression du système de captage. Ce biogaz est généralement brûlé en torchère mais sa valorisation énergétique se développe de plus en plus. Les lixiviats accumulés en fond de casier sont quant à eux pompés périodiquement et, la plupart du temps, sont orientés vers des filières de retraitement (STEP, traitement in situ). En fin d'exploitation d'un casier, le massif de déchet est recouvert d'une couche d'argile et/ou d'une géomembrane.

Un massif de déchets enfouis peut être décrit comme un milieu triphasique, constitué de phases liquide, solide et gazeuse, qui évoluent sous l'effet de nombreux processus biologiques, physiques et chimiques :

- réactions chimiques acido-basiques, d'oxydoréduction, de précipitation-solubilisation et de complexation-lixiviation ;
- réactions biologiques sous l'action de différents groupes bactériens ;
- actions physiques induisant une compaction de la matière et des mouvements d'eau.

Au sein et entre chacune des phases ont lieu des phénomènes de transfert et de transport de matières et d'énergies générés par ces divers processus. L'ensemble de ces processus va donc conduire le système d'un état initial à un état dit « stabilisé » i.e. où les caractéristiques du milieu ne sont plus sujettes à d'importantes modifications (Warith, 2002). L'évolution générale du massif de déchet est couramment décrite au travers de cinq étapes successives présentées ci-dessous.

I.2.2. Les cinq étapes d'évolution d'une ISDND

Quatre (Barlaz, 1996) à cinq étapes (Augenstein & Pacey, 1991 ; Tchobanoglous *et al.* 1993) sont communément reconnues selon la prise en compte d'une dernière phase de maturation. Elles sont définies en fonction des caractéristiques des lixiviats et du biogaz générés (Figure 1).

La première phase de décomposition a lieu en **aérobiose**. En effet, une certaine quantité d'air est présente initialement au sein du déchet et le contact avec l'air est également relativement important lors des opérations de collecte et de dépôt des déchets sur le site. L'oxygène présent est consommé par les micro-organismes aérobies stricts ou facultatifs qui oxydent la matière organique la plus facilement biodégradable en générant du CO₂ et des métabolites organiques hydrosolubles. L'ensemble des processus engendre une légère acidification des lixiviats. Au cours de cette phase, l'oxygène consommé est partiellement renouvelé par le contact avec l'air de la masse de déchets.

La deuxième phase est une **phase de transition**. Elle correspond à l'établissement progressif de conditions de plus en plus réductrices : l'oxygène consommé n'est plus suffisamment renouvelé au fur et à mesure que le contact avec l'air décroît, du fait du compactage des déchets en couches de plus en plus épaisses, et de leur couverture régulière par des couches de terre. Les bactéries anaérobies facultatives d'ores et déjà présentes dès la phase aérobie continuent leur développement et entraînent une production de plus en plus conséquente de dioxyde de carbone, de dihydrogène et d'acides gras volatils (AGV). Ces acides ne sont plus dégradés par le métabolisme aérobie à cause de la carence en O₂, mais ne peuvent pas non plus être dégradés par les flores anaérobies strictes acétogènes et méthanogènes qui sont inhibées par la présence résiduelle de O₂ même à faible concentration. Les AGV tendent donc à s'accumuler au cours de cette phase entraînant une acidification progressive des lixiviats. Le biogaz généré reste essentiellement constitué de CO₂. Les tassements observés durant ces deux premières phases sont importants et sont principalement provoqués par la compaction forcée des déchets lors de leur mise en place et par l'action mécanique du poids grandissant de la colonne de déchets.

Lors de la troisième phase (appelée parfois **phase acide**, (Tchobanoglous *et al.*, 1993)), l'activité microbienne démarrée en phase 2 est à son optimum. Le pH du lixiviat est alors très acide (jusqu'à 4,5 selon Palmisano & Barlaz (1996)) de part la forte production d'AGV et de CO₂. Les AGV entraînent une charge organique pouvant être très élevée dans les lixiviats. De part l'acidification, de fortes concentrations métalliques peuvent être observées au sein des lixiviats (Tchobanoglous *et al.*, 1993 ; Barlaz, 1996). Parallèlement, les bactéries anaérobies strictes utilisant les substrats acides se développent progressivement du fait de l'absence complète de O₂ et tendent à rééquilibrer les concentrations en AGV et CO₂ et, par voie de conséquence, le pH du milieu

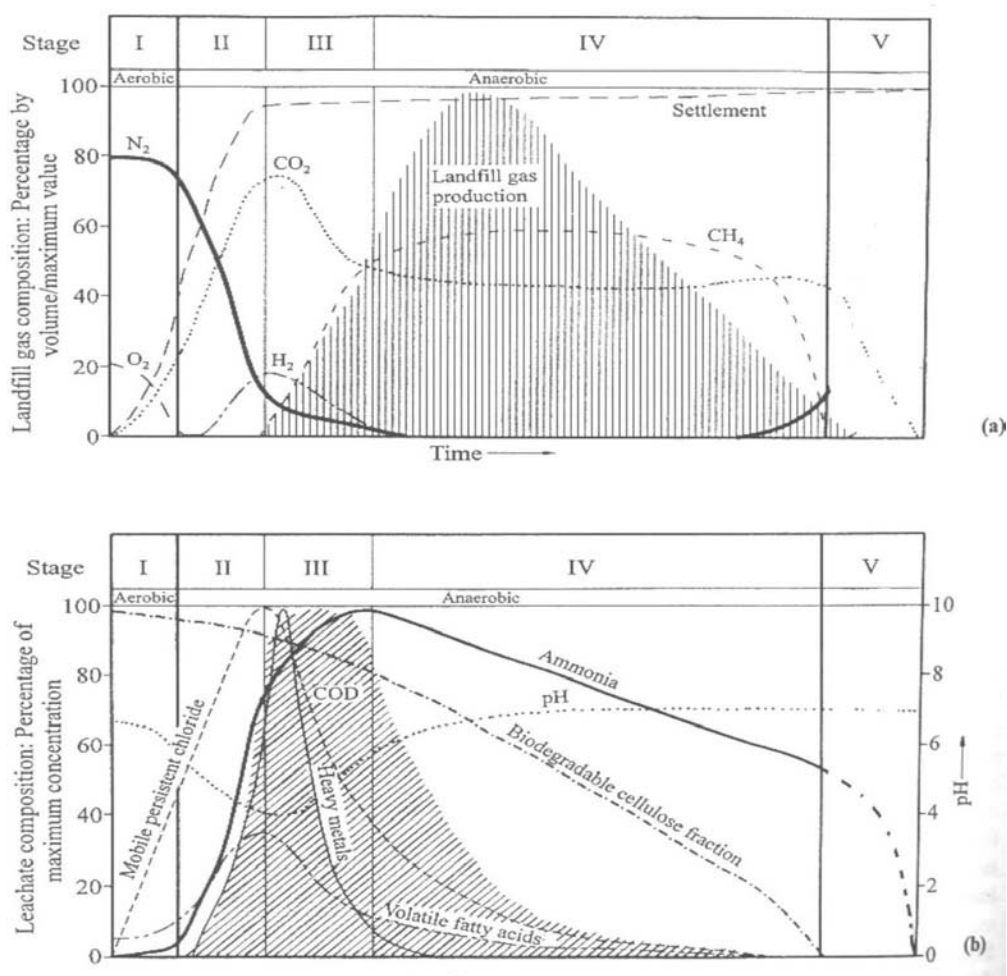


Figure 1 : Evolution de la composition des lixiviats et du biogaz au cours de la dégradation anaérobie, (Williams, 1998 cité par Gachet, 2004)

Lorsque les flores acétogènes et méthanogènes sont à leur activité optimale, la quatrième phase débute, caractérisée par une forte production de méthane (jusqu'à des concentrations dans le biogaz de 50 à 60% v/v) : c'est la **phase méthanogène**. Le pH du milieu se stabilise autour de la neutralité (de 6,8 à 8 selon Tchobanoglous *et al.* (1993), jusqu'à 9 selon Palmisano & Barlaz (1996)), du fait de la dégradation des AGV, de la réduction du CO_2 et de la libération d'azote ammoniacal. Les teneurs en H_2 du biogaz sont très faibles voire nulles, celui-ci étant également utilisé par les bactéries méthanogènes. Les tassements observés lors des deux premières phases se poursuivent, de manière plus lente, par l'action conjuguée de la charge massique et des pertes de masse solide dues à la solubilisation et à la biodégradation de la MO des déchets (actions mécanique et biologique).

La cinquième et dernière phase est communément appelée **phase de maturation**. La matière organique biodégradable en anaérobiose a été partiellement minéralisée, tandis que la maturation de la matière organique récalcitrante conduit à la formation d'acides fulviques et humiques, précurseurs en milieu naturel de l'humus (molécules très résistantes à la biodégradation (Tchobanoglous *et al.*, 1993)).

Les caractéristiques de ces différentes phases sont identifiées et observées sur tous les sites d'enfouissement de DMA. Cependant leur durée est sujette à des variations considérables (cf. Tableau 1) dues aux nombreux facteurs d'influence de la dégradation (Augenstein & Pacey, 1991).

Tableau 1 : Durée des phases de dégradation en centre d'enfouissement de DMA (Augenstein & Pacey, 1991)

Phase	Durée typique
1	De quelques heures à une semaine
2	De 1 à 6 mois
3	De 3 mois à 3 ans
4	De 8 à 40 ans
5	De 1 à plus de 40 années
Totalité	De 10 à plus de 80 années

Ces étapes (maturation mise à part) sont également observées sur des expériences de petite échelle, des pilotes de laboratoire, destinés à simuler les conditions d'enfouissement (Barlaz *et al.*, 1989). Lors de telles expériences, le processus de dégradation dure généralement une année car un certain nombre de facteurs d'influence sont maîtrisés afin de faciliter l'interprétation des phénomènes observés.

I.3. Facteurs d'influence de l'évolution des DMA en centre d'enfouissement

L'évolution du massif de déchets se caractérise extérieurement par **3 principaux phénomènes observables** : la production de gaz, la production de lixiviats et les tassements. La compréhension, la description et la prévision de ces phénomènes constituent des centres d'intérêt majeurs en terme de gestion à des points de vue divers (valorisation énergétique du méthane du biogaz, gain d'espace exploitable lié aux tassements, évaluation de la stabilité biologique du massif, risques d'émissions incontrôlées de biogaz ou de lixiviats, risque d'affaissement du massif et d'endommagement des systèmes de confinement, ...).

Une des difficultés liée à ces enjeux réside dans l'interdépendance de ces phénomènes et de leurs facteurs d'influence.

La **production de méthane** est le résultat direct de l'activité des bactéries méthanogènes dégradant la MO des DMA. Cette activité est dépendante d'un grand nombre de facteurs d'influence (détaillés au § I.3), mais le pH et la teneur en eau sont vraisemblablement les variables les plus influentes en condition d'enfouissement (Barlaz, 1996). Non seulement la présence d'eau est indispensable à l'activité bactérienne, mais ses déplacements constituent un vecteur de colonisation microbienne et un vecteur de dispersion des composés chimiques, favorisant l'apport de substrats tout comme la dilution d'inhibiteurs (El-Fadel *et al.*, 1996 ; Aguilar, 2000). L'étude de **la production et des mouvements de**

lixiviats est cependant complexe puisqu'elle nécessite la prise en compte d'un transport réactif dans un matériau poreux, hétérogène, insaturé et évolutif. D'autre part, l'activité microbienne et les mouvements des lixiviats sont en partie à l'origine des **tassements**. Selon Olivier (2003), les tassements sont la résultante de cinq actions : action mécanique (liée à l'application de surcharges), action biologique (liée à la décomposition de la matière organique), action de la percolation et du tamisage (liée à la migration des particules fines vers le fond du massif), action physico-chimiques (corrosion, oxydation, combustion) et interactions entre ces processus.

Figure 2 propose une illustration des interactions entre ces **3 phénomènes**. Ils dépendent des conditions du milieu et de leurs variations temporelles et spatiales. Ces conditions peuvent être définies par différentes caractéristiques plus ou moins mesurables (densité, granulométrie, teneur en eau, pH...). Chaque caractéristique peut être elle-même influencée par les processus ou les autres caractéristiques bio-physico-chimiques. Cet ensemble constitue donc autant de *facteurs d'influence* de l'évolution d'un site.

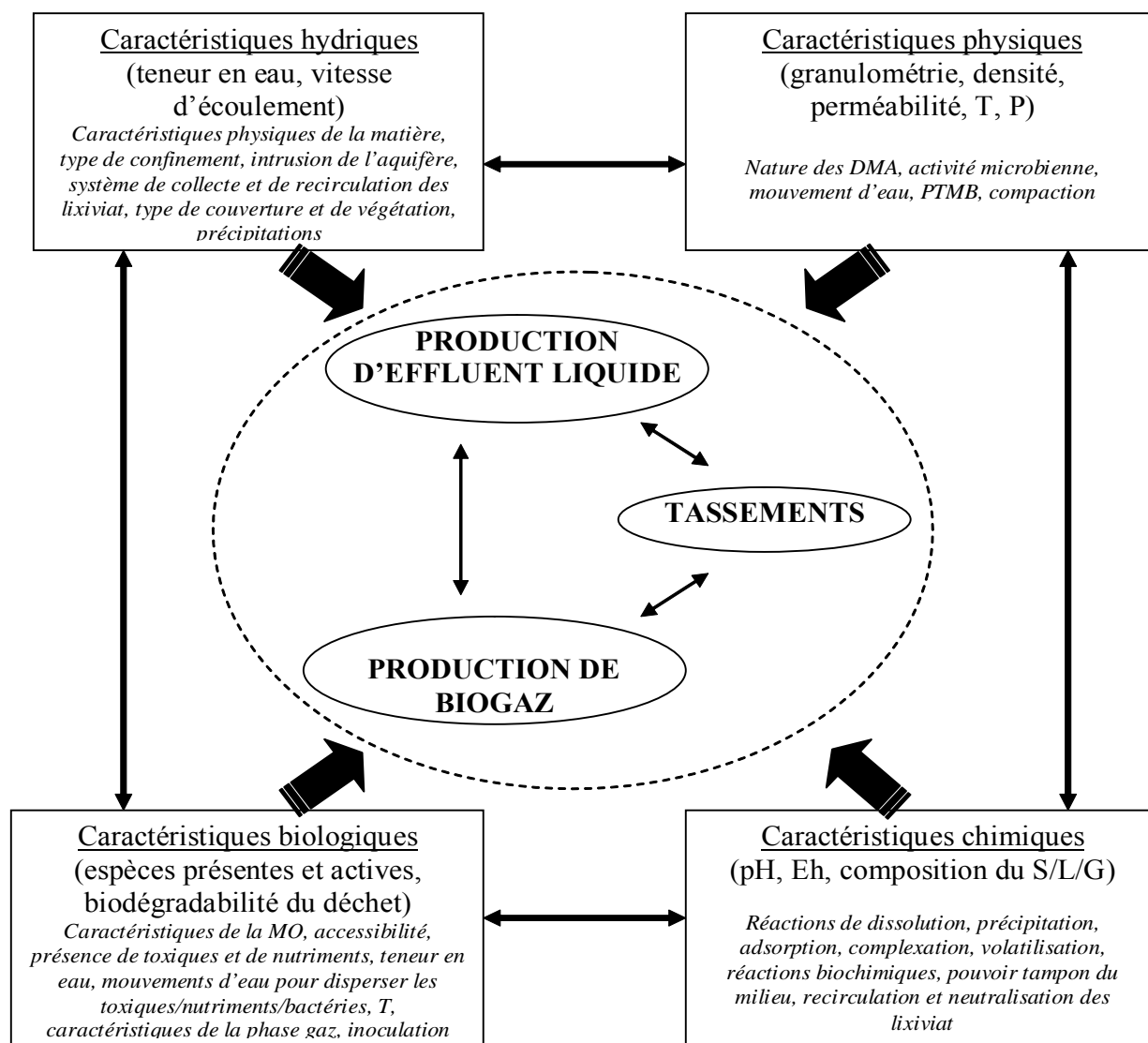


Figure 2 : Illustration interactions entre les principaux **phénomènes** caractérisant l'évolution d'un site d'enfouissement, les caractéristiques du milieu dont ils dépendent et les *facteurs* les conditionnant

Ces facteurs d'influence peuvent être étudiés à différentes échelles correspondant à différents niveaux d'observation de l'évolution des DMA en site d'enfouissement.

La production de biogaz, par exemple, est le résultat de la production d'un ensemble de zones possédant des caractéristiques propres en terme de rendement (Barlaz, 1996). La production peut ainsi être étudiée à une échelle « micro », au niveau d'un volume élémentaire du massif de déchets. A cette échelle, les facteurs d'influence prépondérants sont les caractéristiques des DMA (nature, « accessibilité » et concentration des substrats, des nutriments ou des inhibiteurs), les différentes communautés bactériennes présentes, la température, le potentiel redox, le pH et la teneur en eau.

La production peut également être étudiée à une **échelle « méso »**, au niveau d'un volume plus important du massif de déchet. Du fait de l'hétérogénéité du milieu, ce sont les distributions initiales des quantités d'eau, de substrats, de nutriments, d'inhibiteurs, de microorganismes et de chaleur ainsi que leurs variations spatio-temporelles par transfert de masse et d'énergie qui deviennent les facteurs prédominants.

Cependant ces conditions internes sont conditionnées à une **échelle « macro »** par les choix de conception et d'exploitation du site (nature des dispositifs d'étanchéité, efficacité des systèmes de collecte des gaz et lixiviats, dimensions des alvéoles, pré-traitements des DMA, compaction, couvertures intermédiaires, recirculation des lixiviats, additions d'eau ou d'inoculum...) (Augenstein & Pacey, 1991).

Enfin, certains facteurs agissant à une **échelle « méga »** (climat, zone hydro-géologique, réglementations...) peuvent influencer les facteurs définis aux autres échelles (températures, précipitations, modifications des modes de gestion et de la nature des déchets entrants...).

La Figure 3, inspirée de Aguilar (2000), permet d'illustrer cette imbrication de facteurs d'influence agissant à différentes échelles.

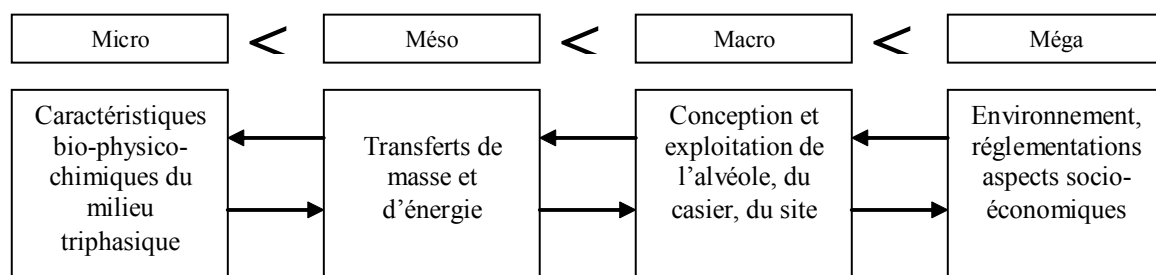


Figure 3 : Facteurs d'influence de l'évolution des DMA en conditions d'enfouissement selon différentes échelles d'observation

I.4. Evolutions des modes de gestion des centres d'enfouissement : de la « tombe sèche » au PTMB et à la décharge bioactive

Dans les années 1970, la prise de conscience du risque potentiel qu'engendrait un site incontrôlé a conduit la réglementation à préconiser le confinement des sites de manière à limiter leur réactivité en minimisant les quantités d'eau en contact avec les déchets. Cette pratique a conduit à désigner communément les centres d'enfouissement comme des « tombes sèches » (« dry tomb »). Cependant, l'assèchement du massif de déchets n'est pas un moyen de stabilisation à long terme car la reprise de l'activité microbienne est inéluctable en cas de défaillance des systèmes d'étanchéité (Yuen *et al.*, 2001). En conséquence, même un suivi de post-exploitation de 30 ans semblerait insuffisant pour assurer la stabilisation réactive d'un massif géré en « tombe sèche » (Fourie & Morris, 2003). Forts de ce constat, les autorités de la communauté européenne se sont récemment tournées vers des solutions :

- préventives, en limitant le taux de matière organique enfouie par pré-traitement des DMA avant stockage (PTMB) ;
- curatives, en autorisant la gestion des ISDND en « bioréacteurs » (Arrêté du 19/01/2006), grâce à un ensemble de pratiques accélérant la stabilisation du massif.

Les prétraitements mécaniques et biologiques (PTMB) permettent de diminuer la quantité et le taux de matériaux évolutifs mis en décharge. Ils trouvent leur origine en Allemagne et en Autriche (Redon, 2006). Les opérations mécaniques (telles que criblage, broyage ou déferrailage) permettent de séparer les éléments recyclables, d'homogénéiser et de réduire la taille des particules des fractions résiduelles. Les opérations biologiques ont pour objectif de biodégrader et de stabiliser la matière organique (Morais, 2006).

Le concept de décharge « bioactive » a été développé principalement aux Etats-Unis à partir des années 70. Son principal objectif est de réduire le temps nécessaire à la stabilisation des déchets enfouis, (estimé entre 30 et 100 ans dans le cas d'une décharge conventionnelle « tombe sèche », contre une dizaine d'année en décharge bioréacteur (Reddy & Bogner, 2003) voire à 2 - 3 ans selon Reinhart (1996)). La « décharge bioréacteur » a été définie par la Solid Waste Association of North America comme étant « une décharge sanitaire gérée dans le but de transformer et stabiliser les fractions facilement et modérément biodégradables des OM dans les cinq à dix années après fermeture du site grâce à un contrôle actif visant à optimiser les processus microbiologiques » (Pacey *et al.*, 1998 *In* Reinhart *et al.*, 2002). La recirculation des lixiviats est la principale stratégie mise en œuvre afin d'optimiser les processus biologiques, l'humidité des déchets étant largement reconnue comme le principal facteur d'influence (Warith, 2002 ; Reddy & Bogner, 2003).

Ces nouvelles orientations montrent que l'enfouissement des déchets n'est plus une pratique mais un procédé qu'il est par conséquent possible d'optimiser. De plus, les opportunités de valorisation matière et/ou énergie (métaux, bois, plastiques, génération d'électricité et de chaleur par le biogaz) sont de plus en plus favorisées réglementairement et économiquement, ce qui incite d'autant plus à une gestion optimisée. Dans ce contexte, la connaissance des phénomènes, leur contrôle et leur prédiction sont devenus des enjeux majeurs. Nous avons donné ici un aperçu de la difficulté d'atteindre ces objectifs, étant donné l'hétérogénéité des matériaux enfouis et la complexité des interactions entre les phénomènes.

Le domaine d'étude a donc été limité dans cette thèse au cadre de la production de gaz. C'est principalement sous cet angle que seront abordés les paragraphes suivants. Ainsi les caractéristiques des DMA (chap. II) seront davantage détaillées pour la MO la constituant, cette matière étant à l'origine de la production de biogaz. Afin de comprendre les processus de sa production, les biodégradations aérobies et anaérobies seront ensuite détaillées au chapitre III. La description de la méthanogenèse et des facteurs l'influençant y sera plus approfondie, car la phase d'anaérobiose est la plus longue au cours de la vie d'une ISDND et qu'elle conduit à la production du composé valorisable du biogaz, le méthane. Par la suite, nous présenterons les moyens d'évaluation de la biodégradabilité des DMA, en aérobiose comme en anaérobiose, et expliciterons leurs domaines d'utilisation et leurs limites (chap. IV). Enfin, nous décrirons, dans le chapitre V, les principaux outils existants permettant de modéliser la production de biogaz à partir de DMA.

II. Caractéristiques des déchets ménagers et de leur matière organique

Les caractéristiques des DMA peuvent être classées en quatre catégories : physique, chimique, biochimique et biologique. Celles-ci renseignent de manière plus ou moins adéquate, selon les objectifs recherchés, sur la matière qui les compose et notamment celle qui nous intéresse particulièrement, la matière organique.

II.1. Caractéristiques physiques

Selon Olivier (2003), les caractéristiques (hydro-) physiques des déchets regroupent des propriétés aussi variées que la composition générale et la structure des constituants des déchets, la granularité, la teneur et capacité de rétention en eau, le poids volumique, la porosité et la perméabilité.

II.1.1. Composition générale

La composition générale des DMA vise à distinguer les différents matériaux présents dans le déchet. Cette donnée s'avère particulièrement intéressante dans le cadre d'une gestion globale des DMA, pour l'étude des différentes filières de valorisation possibles sur un gisement de déchets, par exemple. Plusieurs classifications sont possibles. En s'appuyant sur la littérature, Tchobanoglous *et al.* (1993) proposent la classification suivante (Tableau 2) pour les DMA :

Tableau 2 : Exemple de classification générale des DMA proposée par Tchobanoglous *et al.* (1993)

Organiques :	Inorganiques
▪ déchets alimentaires	▪ verre
▪ papier	▪ fer
▪ carton	▪ aluminium
▪ plastiques	▪ autres métaux
▪ textiles	▪ cendres, poussières
▪ caoutchouc	
▪ cuir	
▪ déchets de jardin	
▪ bois	
▪ divers	

En France, l'ADEME a développé une procédure de caractérisation des DMA par catégories de matériaux : le MODECOM (Méthode de Caractérisation des Ordures Ménagères). Selon cette procédure, un échantillon représentatif (au moins 500 kg) de DM est divisé en trois fractions granulométriques (< 20 mm, 20- 100 mm et > 100 mm) et caractérisé selon 12 catégories de matériaux. Le Tableau 3 présente ces différentes fractions et y associe les résultats de la campagne de détermination de la composition des DMA réalisée en 1993 à l'échelle nationale selon le MODECOM (ADEME, 1998).

Tableau 3 : Composition moyenne des DMA français selon les catégories MODECOM (Ademe, 1998)

Catégorie *	Moyenne (% de la masse humide)	Moyenne (% de la masse sèche)
Déchets putrescibles	28,6	15,8
Papiers	16,1	17,7
Cartons	9,3	9,2
Complexes	1,4	1,6
Textiles	2,6	3,0
Textiles sanitaires	3,1	1,9
Plastiques	11,1	12,7
Combustibles n. c.	3,3	3,9
Verre	13,1	19,1
Métaux	4,1	5,6
Incombustibles n. c.	6,8	8,9
DM spéciaux	0,5	0,7

* : La fraction des déchets putrescibles est constituée de déchets alimentaires, de déchets de jardin... Celle des complexes, de déchets constitués de différents matériaux intimement liés du type brique « Tétra Pack » (aluminium, plastique et carton) ou emballages de café (plastique et aluminium). Les combustibles non classés regroupent bois, os et composites tels que des chaussures (textile/plastique).

Remarque : les fractions organiques constituent une part importante d'un DMA « typique ». Huit fractions MODECOM, les huit premières de la liste du Tableau 3, sont constituées majoritairement de déchets organiques et représentent 75 % et 68 % du total en masse humide et sèche respectivement. Sans compter les plastiques, peu ou pas biodégradables⁺ (Tchobanoglous *et al.*, 1993 ; Barlaz, 1996) ainsi que les complexes, approximativement 60 et 50 % des DM en masse humide et sèche respectivement sont susceptibles d'être décomposés par des micro-organismes et ainsi de produire du biogaz en condition d'enfouissement.

biodégradables⁺ : nous nous cantonnerons pour l'instant à la définition réglementaire : déchet biodégradable, tout déchet pouvant subir une décomposition anaérobie ou aérobie, comme les déchets alimentaires et les déchets de jardin, ainsi que le papier et le carton (Directive n° 1999/31/CE). Pour une définition plus détaillée, se reporter au § IV.

II.1.2. Autres caractéristiques physiques

La distribution granulométrique, la teneur et la capacité de rétention en eau, la densité, la porosité et la perméabilité constituent des propriétés physiques du milieu dont la connaissance est indissociable de la description de l'évolution d'un massif de déchet. Ces paramètres concernent principalement des propriétés hydriques et mécaniques du massif, particulièrement nécessaires à l'étude des déplacements d'eau (production de lixiviats) et des tassements. De nombreuses données typiques issues de la littérature ont été référencées par Tchobanoglous *et al.* (1993) et Olivier (2003) notamment. Ces paramètres ainsi que leurs méthodes de mesure ne seront pas tous détaillés ici et nous nous cantonnerons à la description de quelques uns d'entre eux, utilisés par la suite.

La **teneur en eau** d'un sol est définie comme le rapport de la masse d'eau présente entre les éléments solides du sol par la masse sèche de sol après passage de l'échantillon à l'étuve (à 105°C pendant 24 h. Dans le cas des déchets, la notion de teneur en eau est plus complexe car les éléments du déchet, à commencer par la matière organique, sont constitués d'une proportion importante d'eau (Olivier, 2003). Ainsi, selon l'état du déchet auquel la mesure fait référence (état sec, solide ou humide) et selon la masse prise en compte pour l'exprimer, cet auteur mentionne neuf expressions différentes de la teneur en eau. Dans le cadre de notre étude, la teneur en eau des déchets sera exprimée au travers du **taux de matière sèche (MS)** des échantillons. Ce taux a été **exprimé en pourcentage de masse sèche sur la masse totale initiale humide du matériau**.

La **capacité de rétention en eau** représente la quantité maximale d'eau que le milieu est capable de retenir à l'équilibre. Elle peut aussi être définie comme la somme de la teneur en eau initiale et de la capacité d'absorption du déchet définie par la quantité d'eau que le déchet peut absorber sans relargage. La capacité de rétention est souvent assimilée à la **capacité au champs**, calculée suite à un essai de ressuyage par le bas (vidange non forcée) de 48 heures, l'équilibre étant ou non atteint. Cette dernière représente donc une valeur approchée de la capacité de rétention par excès puisque augmentée d'une grande partie de l'eau provenant d'un écoulement gravitaire lent (Olivier, 2003). Tout comme pour la teneur en eau, ces capacités peuvent être exprimées par rapport à différentes masses. Dans la suite du présent rapport, elles seront mentionnées en masse d'eau totale par rapport à la masse sèche de matériau.

Masse volumique, porosité et perméabilité

Ces caractéristiques visent à décrire la masse d'un volume donné de matériaux poreux, la quantité de vides disponibles au sein de ce matériau et sa conductivité hydraulique, respectivement. Elles sont principalement utilisées dans le cadre d'études hydrique et mécanique et leur détermination nécessite une approche détaillée. N'étant pas utilisées par la suite, les méthodes de mesure ne seront pas exposées ici, mais il est cependant important de noter que la valeur de ces paramètres varie au cours du temps et selon les conditions dans lesquelles sont réalisées les mesures. Par exemple, au sein d'un massif de déchet, la valeur de la masse volumique tend à augmenter avec le temps écoulé et en fonction de la profondeur de l'élément de volume considéré, à cause des tassements et de la dégradation de la MO. A l'inverse, les valeurs de porosité et de perméabilité tendent à diminuer.

II.2. Caractéristiques chimiques et biochimiques de la matière organique des DMA

Les caractéristiques chimiques d'un massif de déchet décrivent la composition des espèces constituant le milieu triphasique. Nous nous cantonnerons à la présentation des caractéristiques chimiques de la matière organique qui constituent les DMA car c'est principalement cette fraction, et notamment la fraction biodégradable (voir § III), qui est le siège de l'évolution des DMA en centres d'enfouissement.

II.2.1. Généralités

La matière organique des DMA peut être divisée en trois classes principales (Gourdon, 2002) :

- les polymères organiques naturels, ou **biopolymères**, regroupant amidons, cellulose, hémicelluloses, lignine, polypeptides et protéines, lipides.
- les polymères organiques synthétiques, i.e. les **plastiques**, comprenant polyesters, polyvinyles, polyuréthanes...
- les autres composés organiques tels qu'hydrocarbures, polychlorobiphényles, pesticides...

Ces trois classes sont susceptibles d'être dégradées plus ou moins partiellement sous l'action de micro-organismes (Gourdon, 2002). Cependant, hydrocarbures et pesticides sont normalement minoritaires en ISDND et les « plastiques » sont de manière générale considérés comme non biodégradables (Tchobanoglous *et al.*, 1993 ; Barlaz, 1996), bien que l'apparition de nouveaux polymères dégradables puisse remettre en cause cet état de fait. Pour l'instant, ce sont donc les biopolymères qui constituent la majeure partie de la matière organique des déchets et le principal substrat des bactéries à l'origine de la production de biogaz. Ils proviennent essentiellement des déchets putrescibles, papiers, cartons, textiles, textiles sanitaires et combustibles non classés tels que le bois et ont tous une origine naturelle.

La plupart des polymères organiques naturels peuvent être classés dans les catégories biochimiques classiques : lipides, protéines et glucides (Tortora *et al.*, 2003).

Les **lipides** constituent une gamme variée de composés non solubles dans l'eau. 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. Un exemple « connu » est celui des phospholipides qui composent les membranes cellulaires. Les stéroïdes, comme le cholestérol, possèdent des cycles aromatiques supplémentaires.

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 amine qui permettent leur polymérisation par création d'une liaison peptidique. Les protéines sont de très

grandes molécules avec des caractéristiques spatiales importantes (replis, spirales) qui leur confèrent des propriétés très diverses (« reconnaissance » d'une autre molécule par exemple, les anticorps).

Les **glucides** ou hydrates de carbone (car composés uniquement de carbone, oxygène et hydrogène) peuvent être divisés en trois grandes familles : les plus simples, les monosaccharides (les oses) se composent de trois à sept atomes de carbone d'où leur noms, triose, tetrose, pentose ou hexose tel que le glucose. Ce sont des molécules hydrosolubles. Les disaccharides, peu solubles, sont formés de deux oses. Les polysaccharides sont des polymères composés de plus de deux monosaccharides. Glycogène, cellulose et amidons, par exemple, sont des associations de glucose. D'autres sont constitués de différents sucres telle que les hémicelluloses, une association de xylose, mannose et glucose entres autres (Jeffries, 1994)

A ces trois principaux groupes, il est nécessaire d'ajouter un polymère particulier, la **lignine**. Il s'agit d'un polymère complexe « présent principalement dans les végétaux où 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 » (Jeffries, 1994). Elle est essentiellement présente sous la forme d'un complexe ligno-cellulosique qui est le constituant majeur de la biomasse végétale (Tuomela *et al.*, 2000). De part ses fonctions naturelles, la lignine est très résistante et elle est d'ailleurs considérée comme non dégradable en centre d'enfouissement (Barlaz, 1996). C'est l'un des principaux précurseurs des structures aromatiques contenues dans les substances humiques (Stevenson, 1994 *in* Gachet, 2004). Nous reviendrons sur l'origine et le devenir de ces substances, lignine et matières humiques au § III concernant la biodégradation de la matière organique.

Un déchet ménager dans son intégralité ainsi que chacune de ses fractions peuvent être caractérisés afin de déterminer leur contenu en matières organiques. Ce dernier peut être estimé à l'aide de méthodes dites « chimiques » visant à fournir une information globale ou à l'aide de méthodes biochimiques dont l'objectif est de différencier des catégories de biopolymères présents selon leur nature.

II.2.2. Caractéristiques chimiques

Les méthodes de caractérisation chimique globale de la MO présentées ici reposent toutes sur des mesures de l'oxydabilité de cette matière, mais se distinguent par le type de mesure effectuée (thermique, chimique...).

a. Matière volatile

La matière volatile (MV) est un paramètre global intéressant car il est relativement simple à mesurer, outre les problèmes relatifs à la représentativité de l'échantillon analysé. La MV est déterminée, après séchage, par calcination à hautes températures (500 °C pendant 4 heures selon la norme AFNOR NF U44-160 (1985) relative à l'analyse des supports de culture). Il est couramment admis qu'à de telles températures, la totalité de la matière organique est oxydée et la matière volatile est par conséquent

assimilée à la matière organique. Le résidu de cette oxydation est par conséquent assimilable à la matière minérale.

b. Matière organique oxydable

La mesure de la matière organique oxydable (MOO) ne fait pas spécifiquement l'objet de références normatives. La littérature ne fait d'ailleurs pas mention de son utilisation. C'est un protocole développé au LGCIE (*cf.* Gachet 2004) sur les bases d'une méthode d'attaque de la MO par l'hypochlorite de sodium décrite dans la norme AFNOR XP U44-164. Celle-ci concerne initialement l'analyse des composants inertes tels que les plastiques, les métaux et le verre dans un compost. Il y est mentionné que l'attaque successive à l'aide de *trois bains d'extrait de javel permet de détruire complètement la MO, excepté le bois, les noyaux et la lignine (AFNOR, 2004)*. Ce protocole, avec quelques ajustements, peut donc être mis en œuvre afin de déterminer les composants « inertes » dans un déchet et par conséquent un taux de MOO. D'autres oxydants peuvent également être utilisés tels que l'eau oxygénée (AFNOR, 2004).

c. Demande chimique en oxygène

La demande chimique en oxygène (DCO) est une méthode normalisée d'analyse des eaux et des effluents. Elle représente « *la concentration, exprimée en $mg.L^{-1}$, d'oxygène équivalente à la quantité de dichromate consommée par les matières dissoutes et en suspension lorsqu'on traite un échantillon d'eau avec cet oxydant dans des conditions définies* » NF T (90-101). La méthode est basée sur l'oxydation des matières organiques en milieu acide par les ions dichromate dont l'excès (n'ayant pas réagi) est dosé par spectroscopie d'absorption ou par titration.

Cette mesure normalisée sur liquide est également mise en œuvre sur solide en solubilisant préalablement le matériau. Cependant, les protocoles diffèrent et ne sont pas décrits avec précision. Les charges organiques plus élevées imposent la dilution de l'échantillon, qui risque de devenir non représentatif. De plus, certains sont possibles : les métaux halogénés ou réduits et les nitrites contribuent à la mesure de DCO. Certains composés organiques aromatiques ne sont pas oxydés. (Angelidaki & Sanders 2004).

d. Composition élémentaire

La matière organique étant constituée majoritairement de carbone, hydrogène, oxygène, azote, soufre et phosphore, l'analyse élémentaire des déchets permet une caractérisation fine.

Les méthodes mises en œuvre sur DMA sont les mêmes que sur les sols. La majorité de ces analyses est basée sur une oxydation totale à haute température (900°C pour le carbone et l'azote dans les normes citées ci-après) de la matière d'un échantillon en présence d'un catalyseur, puis consiste en la quantification des oxydes gazeux créés. Pour le dosage du carbone total (CT), par exemple, « *la quantité de gaz carbonique produit peut être analysée par titrimétrie, gravimétrie, conductimétrie, chromatographie en phase gaz ou grâce à une méthode de détection dans l'infrarouge selon l'appareil*

utilisé » ISO (10694). Le carbone organique total (COT) est déterminé quant à lui après traitement à l'acide sulfurique de l'échantillon. Pour le dosage de l'azote, « après transformation de toutes les formes d'azote en N_2 , la teneur en azote totale est mesurée par conductibilité thermique » ISO (13878)

Le Tableau 4 répertorie, à titre d'illustration, des résultats d'analyses chimiques globales (MV et analyses élémentaires) réalisées sur des fractions typiques de constituants des DMA.

Tableau 4 : Analyses chimiques des constituants typiques de DMA (Tchobanoglous *et al.*, 1993) et des fractions MODECOM (Ademe, 1998)

Fraction de déchet		H ₂ O*	MV	C	H	O	N	S	Ref
Aliments	graisses	2	97	73,0	11,5	14,8	0,4	0,1	Tchobanoglous <i>et al.</i> , 1993
	déchets alimentaires	70	71	48,0	6,4	37,6	2,6	0,4	
	déchets de fruits	79	78	48,5	6,2	39,5	1,4	0,2	
	déchets de viande	39	92	59,6	9,4	24,7	1,2	0,2	
Papiers	carton	5	82	43,0	5,9	44,8	0,2	0,2	
	magazines	4	69	32,9	5,0	38,6	0,1	0,1	
	journaux	6	86	49,1	6,1	43,0	0,2	0,2	
	papiers divers	10	85	43,4	5,8	44,3	0,2	0,2	
	carton ciré	3	94	59,2	9,3	30,1	0,1	0,1	
Textiles	tissus	10	73	48,0	6,4	40,0	0,2	0,2	
	cuir	10	76	60,0	8,0	11,6	0,4	0,4	
Déchets verts	déchets de jardin	60	75	46,0	6,0	38,0	0,3	0,3	
	bois vert	50	85	50,1	6,4	42,3	0,1	0,1	
	bois dur	12	85	49,6	6,1	43,2	0,1	0,1	
	mélange	20	85	49,5	6,0	42,7	0,2	0,1	
MODECOM	déchets putrescibles	63	82	41,3	5,6	-	1,8	0,3	Ademe, 1998
	papiers	27	82	43,8	5,8	-	0,3	0,2	
	cartons	34	87	42,1	6,2	-	0,3	0,2	
	complexes	25	86	49,0	8,1	-	0,3	0,2	
	textiles	24	93	51,4	5,5	-	3,3	0,4	
	textiles sanitaires	60	91	50,4	6,4	-	0,7	0,3	
	combustibles n. c.	20	84	46,7	5,1	-	1,7	0,4	
	éléments fins	40	43	24,6	2,7	-	1,2	0,6	
	plastiques	24	92	65,7	9,6	-	0,4	0,2	
	verre	1	1	0,4	0,0	-	0,0	0,0	
métaux	9	1	-	-	-	0,4	0,1		
incombustibles n. c.	10	8	1,9	0,1	-	0,2	1,4		
DM spéciaux	-	16	-	-	-	-	-	-	
Déchet global		35	59	33,4	4,4	-	0,7	0,3	

*: en % MS (mis à part H₂O en % de la masse humide initiale)

Finalement, chaque méthode chimique présentée permet d'approcher le taux de matière organique dégradable sans pouvoir le déterminer précisément (*cf.* § V.1). En effet, l'analyse élémentaire (CT ou COT) et la mesure de la MV englobent notamment les plastiques ainsi que les matériaux ligneux, non biodégradables. Les mesures basées sur l'oxydabilité chimique telle que la MOO ou la DCO permettent d'exclure *a priori* ces matières mais sont délicates à mettre en œuvre sur des DMA complexes.

Une caractérisation biochimique peut compléter ces informations partielles sur la matière organique dégradable.

II.2.3. Caractéristiques biochimiques

a. Généralités

L'ensemble des biopolymères est présent au sein des ordures ménagères. Pour chacun d'eux, des méthodes d'analyse et de quantification existent. Elles ont été développées dans la plupart des cas dans d'autres domaines que l'analyse des déchets.

Ainsi le dosage des protéines a été emprunté à l'analyse des sols, des sédiments et des eaux (Gachet, 2004). Les méthodes d'analyse des lipides se basent sur le caractère hydrophobe de ces composés par extraction à l'aide d'un solvant polaire. La séparation et le dosage des composés glucidiques et ligneux proviennent de travaux concernant notamment la valeur nutritionnelle des aliments pour bétail (Binner *et al.*, 1997). Les différentes méthodes d'analyse sont présentées en détail dans la thèse de Gachet (2004) et ne seront pas toutes détaillées ici.

Ces méthodes présentent différents inconvénients. De part la diversité des composants présents au sein des DMA, elles ne permettent pas à proprement parler de quantifier chacun des composants organiques mais fournissent un indice quantitatif global tel que l'indice lipidique ou protéique. De plus, nombreuses sont les interactions susceptibles de fausser les résultats. Certaines ont été identifiées dans les travaux de Gachet comme, par exemple, la présence de plastiques qui conduit à surestimer, selon les protocoles, certaines fractions de fibres ou les lipides. Enfin, ces méthodes d'analyse sont relativement contraignantes à mettre en œuvre.

La littérature s'accordant sur la prédominance de la fraction ligno-cellulosique dans les DMA (Wang *et al.*, 1994 ; Palmisano & Barlaz, 1996 ; Garcia-Heras, 2003 notamment), elle fait l'objet d'une attention particulière dans les paragraphes suivants.

b. Lignine et hydrates de carbone

Les données qualitatives présentées au Tableau 3 soulignent indirectement la prépondérance de la fraction glucidique des DMA : déchets verts, papiers, cartons ou textiles sont constitués majoritairement d'hydrates de carbone de part leur origine végétale. La seule fraction MODECOM susceptible de contenir une part importante de lipides et/ou de protéines est celle des putrescibles, notamment composée des déchets alimentaires. Cette fraction putrescible représente approximativement 16 % m/m de la MS des DMA selon les données MODECOM (*cf.* Tableau 3) et son contenu en protéines et lipides reste faible (protéines < 3 %, lipides < 6 % et 45 % < glucides < 60 % m/m de la MS (Gourdon, 2002). Barlaz (2006) rapporte également des résultats analytiques de la fraction organique de DMA réalisés par deux auteurs différents où les protéines représentent respectivement 5 et 4,2 % m/m de la MS.

Concernant la fraction majoritaire des hydrates de carbone, les différents types de « glucides » doivent être quantifiés par analyse, car ils vont présenter des comportements différents vis-à-vis de leur

dégradation biologique. Tout d'abord, il est nécessaire de différencier les glucides, solubles (monomères principalement), et les polysaccharides, non solubles. De ces derniers, amidons et hémicelluloses sont les plus facilement biodégradables (Palmisano & Barlaz, 1996 ; Aguilar, 2000), la cellulose étant plus ou moins résistante selon sa structure. Enfin, cellulose et hémicelluloses sont bien souvent liées à la lignine sous forme d'un complexe lignocellulosique, les rendant difficilement accessibles aux micro-organismes (Palmisano & Barlaz, 1996).

c. Méthodes analytiques

Les teneurs en cellulose et hémicelluloses peuvent être déterminées par hydrolyse acide soit par mesure de la perte de masse de l'échantillon (du type Van Soest, *cf.* ci-après) soit par analyse de la solution acide et quantification des sucres monomériques dissous, constitutifs des hydrates de carbone, par chromatographie liquide (Wang *et al.*, 1997 ; Komilis & Ham, 2003).

Par contre, contrairement à la cellulose et aux hémicelluloses, la lignine est non hydrolysable par les acides forts, même concentrés. Les méthodes les plus utilisées pour analyser quantitativement la lignine sont la méthode Klason et l'indice Kappa, (Tuomela *et al.*, 2000). La lignine dite « Klason » est déterminée par gravimétrie après traitement de l'échantillon ligno-cellulosique avec de l'acide sulfurique (72%) afin d'hydrolyser les autres composants. L'indice Kappa est couramment utilisé dans l'industrie des pâtes à papiers. Il est déterminé via le volume de permanganate de potassium nécessaire pour oxyder une quantité donnée de pâte (Tuomela *et al.*, 2000).

La méthode Van Soest repose quant à elle sur une série d'hydrolyses sélectives. Elle permet la distinction, par analyse gravimétrique des résidus de chaque hydrolyse, de quatre fractions de plus en plus résistantes : les solubles, les hémicelluloses, la cellulose et la lignine (*cf.* Figure 4). Mis au point pour l'analyse de la valeur nutritionnelle de fourrages destinés à l'alimentation animale, le protocole peut être mis en œuvre sur composts, déchets ou catégories de déchets (Binner *et al.*, 1997). « Il est cependant clair que pour des composés complexes comme les déchets ménagers, la signification biochimique de ces fractions est différente, les matières plastiques se retrouvant dans le résidu final correspondant initialement à la lignine par exemple » (Buffière, 2006).

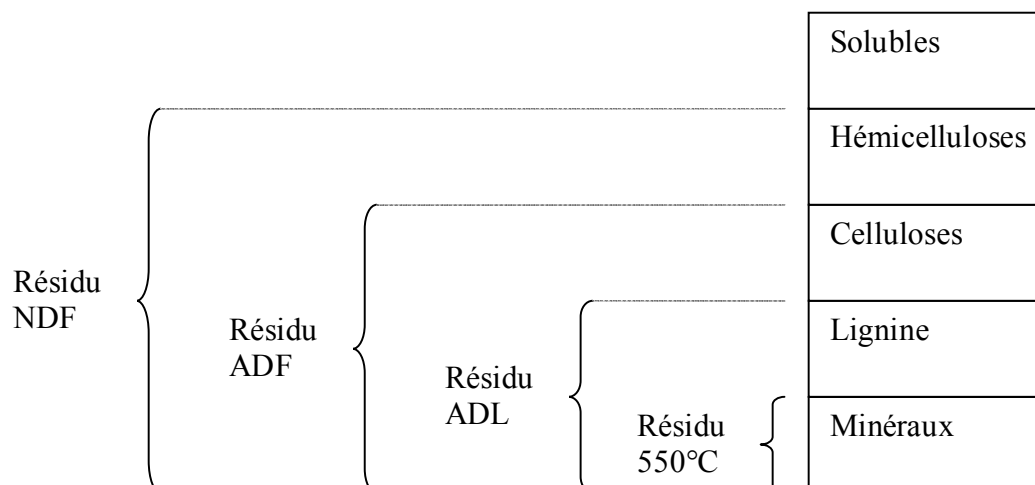


Figure 4 : Fractionnement Van Soest d'après Buffière (2006)

Légende : NDF, Neutral Detergent Fiber ; ADF, Acid Detergent Fiber ; ADL, Acid Detergent Lignin ; Résidu 550°C par calcination

Le Tableau 5 regroupe des résultats d'analyses biochimiques réalisées selon des protocoles plus ou moins proches de celui de Van Soest.

Tableau 5 : Composition biochimique (ligno-cellulosique) de DMA et de constituants typiques rapportée par différents auteurs

Matériau	MV*	CELL*	HEM*	LIGN*	Référence
Herbe	85	26,5	10,2	28,4	Barlaz, 1996
Feuilles	90	15,3	10,5	43,8	
Branches	97	35,4	18,4	32,6	
Déchet alimentaire	92	50,8	6,7	9,9	
Papier bureau	99	87,4	8,4	2,3	
Papier ciré	74	42,3	9,4	15	
Journaux	98	48,5	9	23,9	
Carton	92	57,3	9,9	20,8	
Journaux	98	48,3	18,1	22,1	Wu <i>et al.</i> , 2001
Papier de bureau	88	64,7	13	0,93	
Déchets verts	80	27,7	16	26	Komilis & Ham, 2003
Herbe	82	39,7	16,9	17,6	
Feuilles	63	9,5	3,2	33,9	
Branches	82	14,7	12,9	42,9	
Papier bureau	87	68,1	6,7	6,5	
Déchets alimentaires	94	55,4	7,2	11,4	Barlaz, 2006
	89	40,9	6,1	7,4	
	87	32,2	11	15	
	60	25,6	6,6	7,2	
	79	51,2	11,9	15,2	
DMA	75	28,8	9	23,1	
	71	48,2	10,6	14,5	
	86	54,3	10,8	12,1	

* : en % MS

Ce tableau met en évidence que le contenu en lignine est très variable selon les catégories de matériaux, ce qui va avoir une influence considérable sur leur biodégradabilité (*cf.* § V.1.2.b). Les catégories présentant les plus fortes teneurs étant celles des déchets verts, notamment les branches et les feuilles. La teneur des papiers journaux est beaucoup plus élevée que celle des papiers de bureau étant donné leur mode de fabrication (le papier de bureau est délignifié contrairement aux papiers destinés à la fabrication de journaux). Pour un DMA dans son intégralité, le taux de lignine est variable, de l'ordre d'une dizaine à une vingtaine de % de la MS.

II.3. Caractéristiques biologiques

La nature et la quantité des espèces microbiennes présentes et actives ainsi que la biodégradabilité de la MO des DMA constituent les principales caractéristiques biologiques des DMA.

L'analyse quantitative et/ou qualitative de la biomasse peut être réalisée selon différentes méthodes et objectifs. Pestre (2007) distingue trois grands types de méthodes d'évaluation de la biomasse :

- la détermination de la biomasse totale par dosage des ions ammoniums issus de la lyse des cellules bactériennes (méthode de « fumigation extraction »),
- les dénombrements, après extraction,
 - par cultures (en phase solide, mesure des « UFC, Unités Formant Colonies » et en phase liquide, mesure du « NPP, Nombre le Plus Probable », par exemple)
 - par dénombrement direct (la technique de microscopie à épifluorescence étant la plus adéquate)
- et enfin, les techniques assez récentes de biologie moléculaire destinées à l'étude des acides nucléiques et qui permet l'obtention d'une image de la communauté bactérienne.

Ces méthodes ne seront pas décrites plus en détail car elles n'ont pas été mises en œuvre dans les présents travaux. Cependant, comme nous le verrons, leur quantité a une importance considérable sur la dégradation de la matière, notamment en anaérobiose. Les bactéries méthanogènes sont quasi omniprésentes mais en très faible quantité. Le Tableau 6 mentionne à titre d'exemple les concentrations en micro-organismes anaérobies déterminées par mesure du NPP sur des déchets ou fractions de déchets « frais » (Barlaz, 1996).

Tableau 6 : Populations microbiennes anaérobies* au sein des déchets et de fractions organiques de déchets

	Anaérobies (total)	Acidogènes		Acétogènes	Méthanogènes	
		Hemicellulolytiques	Cellulolytiques		Acétoclastiques	Hydrogénophiles
Herbe	9,8	9,2	1,4	1,5	1,6	1,6
Branches	6,5	4,2	2,5	1,3	1,1	0,8
Feuilles	6,6	4,3	1,6	4,1	2,7	3,5
Aliments	9,4	6	<	<	<	<
DMA	9,1	6,5	0,4	0,2	3,6	4,7

* : Nombre le Plus Probable, $\log_{10}(\text{cellule}).\text{gMS}^{-1}$, < signifie qu'aucun tube positif n'a été détecté

La seconde caractéristique biologique, la biodégradabilité du déchet, représente son aptitude à la dégradation biologique. Comme nous le verrons dans les prochains chapitres, elle peut être déterminée expérimentalement en aérobiose ou anaérobiose dans des conditions variées (*cf.* § IV) mais également théoriquement, à partir des caractéristiques physique, chimique ou biochimique présentées ici (*cf.* § V.1). Sa présentation nécessite celles des phénomènes de biodégradation de la MO ainsi que de leurs facteurs d'influence, qui font l'objet du prochain chapitre de cette bibliographie.

III. Biodégradations de la MO des DMA

III.1. Aspects généraux bactériens

Les différents types de **métabolismes** énergétiques mis en œuvre par les bactéries permettent de classer celles-ci en différents groupes. Le métabolisme est défini comme l'ensemble des réactions consistant à dégrader les éléments nutritifs du milieu, à transférer et à stocker l'énergie résultant de ces dégradations (réactions **cataboliques**), afin de réaliser les réactions permettant aux cellules de réaliser la synthèse de leurs constituants propres (**anabolisme**) (Gourdon, 2002).

Les micro-organismes impliqués dans la dégradation de la matière organique sont de manière générale des organismes **hétérotrophes**. Ils utilisent pour la synthèse de leurs constituants propres des composés organiques par opposition aux autotrophes utilisant le dioxyde de carbone. Ils sont également qualifiés de **chimiotrophes** car ils puisent leur énergie dans l'oxydation de composés chimiques par opposition aux phototrophes qui utilisent l'énergie lumineuse. (Tchobanoglous *et al.*, 1993).

L'oxydation de ces composés énergétiques (qui peuvent être organiques ou inorganiques) est réalisée par tous les êtres vivants grâce à des réactions d'oxydoréduction faisant intervenir de nombreux couples intermédiaires. Cependant la nature de l'accepteur final d'électrons permet de différencier trois types de respiration distincts (Gourdon, 2002) :

- si l'accepteur est l'oxygène (réduit en eau), la respiration est qualifiée d'**aérobie**. Les micro-organismes utilisant ce type de respiration sont dits aérobies stricts s'ils ne se développent qu'en présence d'oxygène.
- si l'accepteur est une substance minérale autre que l'oxygène (l'ion sulfate réduit en sulfure d'hydrogène par exemple), la respiration est dite **anaérobie**. Les micro-organismes utilisant cette forme de respiration peuvent être anaérobies stricts (l'oxygène leur est toxique) ou anaérobies facultatifs (l'oxygène est préférentiellement utilisée s'il est présent).
- si l'accepteur est une substance organique, la respiration est une **fermentation** réalisée par des micro-organismes anaérobies stricts ou facultatifs également.

Ainsi, on distingue les dégradations réalisées en aérobiose (en présence d'oxygène) et en anaérobiose (en absence d'oxygène) comme des processus impliquant des métabolismes différents et par la même des communautés différentes (avec des bactéries communes, les bactéries anaérobies facultatives).

Comme nous l'avons d'ores et déjà succinctement présenté au § I.2.2, la matière organique enfouie en centre de stockage fait l'objet de ces deux phénomènes successivement. La caractérisation biologique d'un déchet peut être évaluée dans ces deux conditions également. Ces processus sont d'ailleurs connus et utilisés à l'échelle industrielle depuis des décennies. Ainsi, le compostage constitue une mise en œuvre contrôlée de la dégradation aérobie et la méthanisation, de la dégradation anaérobie. La

connaissance approfondie des phénomènes provient en grande partie d'études portant sur le compostage et la méthanisation de la matière organique. Aussi, nous présenterons les deux phénomènes au travers de ces procédés avant de présenter les facteurs d'influence de la méthanogénèse de manière plus détaillée qu'au § I.3, concernant l'enfouissement des déchets.

Quel que soit le métabolisme mis en jeu, les molécules organiques sont transformées : une partie du carbone est minéralisée en CO₂ ou CH₄, une autre est assimilée par les micro-organismes et une dernière, réfractaire à la dégradation, persiste. A leur mort, les micro-organismes constituent à leur tour un substrat dégradabile et sont également partiellement minéralisés et assimilés, une fraction étant réfractaire. Ainsi, à terme, la dégradation biologique conduit à la stabilisation de la matière organique par minéralisation et formation de MO réfractaire, stable.

III.2. Phase d'hydrolyse

La phase d'hydrolyse constitue une première étape commune aux deux processus (elle est d'ailleurs réalisée en partie par des micro-organismes communs : les bactéries anaérobies facultatives). La matière organique complexe, sous sa forme polymérisée, solide, ne peut être utilisée telle quelle par les micro-organismes et doit être hydrolysée en composés solubles aptes à franchir les membranes cellulaires bactériennes (Pavlostathis & Giraldo-Gomez, 1991). La première étape est donc la solubilisation des polymères organiques en monomères ou dimères par hydrolyse. Celle-ci est réalisée par l'intermédiaire d'enzymes extracellulaires dont la nature dépend des réactions qu'elles catalysent (cellulases, protéases et lipases) (Chynoweth & Pullammanappallil, 1996).

Vis-à-vis de la classification biochimique de la matière organique décrite précédemment (hydrates de carbones, protéines et lipides), l'hydrolyse entraîne la décomposition de ces derniers en leurs molécules constitutives élémentaires. Les polysaccharides (type cellulose, hémicellulose) et les protéines sont donc convertis en sucres simples (type glucose, galactose) et en acides aminés respectivement. Les lipides sont dissociés en acides gras à longues chaînes et glycérol principalement (Chynoweth & Pullammanappallil, 1996 ; Batstone *et al.*, 2002).

Bien que la lignine soit partiellement hydrolysable en différents composés aromatiques qui peuvent être eux-mêmes utilisés par certaines bactéries (Chynoweth & Pullammanappallil, 1996), elle est considérée quasiment non biodégradable en conditions anaérobies (Barlaz, 1996). Sa dégradation aérobie est complexe, lente et incomplète de part son rôle dans la formation de l'humus (Tuomela *et al.*, 2000).

III.3. Biodégradation aérobie

La dégradation aérobie de la matière organique est réalisée par de nombreux micro-organismes différents ayant pour similitude le mode de respiration aérobie.

Ces processus sont exploités dans les procédés de traitement biologique aérobie des déchets organiques. Ainsi lors du compostage, si celui-ci est réalisé dans des conditions non limitantes en eau et en oxygène, la dégradation de la matière organique suit trois phases successives, nommées phases mésophile, thermophile et de maturation, où l'on observe une très grande diversité de bactéries et de champignons (Miller, 1996). Durant la première phase, les substrats les plus facilement biodégradables tels que les sucres libres, les amidons et les lipides sont métabolisés rapidement par des bactéries mésophiles et la température augmente (élévation fréquente de 30°C en 24h selon Tchobanoglous *et al.*, 1993). La seconde phase débute après 5 à 10 jours et correspond à la prédominance de micro-organismes thermophiles (principalement des bactéries), due aux températures élevées, jusqu'à plus de 70 °C. Durant cette étape, si la chaleur n'est pas évacuée, la limite supérieure de température acceptable par les bactéries thermophiles est dépassée et l'activité biologique est fortement diminuée (Miller, 1996). Dans le cas contraire, cette phase est stable jusqu'à l'appauvrissement des substrats facilement disponibles (en particulier les protéines qui sont dégradées principalement lors de cette phase (Tuomela *et al.*, 2000) entraînant une baisse de l'activité microbienne thermophile et par conséquent une baisse de la température. Débute alors la phase de maturation où, de part les températures (< 35°C) et le faible taux de substrats simples, les principaux micro-organismes impliqués sont des actinomycètes et des champignons. Les composés récalcitrants à la dégradation lors des premières phases telles que la cellulose et la lignine, et plus généralement les complexes ligno-cellulosiques, sont dégradés lentement et ne sont minéralisés que partiellement (Tuomela *et al.*, 2000). En effet, durant cette étape appelée également phase de polymérisation (Tchobanoglous *et al.*, 1993 ; Miller, 1996), la matière organique réfractaire sous l'action des micro-organismes se réorganise en molécules organiques complexes telles que les acides fulviques et humiques, précurseurs de l'humus, composé d'un ensemble de molécules organiques relativement stables (Tuomela *et al.*, 2000). Les mécanismes de dégradation de la lignine et de formation de l'humus sont encore incomplètement connus et différents modèles conceptuels ont été proposés pour décrire ces processus. Cette méconnaissance est essentiellement due à l'inexistence de méthodes d'isolement non destructrices de la lignine (Tuomela *et al.*, 2000)..

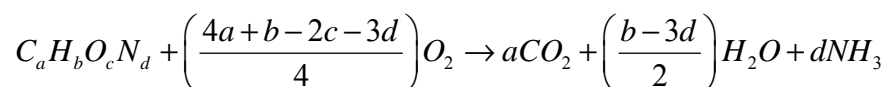
III.3.1. Aspects stoechiométriques

Les premières phases de transformation de la MO peuvent être schématisées de manière très générale selon l'équation suivante (Tchobanoglous *et al.*, 1993) :



La matière organique (MO), l'oxygène ainsi que des sels minéraux (sels) sont utilisés par les microorganismes (μ) afin de synthétiser une nouvelle biomasse (n_{μ}). Une partie de la MO est récalcitrante ($MO_{\text{récalcitrante}}$) et n'est pas dégradée. La réaction s'accompagne de productions de dioxyde de carbone, d'eau et de chaleur (Q).

En considérant une dégradation totale (minéralisation) de la matière organique (de forme $C_aH_bO_cN_d$), Tchobanoglous *et al.* (1993) proposent l'équation équilibrée suivante de la dégradation aérobie :



A titre d'exemple, la minéralisation du glucose est communément décrite par la réaction d'oxydation suivante : $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$

On observe, par kg de matière volatile dégradée (Veeken *et al.*, 2003) :

- consommation d'oxygène : 1,07 kg O_2 / kg $MV_{\text{dégradée}}$
- production de CO_2 : 1,47 kg CO_2 / kg $MV_{\text{dégradée}}$
- production d'eau : 0,6 kg H_2O / kg $MV_{\text{dégradée}}$
- production de chaleur : 16 MJ / kg $MV_{\text{dégradée}}$

En condition aérobie, le biogaz est donc majoritairement composé de dioxyde de carbone. De 905 à 1530 litres de CO_2 par kg de matière « consommée » sont libérés lors du compostage de boues de station d'épuration ou d'ordures ménagères (Aguilar, 2000).

III.3.2. Aspects cinétiques

Les aspects stoechiométriques présentés ci-dessus supposent une minéralisation complète de la matière dégradée. Une telle minéralisation peut être réalisée dans des laps de temps très variables en fonction notamment des facteurs d'influence qui vont modifier les cinétiques réactionnelles et par la même la stoechiométrie à un temps donné. Ainsi, la durée des phases du compostage est sujette à d'importantes variations « *selon la nature des matériaux dégradés et l'efficacité du procédé, déterminé par le degré d'aération et d'agitation* » (Tuomela *et al.*, 2000). Le Tableau 48 en Annexe 1 tente de résumer les principaux facteurs et de décrire succinctement leur mécanisme d'influence ainsi que les moyens permettant de les contrôler.

Malgré l'existence de nombreux facteurs d'influence, de part la nature de l'accepteur final O_2 et de son potentiel élevé et également du fait de la grande diversité des micro-organismes impliqués, les réactions métaboliques possibles en aérobie sont multiples. Aussi, le processus dans son intégralité ne présente pas la relative fragilité observée en anaérobie (Gourdon, 2001).

III.4. Biodégradation anaérobie

En conditions anaérobies, le principal processus de dégradation de la matière organique est celui de méthanisation. Ce phénomène implique différentes étapes biochimiques successives et communautés bactériennes interdépendantes.

III.4.1. Les 4 étapes biochimiques successives de la méthanogénèse

a. Phase d'hydrolyse

En conditions anaérobies, l'étape d'hydrolyse est réalisée par des bactéries acidogènes hydrolytiques par l'intermédiaire d'enzymes extracellulaires (Chynoweth & Pullammanappallil, 1996). Comme nous l'avons déjà évoqué, il s'agit en quelque sorte d'une étape de préparation du substrat pour la phase suivante d'acidogénèse, réalisée par les mêmes bactéries. Sur déchet solide, cette première phase de la dégradation est souvent considérée comme l'étape cinétiquement limitante du processus méthanogène dans son intégralité (Pavlostathis & Giraldo-Gomez, 1991 ; Vavilin *et al.* 1996 ; Mata-Alvarez *et al.*, 2000), notamment dans le cas de taux élevés en hydrates de carbone qui sont les composants organiques les plus lents à hydrolyser (Pavlostathis & Giraldo-Gomez, 1991).

b. Phase d'acidogénèse

L'acidogénèse est définie comme une réaction biologique anaérobie productrice d'acides sans accepteurs ou donneurs d'électrons additionnels inorganiques (Pavlostathis & Giraldo-Gomez, 1991 ; Batstone *et al.*, 2002). C'est le cas de la dégradation des sucres et des acides aminés convertis principalement en formate (HCOOH), acétate (CH₃COOH), dioxyde de carbone et dihydrogène. La dégradation du glucose en acétate, par exemple, est schématisée par la réaction suivante (Batstone *et al.*, 2002) :



Les composés avec un squelette à nombre impair d'atomes de carbone peuvent toutefois être à l'origine d'autres acides gras tels que le propionate (CH₃CH₂COOH). De plus, dans le cas d'une accumulation du dihydrogène (en cas de faible activité des bactéries l'utilisant, les méthanogènes notamment, *cf.* ci dessous), la dégradation des sucres va conduire à la formation de nombreux autres produits tels que le butyrate, le lactate ainsi que des alcools. (Pavlostathis & Giraldo-Gomez, 1991 ; Chynoweth & Pullammanappallil, 1996).

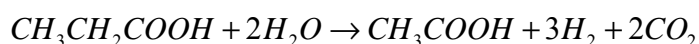
La flore acidogène, responsable de ces deux premières étapes (hydrolyse et acidogénèse), possède un développement rapide comparativement aux suivantes. De plus, les bactéries qui la constituent sont en grande partie anaérobies facultatives et tolèrent des pH relativement bas (jusqu'à 5) ce qui en fait des organismes à développement peu contraignant (Gourdon, 2001).

Les acides gras formés au cours de l'acidogénèse en condition d'accumulation d'H₂ et ceux provenant de l'hydrolyse des lipides sont métabolisés par un tout autre groupe bactérien, les bactéries acétogènes, par oxydation anaérobie essentiellement (Batstone *et al.*, 2002).

c. Phase d'acétogénèse

Cette phase est nommée ainsi car l'acétate est son principal produit carboné. Contrairement aux réactions décrites précédemment, les réactions mises en jeu ici nécessitent la présence d'un accepteur d'électron inorganique : l'hydrogène (Pavlostathis & Giraldo-Gomez, 1991) sous sa forme ionique (Batstone *et al.*, 2002). Ces réactions génèrent du H₂ et les bactéries qui les réalisent sont dites « productrices obligées d'hydrogène » (Mata-Alvarez, 2003).

Acides et alcools formés précédemment sont transformés en acétate, CO₂ et H₂. Les acides gras avec un squelette à nombre impair ($C \geq 5$) d'atomes de carbone (le valérate par exemple) sont toutefois en partie convertis en propionate (Chynoweth & Pullammanappallil, 1996 ; Batstone *et al.*, 2002) qui sera à son tour converti en acétate, CO₂ et H₂. La dégradation du propionate est schématisée par la réaction suivante (Batstone *et al.*, 2002) :



Les micro-organismes acétogènes sont anaérobies stricts, très sensibles au pH, et possèdent un développement lent. Ils réalisent de plus une réaction métabolique thermodynamiquement peu favorable. L'hydrogène produit ne doit pas s'accumuler sous peine d'inhiber toute conversion. Il doit donc être soustrait du milieu au fur et à mesure de sa production d'où un lien très étroit nécessaire, un développement syntrophique, entre ces bactéries et les suivantes qui l'utilisent. (Pavlostathis & Giraldo-Gomez, 1991 ; Chynoweth & Pullammanappallil, 1996 ; Mata Alvarez, 2003).

d. Phase de méthanogénèse

Les bactéries méthanogènes constituent un groupe d'organismes si particulier qu'elles font partie d'un règne spécifique, les archéobactéries, séparé du règne des bactéries procaryotes par des caractéristiques métaboliques et une structure membranaire particulières. (Chynoweth & Pullammanappallil, 1996).

De nombreux substrats (mais très spécifiques) peuvent être utilisés (Chynoweth & Pullammanappallil, 1996). Cependant, deux voies de production du méthane sont prédominantes (Batstone *et al.*, 2002) :

- l'acétoclastie, à partir de l'acétate, selon la réaction : $CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$
- la réduction du dioxyde de carbone par l'hydrogène selon : $4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$

En digesteur anaérobie, l'acétoclastie est à l'origine de 65 à 70% du méthane produit (Pavlostathis & Giraldo-Gomez, 1991). Les bactéries responsables de cette étape finale se caractérisent, tout comme les acétogènes, par, un développement lent, un caractère anaérobie strict et une forte sensibilité au pH

(Gourdon, 2001). L'optimum se situe autour de la neutralité. La fourchette optimale admise est plus ou moins large selon les sources : entre 6,8 et 7,4 selon Barlaz (1996) et entre 6 et 8 selon El-Fadel (1996).

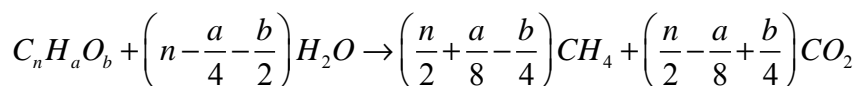
III.4.2. Aspects stoechiométriques

La dégradation anaérobie de la MO peut être schématisée dans son intégralité de manière très générale selon l'équation suivante (Tchobanoglous *et al.*, 1993) :



La matière organique (MO) est utilisée par les micro-organismes (μ) afin de synthétiser une nouvelle biomasse (n_{μ}). Une partie de la MO est récalcitrante ($MO_{\text{récalcitrante}}$) et n'est pas dégradée. La réaction s'accompagne de productions de dioxyde de carbone, de méthane ainsi que de différents gaz à l'état de trace (NH_3 , H_2S , CO , COV ,...).

En considérant une dégradation totale (minéralisation) de la matière organique, la quantité de biogaz formée par digestion anaérobie de matières organiques dégradables (de la forme $C_nH_aO_b$) peut être déterminée de manière théorique, grâce à l'équation de Buswell notamment (Shelton & Tiedje, 1984, Wang *et al.*, 1997, Angelidaki, 2002) :



Cette équation bilan (à laquelle sont parfois ajoutés « d » atomes d'azote à la molécule organique et « dNH₃ » aux produits) a été équilibrée en considérant une conversion totale de la matière organique en CH₄ et CO₂ en conditions anaérobies, soit en présence d'H₂O uniquement. A l'aide de cette équation bilan et en connaissant la formule brute de la matière organique (composition élémentaire), il est donc possible d'estimer la stoechiométrie « maximale » de la réaction, le potentiel théorique maximal de production de biogaz de la MO considérée (*cf.* Tableau 7).

Tableau 7 : Potentiels en CO₂, CH₄ et biogaz (mL.gMV⁻¹) de différentes molécules organiques selon l'équation de Buswell (Angelidaki, 2002)

Substrat	Formule brute	Pot CH ₄	Pot CO ₂	Pot Biogaz
Cellulose	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	415	415	830
Glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆	373	373	746
Protéine	C ₅ H ₇ NO ₂	496	496	992
Lipide	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	1014	430	1444
Acétate	C ₂ H ₄ O ₂	373	374	747
Ethanol	C ₂ H ₆ O	730	244	974

Selon cette approche, 1 g de cellulose et de protéines ont donc des potentiels respectifs de 830 et 992 mL de gaz composé de CO₂ et de CH₄ en proportion égale. Les lipides et l'éthanol présentent par

contre des proportions en CO₂ et de CH₄ différentes. Les lipides ont un potentiel en méthane de plus de 1 litre de méthane par gramme (en considérant la formule brute C₅₇H₁₀₄O₆).

III.4.3. Aspects cinétiques

Comme en aérobiose, la cinétique de la réaction est fortement influencée par l'occurrence d'un grand nombre de facteurs d'influence (*cf.* § III.5). Cependant, l'étape d'hydrolyse étant fréquemment reconnue comme l'étape cinétiquement limitante du processus de méthanisation de matière organique particulière, sa vitesse en condition optimale peut fournir en première approche une estimation des cinétiques maximales observables. Selon Garcia-Heras (2003), les vitesses d'hydrolyse, exprimées selon un coefficient de premier ordre k en jours⁻¹ (*cf.* § IV.3.2.b et § V.2), sont les suivantes : $0,5 < k$ (hydrates de carbone) < 2 ; $0,1 < k$ (lipides) $< 0,7$; $0,25 < k$ (protéines) $< 0,8$.

Ces vitesses très rapides témoignent indirectement de l'importance des facteurs d'influence en conditions de stockage des DMA étant donné les durées mentionnées au Tableau 1.

III.4.4. Les principales autres respirations anaérobies

En anaérobiose et en présence de sulfates et/ou de nitrates, deux autres processus de respiration mettant en jeu deux groupes bactériens supplémentaires ont lieu (Batstone *et al.*, 2002) et sont susceptibles de perturber la méthanogénèse (*cf.* § III.5.3.e) :

- les bactéries sulfato-réductrices, qui sont capables d'oxyder des acides gras (dont l'acétate), des alcools, ou l'hydrogène en utilisant les sulfates SO₄²⁻ comme accepteurs d'électrons terminaux. Les produits de ces conversions sont principalement l'acétate, le dioxyde de carbone et les formes réduites du soufre soit HS⁻ et H₂S.
- les bactéries dénitrifiantes, qui réduisent les nitrates NO₃⁻ afin d'oxyder les mêmes types de substrats que les précédents organismes. Les produits de cette biotransformation sont également les mêmes que précédemment mais associés aux formes réduites du nitrate soit NO₂⁻, NO, N₂O, NH₃ et N₂.

La Figure 5 propose une illustration générale de la dégradation anaérobie de matières organiques solides.

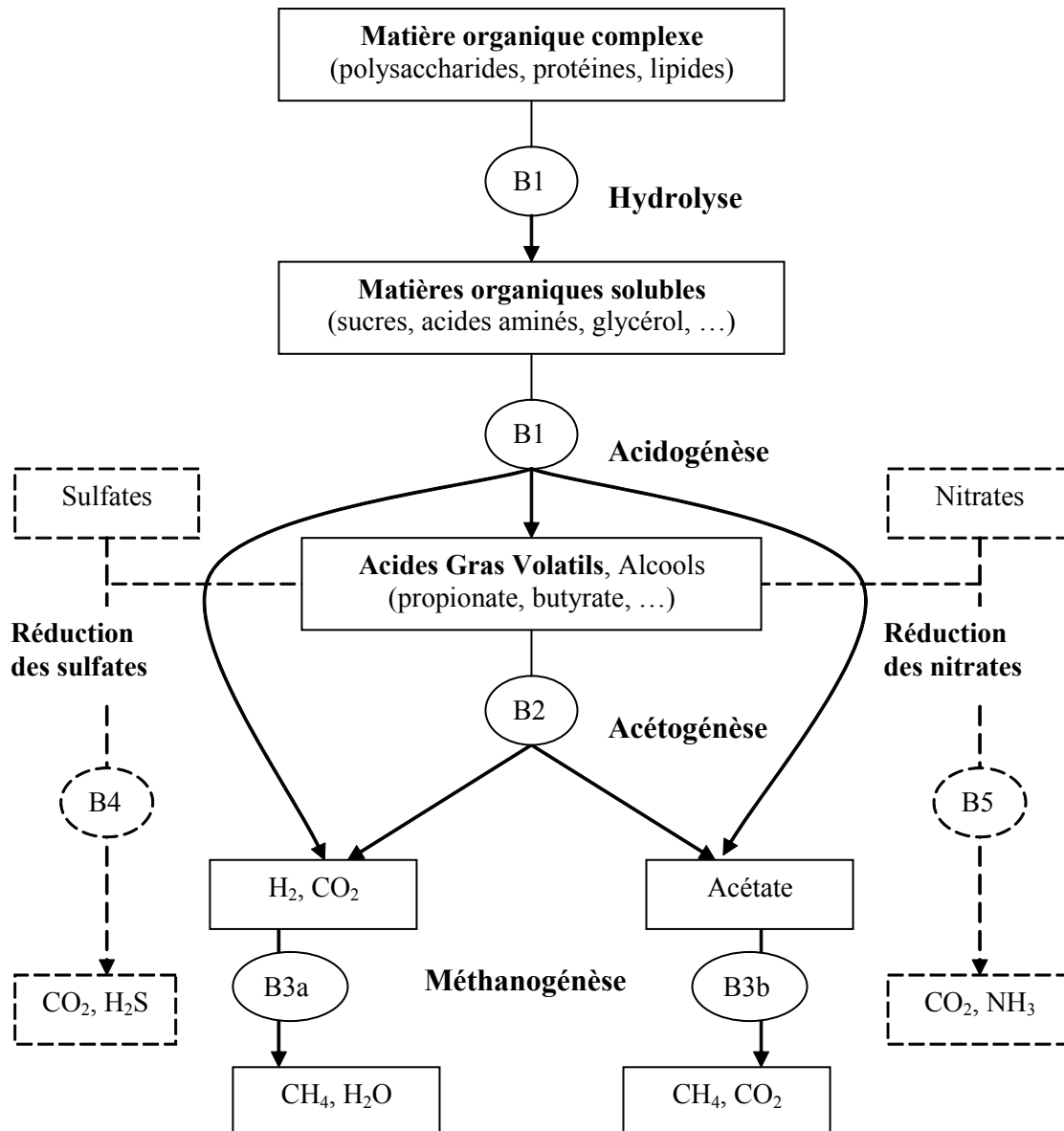


Figure 5 : Dégradation anaérobie de la matière organique

Légende : B1 = Bactéries hydrolytiques acidogènes ; B2 = Bactéries acétogènes ; B3 = Bactéries méthanogènes (a, hydrogénophiles ;b, acétoclastiques) ; B4 = Bactéries sulfato-réductrices ; B5 = Bactéries dénitrifiantes

III.5. Facteurs d'influence de la méthanogénèse

La méthanogénèse est soumise à de nombreux facteurs d'influence étroitement liés. Tout d'abord, de nombreux inhibiteurs peuvent affecter certaines de ses étapes ou l'ensemble du processus.

III.5.1. Inhibiteurs de la méthanogénèse

Selon Garcia-Heras (2003), une classification simple des inhibiteurs de la dégradation anaérobie, et plus particulièrement de la méthanogénèse, peut être la suivante :

- le ou les substrats, à cause de concentrations trop élevées (par inhibition des enzymes bactériennes),
- certains produits de la dégradation elle-même : H^+ (pH), H_2 , NH_3 , H_2S , AGV, AGLC (acides gras à longues chaînes).

Les inhibiteurs les plus fréquents en digesteur anaérobie sont, selon Mata-Alvarez (2003), les AGV, le pH, NH_3 et H_2S . De manière plus complète, il est possible d'ajouter à ces listes les nitrates, les nitrites, les métaux lourds ainsi que certains xénobiotiques tels que des solvants, des médicaments, des pesticides, des surfactants ou des phénols (Barlaz, 1996 ; Mata-Alvarez, 2003) ainsi que l'oxygène pour les anaérobies strictes.

Selon Batstone *et al.* (2002), deux types d'inhibitions doivent être distingués :

- les inhibitions biocides, avec une toxicité « réactive », irréversible, qui concernent l'oxygène, les acides gras à longues chaînes, les détergents, les aldéhydes, les nitrates, les nitrites ou les antibiotiques,
- des inhibitions « biostatiques », avec une toxicité normalement réversible, générées par les acides et les bases faibles, les substrats, le pH ou l' H_2 .

Le Tableau 8 regroupe les concentrations inhibitrices relevées dans la littérature pour certains de ces composés et précise les étapes ou les communautés bactériennes affectées.

Tableau 8 : Composés inhibiteurs de la méthanogenèse et étapes affectées.

Inhibition et composé	Concentrations inhibitrices	Etapes ou bactéries affectées	Remarques	Références	
Toxicité réversible (« biostatique »)	H ⁺ (pH)	- pH < 6 et pH > 8	Méthanogènes	Important car conditionne la forme des acides et des bases	El Fadel <i>et al.</i> , 1996
		- pH < 5	Toutes		Barlaz, 1996
	H ₂	p(H ₂) > 10 ⁻⁴ atm	Acétogènes	Donnée concernant la conversion du propionate en acétate	Gourdon, 2002
	NH ₃	CE = 3000	Toutes	Toxique sous forme libre (NH ₃) / pouvoir tampon important	Chynoweth & Pullamanappallil, 1996
	H ₂ S	CI (50 %) = 50	Méthanogènes	Affecte sous sa forme libre principalement	Wens <i>et al.</i> , 2001
		CI (100 %) = 200			
	AGV	CI = 0,002 – 0.003 M	Acétogènes et méthanogènes	= f (équilibres liquide/gaz)	Batstone <i>et al.</i> , 2002
		CI (100 %) = 3000	Ensemble du processus	Concerne l'acide propionique	Mata-Alvarez, 2003
		CE > 10000		Tout acide confondu	Chynoweth & Pullamanappallil, 1996
		CE = 2000 - 6000	Hydrolyse - Méthanogenèse	A pH neutre, sur cellulose	Siegert & Banks, 2004
Toxicité irréversible (« biocide »)	AGLC	Peuvent être toxiques à faible (C) mais NR	Toutes les bactéries	Forme libre principalement. Affecte notamment par adhésion sur les parois cellulaires	Batstone <i>et al.</i> , 2002
	NO _x	NR	Méthanogènes	Inhibitions « biocide » et par compétition / substrats	Batstone <i>et al.</i> , 2002
	Métaux lourds	CI = 1 mg.L ⁻¹	NR	Toxicité potentielle fonction de la biodisponibilité	Mata-Alvarez, 2003
	Xéno-biotiques	CE50 : Surfactants : 7 - 400 Pesticides : > 200 Phénols : 9 - 73	Toutes étapes confondues	Grande variabilité selon la nature chimique	Mata-Alvarez, 2003

Légende : CE (50) : concentration avec effet significatif (sur 50 % de la population testée) ; CI (50 ou 100 %) : concentration inhibitrice (de 50 ou 100 % de la population testée) ; NR = non renseigné ; Toutes concentrations en mg.L⁻¹ si non indiquées

Ainsi, les inhibiteurs les plus fréquents sont des composés provenant de la méthanogenèse elle-même (de certaines de ses étapes) avec une toxicité normalement réversible. Les AGV, H^+ et H_2 sont des métabolites intermédiaires de la dégradation et les productions de NH_3 et H_2S sont liées à la présence d'azote et de soufre dans la matière organique (et dans la biomasse bactérienne). La présence en quantité inhibitrice d'AGV, H^+ ou H_2 est principalement le fruit d'un déséquilibre du processus, de la balance acidogène / méthanogène.

III.5.2. Balance acidogène / méthanogène

Comme nous l'avons sous-entendu au § III.4.1, la digestion anaérobie nécessite un équilibre syntrophique entre des espèces bactériennes aux métabolismes différents afin de mener la dégradation jusqu'à minéralisation de la matière dégradée, notamment au regard de deux paramètres importants : le **pH** et le transfert inter-espèces de l'**hydrogène** (Batstone *et al.*, 2002 ; Mata-Alvarez, 2003). Ainsi, en présence de substrats solubles, ou rapidement hydrolysables par exemple, les bactéries acidogènes à développement rapide et tolérantes aux pH acides vont générer d'importantes quantités d'AGV, abaissant le pH du milieu lorsque le pouvoir tampon est dépassé. Ces derniers devront être consommés au fur et à mesure de leur production par les bactéries acétogènes et méthanogènes afin de ne pas atteindre des valeurs de pH critiques. Le développement lent de ces bactéries, nécessitant de plus le transfert du dihydrogène, sont alors susceptibles de bloquer totalement le processus de biodégradation selon la réaction en chaîne : plus d'acides \rightarrow baisse du pH \rightarrow diminution de l'activité des bactéries utilisant ces acides \rightarrow plus d'acides accumulés et ainsi de suite. Cette enchaînement peut conduire à acidifier le milieu jusqu'au point où plus aucune bactérie ne peut se développer.

Même dans le cas d'un pouvoir tampon élevé et d'une stabilité du pH autour de la neutralité, les AGV seuls peuvent s'avérer toxiques et inhiber à la fois les bactéries méthanogènes et l'étape d'hydrolyse (Chynoweth & Pullammanappallil, 1996). Les concentrations inhibitrices en AGV sont cependant délicates à déterminer. Siegert & Banks (2005) démontrent qu'indépendamment du pH, les AGV peuvent affecter les cinétiques d'hydrolyse de la cellulose à partir de concentrations de 2 g (AGV).L⁻¹ et de fermentation du glucose à partir de 4 g (AGV).L⁻¹. Un effet sur la production de biogaz et plus précisément sur le ratio CH_4/CO_2 et donc sur la méthanogène a été mis en évidence autour de 6 g (AGV).L⁻¹. Veeken *et al.* (2000) concluent cependant que l'hydrolyse est « pH dépendante » mais n'est pas inhibée par les AGV, jusqu'à 30 g (DCO).L⁻¹ dans leurs recherches, déchets

La méthanogène nécessite donc un équilibre entre formation et consommation d'acides. Cet équilibre est communément désigné sous le nom de balance acidogène / méthanogène (Vavilin *et al.*, 2001, 2003).

III.5.3. Autres facteurs d'influence de la méthanogenèse

Teneur en eau, transferts de matière, caractéristiques de la matière organique, quantités et activité des bactéries présentes, pH, température, potentiel redox sont autant de facteurs influençant de manière directe ou indirecte la méthanisation de la matière organique et notamment la balance acidogène / méthanogène.

En décharge conventionnelle, ces facteurs sont largement « subis » et la gestion des sites en bioréacteur a pour objectif d'en maîtriser un certain nombre. Par contre, la gestion de la dégradation anaérobie en réacteur (de taille industrielle ou au laboratoire) permet de maîtriser la plupart de ces facteurs. La matière convenablement humidifiée (voire noyée) peut être homogénéisée, broyée et mélangée afin de limiter les impacts liés à la teneur en eau et aux transferts de matière. Le milieu peut être tamponné afin d'éviter des variations importantes de pH. Les carences ou excès en nutriments peuvent être limités par mélange de la matière à dégrader avec d'autres matériaux présentant des caractéristiques adéquates. La température peut être maintenue dans une gamme de valeurs donnée et les conditions réductrices peuvent être assurées par l'étanchéité du réacteur. Enfin, la charge organique peut être maîtrisée par le débit entrant et la quantité nécessaire de bactéries peut être assurée par inoculation, réintroduction d'une fraction des boues sortantes ou rétention de la biomasse sur un support.

Cette partie de la bibliographie a pour objectif de détailler les mécanismes d'action de ces facteurs et leurs conséquences, en conditions de stockage notamment, ainsi que d'illustrer également leur interdépendance.

a. Humidité

L'humidité est considérée comme le facteur d'influence primordial de la dégradation anaérobie en conditions d'enfouissement. Cela explique que la recirculation des lixiviats soit le principal moyen envisagé pour optimiser la dégradation en décharge bioréacteur (Pacey, 1999 ; Warith, 2002 ; Reddy & Bogner, 2003).

Le rôle de l'eau est en effet multiple :

- essentielle à tout organisme vivant, elle constitue le milieu de vie des micro-organismes (à l'interface des solides) et représente 80 % de leur masse cellulaire (Aguilar, 2000) ;
- c'est un « réactif » de la dégradation de la matière organique. Tchobanoglous *et al.* (1993), estiment la quantité d'eau nécessaire à la minéralisation de la MO facilement dégradable à 190 g (H₂O).m⁻³ de biogaz produit. L'hydrolyse de la cellulose nécessite 0,1g d'eau par gramme de cellulose hydrolysée (Aguilar, 2000) ;
- enfin, l'eau et plus précisément ses déplacements dans le massif de déchets, jouent un rôle important en favorisant les transferts de masse relatifs aux micro-organismes ainsi qu'à leurs substrats (Augenstein & Pacey, 1991 ; El-Fadel *et al.*, 1996 ; Mc Dougall & Pyrah, 1999 ; Mora-Naranjo *et al.*, 2004).

De part ces considérations, deux niveaux d'observation de ce facteur apparaissent :

Au niveau d'un volume d'échantillon représentatif, il est possible de corrélérer expérimentalement l'**humidité globale** du déchet incubé au « rendement » de sa biodégradation.

De manière générale, la littérature s'accorde sur l'existence de seuils d'humidité critiques, en deçà desquels les activités biologiques sont jugées insignifiantes. Ils sont de l'ordre de 15 à 50 % exprimés en masse d'eau par masse sèche de matériau (Pommier *et al.*, 2007).

L'influence de l'humidité au-delà de ces valeurs critiques est délicate à formaliser. Différentes lois (régressions linéaires, exponentielles ou autres lois empiriques) sont d'ailleurs utilisées dans les modèles afin de corrélérer le taux d'humidité à certains paramètres cinétiques et/ou stoechiométriques de la dégradation (*cf.* § V.4.3). A titre d'exemple, Mora-Naranjo *et al.* (2004) utilisent une relation linéaire reliant le taux d'humidité entre 20 et 100 % aux cinétiques des différentes étapes de la biodégradation. Pommier *et al.* (2007) démontrent qu'entre une valeur minimale (53 %) et la capacité de rétention (197 %) du matériau (mélange de papiers/cartons), la teneur en eau a des impacts cinétiques et stoechiométriques sur la production de méthane, impacts représentés à l'aide d'une loi linéaire. Au-delà d'une certaine valeur (la capacité au champs (El-Fadel *et al.*, 1996) ou la capacité de rétention en eau (Pommier *et al.*, 2007)), le taux d'humidité a une influence minime. Cependant, à des valeurs trop élevées, celui-ci est susceptible de ralentir, voire de stopper la dégradation, en favorisant l'hydrolyse et l'acidogenèse des substrats, et en déséquilibrant la balance acidogenèse / méthanogenèse (Barlaz, 1996). Cet auteur souligne que ce phénomène rend difficile l'étude de l'influence de l'humidité et qu'il est donc nécessaire mais délicat de contrôler le pH lors de telles expériences.

Finalement, les taux d'humidité optimale oscillent selon les études, entre 40 et 80 % selon les auteurs d'après Aguilar (2000) et entre 60 et 400 % selon Barlaz *et al.* (1990) in (Pommier *et al.*, 2007).

Il apparaît donc difficile d'établir précisément des valeurs critiques et optimales de teneur en eau. De plus, l'humidité globale d'un déchet n'est pas à même d'expliquer les phénomènes observés à grande échelle (telle qu'en site d'enfouissement) où l'eau va d'avantage conditionner l'activité biologique de part sa distribution et ses **déplacements** dans le massif de déchet (Augenstein & Pacey, 1991 ; El-Fadel *et al.* , 1996 ; Mc Dougall & Pyrah, 1999).

Au sein des différentes zones en interactions, les transferts des micro-organismes et des substrats par l'eau sont déterminants pour l'activité biologique (*cf.* les travaux de Vavilin *et al.*, 2001,2002, 2003, et Veeken & Hamelers, 2000). Ainsi, selon Vavilin *et al.*, certaines zones humides contenant des matières facilement biodégradables vont générer des lixiviats à DCO élevée, due principalement aux AGV. Durant son transport dans le massif, cette charge organique peut soit être « consommée », soit causer des inhibitions selon les caractéristiques biologiques, biochimiques et chimiques des zones où elle est transportée (si la méthanogenèse est bien amorcée et que peu de substrats sont présents, la charge organique pourra être « absorbée »). Dans le cas contraire et selon le pouvoir tampon du milieu, une baisse de pH pourrait être temporairement maîtrisée. Par ailleurs, ces transferts de masse, considérés cette fois par rapport aux micro-organismes, vont permettre l'ensemencement de zones biologiquement peu actives et favoriser le développement de « poches méthanogènes » (Veeken & Hamelers, 2000).

Les caractéristiques (hydro) physiques du milieu vont donc avoir une importance considérable puisqu'elles vont conditionner ces transferts de matière.

b. pH, pouvoir tampon et transferts liquide-gaz du CO₂

La sensibilité au pH des bactéries acétogènes et méthanogènes a déjà été mentionnée.

Le pH est la conséquence d'un certain nombre de paramètres et de processus d'ordre biologique, chimique ou physique. De part la production de métabolites acides lors de la dégradation, les processus biologiques sont à l'origine de modifications du pH. Ainsi le pH de DMA bruts, classiquement neutre à légèrement acide, chute rapidement en conditions de stockage vers une valeur de 6 à cause de l'acidogenèse des substrats facilement dégradables (Barlaz, 1996). Selon l'équilibre entre bactéries productrices et consommatrices d'acides ou selon le pouvoir tampon du milieu, ces variations de pH pourront ou non être contrebalancées. Les mouvements de lixiviats peuvent permettre de disperser ces acides tout comme engendrer potentiellement un effet négatif en favorisant l'hydrolyse et l'acidogenèse, au détriment des dernières étapes de la méthanisation. Le pouvoir tampon est fonction de la nature et des teneurs en acides et en bases du milieu. Bon nombre sont d'ailleurs formés lors de la dégradation biologique : AGV, NH₄⁺, H₂S sont les principaux « régulateurs » du pH en termes de pouvoir tampon en réacteur anaérobie, selon Garcia-Heras (2003). La production de CO₂ et ses équilibres liquides/gaz jouent également un rôle vis-à-vis du pH car étant relativement soluble, le CO₂ réagit avec l'eau pour former de l'acide carbonique (Tchobanoglous *et al.*, 1993). Enfin, les éventuels phénomènes de précipitation / solubilisation de phases minérales spécifiques peuvent considérablement affecter le pH. En réacteur, l'ajout de bicarbonate de sodium permet le contrôle de ce paramètre et peut être réalisé jusqu'au seuil de toxicité du sodium (3500 mg.L⁻¹, Chynoweth & Pullammanappallil, 1996).

c. Caractéristiques de la matière organique

D'une part, la **nature** des déchets influence leur dégradation étant donné les différences de biodégradabilités (d'un point de vue cinétique et stœchiométrique) des différents constituants des OM (Augenstein & Pacey, 1991 ; El-Fadel *et al.*, 1996). Comme détaillé au § III.4.2, la biodégradation anaérobie des lipides, protéines et hydrates de carbone n'engendre pas la même quantité de biogaz et plus précisément de CO₂ et CH₄. Leur hydrolyse en condition optimale n'a pas la même vitesse (*cf.* § III.4.3). Tous ces polymères n'induisent donc pas la même charge organique dégradable.

L'étape d'hydrolyse étant réalisée par l'intermédiaire d'exo-enzymes, la **taille des particules** dégradées, et plus précisément leur **surface spécifique**, est également un facteur important : il détermine la surface de contact disponible entre les enzymes et les substrats (Vavilin *et al.*, 1996 ; Palmowski & Müller, 2000 ; Garcia-Heras, 2003). Ainsi, la cinétique de l'ensemble du processus, voire même sa stoechiométrie, peut être affectée par ce facteur. Palmowski & Müller (2000) ont étudié l'influence de la réduction de la taille particulaire des déchets organiques sur leur digestion anaérobie et, selon leurs travaux, celle-ci a deux conséquences distinctes :

- dans le cas d'un substrat riche en fibres et caractérisé par une « faible biodégradabilité », elle augmente le rendement de biogaz (en terme stoechiométrique). C'est le cas de déchets verts (foin et feuilles dans ces travaux) dont la production de gaz a pu être augmentée de plus de 20 % par broyage. Sur un mélange de pommes, carottes, pommes de terre et viande, aucun effet n'a été observé. Cela est attribué à la « forte biodégradabilité » de ces matériaux, conséquence de leur composition et de leur **structure** (leur faible contenu en cellulose et lignine notamment).
- d'autre part, la réduction de la granulométrie diminue le temps nécessaire à leur dégradation, et ce quels que soient les substrats (mais cependant plus particulièrement pour ceux « faiblement dégradables »). Ainsi, les fermentations batch de foin et de feuilles ont été achevées (production de gaz proche de zéro) deux fois plus rapidement avec broyage que sans.

Ces observations ont été confirmées par d'autres travaux et notamment ceux de Veeken & Hamelers, (1999) et Tong *et al.*, (1990) In (Sanders *et al.*, 2003).

Ainsi, à un facteur taille des particules, s'ajoute un facteur structurel, le « degré de complexité polymérique » de la MO (Garcia-Heras, 2003). De manière plus générale, il s'agit de la **biodisponibilité** voire la (bio)-**accessibilité** de la matière organique vis-à-vis des micro-organismes et des enzymes qu'ils sécrètent (Sanders *et al.*, 2003). La matière peut être momentanément indisponible de part une taille élevée des particules mais également inaccessible à long terme à cause de facteurs structurels tels que la présence d'un complexe ligno-cellulosique où la lignine empêche la dégradation de la cellulose et des hémicelluloses.

La composition des déchets va également conditionner la présence de composés inhibiteurs spécifiques ainsi que leur contenu en **nutriments** nécessaires au développement des bactéries anaérobies : azote, phosphore, potassium, calcium, magnésium, chlore et soufre sont les principaux auxquels il faut ajouter certains éléments traces métalliques tels que le fer, le cuivre, le zinc, le nickel, le molybdène, le sélénium, le cobalt... Tous sont nécessaires mais peuvent être toxiques à des concentrations excessives (Chynoweth & Pullammanappallil., 1996 ; El-Fadel *et al.*, 1996 ; Mata-Alvarez, 2003).

L'**azote** et le **phosphore** sont cependant les principaux (Chynoweth & Pullammanappallil., 1996). Selon ces auteurs, la formule empirique moyenne d'une bactérie anaérobie est $C_5H_7O_2NP_{0.06}$ et les besoins respectifs en azote et phosphore peuvent être estimés à partir de cette formule brute. Ainsi, le contenu nécessaire en N et P de la matière à dégrader est souvent exprimé au travers de rapports C/N/P ou DCO/N/P optimaux (DCO/N/P = 600/7/1 selon Mata-Alvarez (2003), 400/5/1 selon Wens *et al.* (2001)). Les ratios C/N sont toutefois les plus employés. Les DMA peuvent présenter des ratios variés selon leur composition, les papiers / cartons présentant une carence en azote et les déchets verts et alimentaires des ratios C/N faibles (*cf.* Tableau 4). Une des difficultés est de déterminer des ratios C/N relatifs à la matière effectivement dégradable et non des ratios C_{total}/N_{total} .

Enfin, la nature et la quantité de **bactéries présentes** initialement dans le déchet (bactéries anaérobies et méthanogènes tout particulièrement) ont une influence considérable vis-à-vis de la balance acidogénèse/méthanogénèse. Ces micro-organismes sont présents dans de nombreuses fractions de DMA (Tableau 6). Leur nombre réduit, leur développement lent et leur sensibilité aux pH acides explique en partie les longues phases acides en ISDND, où la méthanogénèse ne peut débiter. L'inoculation du massif a par conséquent un impact majeur sur le démarrage de la production de méthane (Barlaz, 1996).

d. Température

La présence de bactéries méthanogènes a été rapportée dans un très large éventail de températures (de 2°C dans les sédiments marins à plus de 100°C dans des zones géothermiques) (Chynoweth & Pullammanappallil, 1996). Cependant trois domaines principaux sont reconnus concernant la digestion anaérobie : psychrophile (4 – 15°C), mésophile (20 – 40°C) et thermophile (45 – 70°C) (Batstone *et al.*, 2002). Au sein de chacun de ces domaines, les communautés bactériennes sont différentes et sont désignées bactéries psychrophiles, mésophiles et thermophiles. La Figure 6 illustre les variations du taux de croissance relatif (par rapport aux thermophiles) de ces trois types de bactéries méthanogènes en fonction de la température :

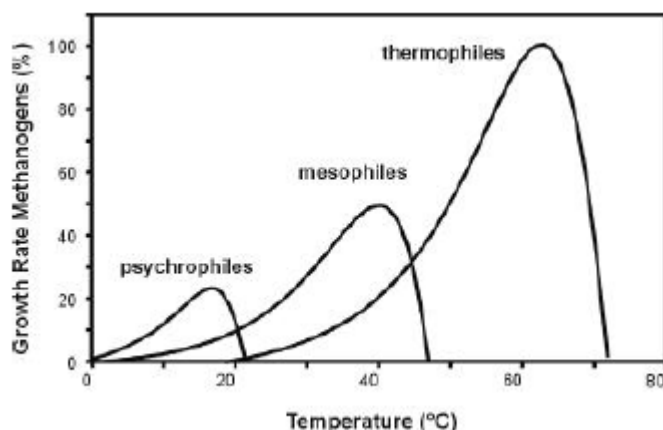


Figure 6 : Variations du taux de croissance relatif des bactéries méthanogènes en fonction de la température (source : Batstone *et al.*, 2002)

De manière générale, on peut considérer que la cinétique de la dégradation dans son intégralité double à chaque augmentation de 10°C jusqu'à des températures critiques d'environ 60°C (Chynoweth & Pullammanappallil, 1996).

La température affecte les réactions biochimiques de part (Batstone *et al.*, 2002) :

- l'augmentation des vitesses réactionnelles avec l'augmentation de température (comme prédit selon la loi d'Arrhenius) ;
- la diminution des vitesses de réaction avec l'augmentation de la température au-delà d'un optimum (> 40°C pour les mésophiles et > 65°C pour les thermophiles) ;
- la diminution des rendements (stoechiométriques) due à une augmentation de l'énergie nécessaire au renouvellement et à la maintenance cellulaire avec l'augmentation de température ;
- la modification des chemins réactionnels due aux variations des conditions thermodynamiques et des communautés bactériennes ;
- l'augmentation du taux de mortalité microbienne due à une augmentation de l'énergie nécessaire à la maintenance avec l'augmentation de température.

La température a donc une influence considérable sur les processus biologiques. Elle affecte également les réactions physico-chimiques (les équilibres liquides / gaz, la dissolution des solides, les équilibres acides / bases) et biochimiques (l'hydrolyse, par modification de l'activité enzymatique) (Sanders *et al.*, 2003).

La biodégradation anaérobie ne produit que très peu de chaleur, contrairement à la dégradation aérobie. Il est d'ailleurs nécessaire de chauffer les digesteurs anaérobies pour les maintenir en température. Ainsi, malgré sa courte durée au sein d'une décharge, la phase aérobie a une importance considérable sur la mise en place de températures élevées (jusqu'à plus de 70°C) et donc potentiellement sur le déroulement de la dégradation anaérobie suivante (Aguilar, 2000).

e. Présence d'autres communautés bactériennes

La présence initiale de nitrates ou sulfates et des deux groupes bactérien qui y sont liés (*cf.* § III.4.4) sont susceptibles de perturber le processus de biodégradation selon deux mécanismes (Batstone *et al.*, 2002) :

- un phénomène d'inhibition des bactéries méthanogènes par les composés réduits du soufre (sous forme H₂S) et de l'azote (sous forme NO₂⁻, NO, N₂O).
- une compétition pour le substrat carboné (AGV et alcools) entre les bactéries sulfato-réductrices et dénitrifiantes et l'ensemble des bactéries acidogènes, acétogènes et méthanogènes ainsi qu'une compétition pour l'accepteur final d'électrons (H₂) de ces deux dernières.

Pour plus de détails, se reporter au §III.4.4.

f. Potentiel redox

Les bactéries acétogènes et méthanogènes étant strictement anaérobies, le potentiel redox du milieu a une influence considérable. Les méthanogènes requièrent un potentiel inférieur à -100 ou -300 mV selon les auteurs (Aguilar, 2000). Étant donnée la rapide consommation de l'oxygène et la mise en place de conditions réductrices au sein d'une décharge, ce paramètre n'apparaît pas comme un facteur primordial. Néanmoins, il peut devenir influent dans le cadre de la décharge bioréacteur : d'une part, la mise en dépression du massif de déchet peut conduire à l'introduction d'air dans la décharge, surtout si le volume soutiré est supérieur au volume de gaz créé. D'autre part, la recirculation des lixiviats, selon sa gestion, peut impliquer l'introduction d'une certaine quantité d'oxygène dissous...

Pour conclure, *« l'influence de nombreux facteurs sur le démarrage et la vitesse de production de méthane en décharge a été démontrée parmi lesquels figurent l'humidité, le pH, la taille des particules, l'addition d'inoculum, les concentrations en nutriments et la température entre autres »* (Barlaz, 1996).

IV. Moyens d'évaluation de la biodégradabilité des DMA

Les moyens d'évaluation de la biodégradabilité sont nombreux et l'ensemble des facteurs présentés font qu'ils sont délicats à mettre en œuvre et doivent répondre à des objectifs précis...

IV.1. Principe et considérations générales

De manière générale, l'évaluation expérimentale de la biodégradabilité d'un matériau consiste à placer un échantillon du matériau dans des conditions d'incubation plus ou moins contrôlées puis à suivre dans le temps sa dégradation biologique i.e. : soit la « disparition » (consommation) des « réactifs », soit la production de métabolites intermédiaires ou encore des composés finals de la dégradation (Angelidaki, 2002 ; Veeken *et al.*, 2003).

Les mesures de la consommation du substrat ou de la production d'intermédiaires peuvent être réalisées à l'aide de paramètres globaux tels que, sur solide, la teneur en MV, COT ou la DCO et, en phase liquide, le carbone organique dissous (COD), la DCO ou par une analyse directe des composés considérés. Ces mesures peuvent s'avérer très contraignantes notamment en vue d'établir une cinétique de la dégradation. De plus, elles nécessitent une intrusion et un prélèvement au sein du milieu qui peuvent être sources de biais expérimentaux. Plus simple, la mesure de réactifs ou de produits finals gazeux est souvent privilégiée (Angelidaki, 2002).

De nombreux tests d'évaluation de la biodégradabilité de composés organiques font l'objet de méthodes normalisées, développées pour une application à certains produits chimiques tels que les lubrifiants, détergents ou agents de surface en raison notamment de leur impact sur l'environnement (Ademe, 2005). D'autres références normatives existent également pour l'analyse de la Demande Biochimique en Oxygène sur n jours (DBO_n) d'effluents liquides, de boues ainsi que des eaux naturelles AFNOR (NF EN 1899).

Ces méthodes sont spécifiquement adaptées à l'analyse de composés liquides et/ou solubles et « aucun test normalisé pour l'étude de la biodégradabilité de matériaux solides n'est disponible à l'heure actuelle, mis à part ceux concernant les matières plastiques » (Pestre, 2007).

Concernant les tests de biodégradabilité des substances chimiques, l'OCDE distingue trois catégories d'essais, décrites ci-dessous (OECD, 1995).

- *Les tests de biodégradabilité immédiate* offrent une possibilité de biodégradation et d'acclimatation de la flore microbienne limitée dans le temps. Aussi, « un produit donnant un résultat positif au cours d'un tel essai se biodégradera rapidement dans l'environnement mais

un résultat négatif ne signifie pas nécessairement que il ne se biodégradera pas dans certaines conditions. »

- *Les tests de biodégradabilité intrinsèque* permettent une exposition prolongée du composé étudié aux micro-organismes, la biodégradation étant favorisée par une proportion produit chimique/biomasse plus adéquate ou par d'autres conditions « *un composé donnant un résultat positif dans un tel essai peut être classé comme « intrinsèquement biodégradable » mais on ne peut être sûr que sa biodégradation soit rapide et sûre dans un autre environnement »*.
- *Les essais de simulation* fournissent une idée du taux de biodégradation dans des conditions environnementales particulières. Les essais de ce genre peuvent être subdivisés selon le type d'environnement qu'ils sont sensés simuler : traitement biologique aérobie ou anaérobie, rivière, lac, mer, sol...

Cette classification s'avère intéressante concernant les tests mis en œuvre sur les DMA.

◇ De nombreux tests existants pour la mesure de la biodégradabilité de matériaux solides ont pour objectif de déterminer **la stabilité** de composts et de déchets ayant subi un prétraitement mécano biologique (PTMB). Dans ce dernier cas, la vocation des essais est d'établir des critères d'acceptabilité de ces déchets pour l'enfouissement, tel que cela est préconisé au niveau européen et mis en œuvre en Allemagne et en Autriche (Binner & Zach, 1998 ; Heerenklage & Stegmann 2001). Nombre de ces tests sont assimilables à des tests de biodégradabilité facile ou immédiate tels que décrits par l'OCDE. Ils sont de courte durée et, la plupart du temps, relativement simples de mise en œuvre en vue d'une application routinière.

◇ En vue de s'assurer que seules les caractéristiques du substrat dégradé conditionne les résultats du test (Veeken *et al.*, 2003), d'autres méthodes ont pour objectif de maîtriser la plupart des facteurs d'influence susceptibles de modifier les réponses expérimentales et correspondent ainsi aux tests de biodégradabilité intrinsèque. Certains de ces tests sont étudiés en vue d'établir des critères de stabilité des déchets, en conditions aérobies notamment (Veeken *et al.* 2003). En conditions anaérobies, ils ont pour but de déterminer **le potentiel maximal** (ultime) de biogaz ou de méthane de déchets ou fractions de déchet ainsi que leur vitesse de dégradation optimale (Angelidaki & Sanders, 2004).

◇ Enfin, le compostage ou les PTMB tout comme l'enfouissement de déchets peuvent être reproduits à l'échelle laboratoire en vue de **simuler** des conditions particulières. Ce type d'essai permet notamment d'étudier l'impact de différentes stratégies, telles que la recirculation des lixiviats ou les PTMB avant enfouissement, sur le comportement en conditions anaérobies de déchets. Les travaux de Morais (2006) en fournissent un exemple.

Dans les deux paragraphes suivants, nous présenterons des moyens d'évaluation de la biodégradabilité des DMA appartenant aux deux premières catégories, en les différenciant selon le mode de respiration bactérienne qu'ils sont destinés à induire : aérobie et anaérobie. Les domaines d'application et limites des tests de simulation seront ensuite évoqués.

IV.2. Evaluation de la biodégradabilité en aérobiose

IV.2.1. Les différents essais et méthodes d'évaluation

La dégradation biologique aérobie de la matière organique conduit à la consommation d'oxygène et à la formation de dioxyde de carbone, d'eau, de chaleur et de biomasse microbienne (*cf.* § III.3.1). Par voie de conséquence, elle peut être plus ou moins facilement caractérisée par le suivi de la consommation d'oxygène (a) et/ou de la production de CO₂ (b) ainsi que de chaleur (c). (Veeken *et al.*, 2003 ; Gomez *et al.*, 2006).

a. Consommation d'oxygène

Les tests basés sur la consommation d'oxygène peuvent être classés notamment selon le mode d'aération employé : de nombreux auteurs distinguent ainsi les tests réalisés en conditions statiques des tests en conditions dynamiques (Adani *et al.*, 2001 ; Cossu *et al.*, 2001 ; Heerenklage & Stegmann, 2001).

Les conditions de mise en œuvre et des valeurs de respiration typiques pour ces différents tests de stabilité sont résumées en Annexe 2.

(i). Tests en conditions statiques

Le matériau à tester est placé dans un flacon clos ou une jarre et l'oxygène présent dans la phase gazeuse est consommé par l'activité bactérienne. Cette consommation est suivie par mesure directe des variations du taux d'oxygène par chromatographie gazeuse ou grâce à des sondes spécifiques ou encore à l'aide de respiromètres tels que le matériel OxiTopTM ou le SapromatTM (Gomez *et al.*, 2006).

Les respiromètres ont pour principe général de capter le dioxyde de carbone produit à l'aide d'un piège alcalin (solution ou pastilles de soude) placé dans la phase gaz du flacon réactionnel. La dégradation se déroulant à volume constant, des mesures manométriques permettent de suivre la dépression liée à la consommation d'oxygène et, par la même, le volume d'oxygène consommé. Dans le cas des respiromètres électrolytiques tels que le SapromatTM, cette dépression induit l'électrolyse d'une solution appropriée (généralement de sulfate de cuivre) aboutissant à la formation d'O₂ et permettant ainsi le maintien d'un taux d'oxygène constant (Lasiridi & Stentiford, 1998). Pour les autres respiromètres, le taux d'oxygène dans le milieu peut devenir le facteur limitant la dégradation et nécessite une attention particulière (Veeken *et al.*, 2003).

Dans ces conditions statiques, l'échantillon peut être également **humidifié à une teneur proche de sa capacité de rétention en eau**. Le test **AT_n**, activité respiratoire sur n jours, est un test de référence du décret allemand sur le stockage des déchets prétraités (Morais, 2006). Il est décrit notamment par Binner & Zach (1998) et Heerenklage & Stegmann (2005). **DSOUR** et **SRI** sont d'autres appellations données à des tests de respiration réalisés en mode statique sur solide équivalents à l'AT_n. Le taux spécifique de consommation d'oxygène en phase solide (DSOUR, « Dry Specific Oxygen Uptake Rate ») a été développé par Iannotti *et al.* (1993) in : (Lasaridi & Stentiford, 1998 ; Gomez *et al.*,

2006). L'indice de respiration statique (SRI, « Static Respiratory Index ») a été introduit par Adani *et al.* (2001).

Toujours en condition statique, l'échantillon peut être noyé, la biodégradation étant alors suivie **en suspension aqueuse**. S'inspirant du test de DBO utilisé en qualité des eaux (Gomez *et al.*, 2006), certains auteurs proposent l'indice **OUR**, « Oxygen Uptake Rate » (Veeken *et al.*, 2003) ou **SOUR**, « Specific Oxygen Uptake Rate » (Lasaridi et Stentiford, 1998) où l'échantillon broyé est mis en suspension à faible concentration en phase liquide. Une solution minérale, un inhibiteur de la nitrification et éventuellement un inoculum, sont ajoutés et les milieux sont agités à l'aide d'un barreau aimanté afin d'assurer le transfert de l'oxygène de la phase gaz vers le liquide.

(ii). Tests en conditions dynamiques

S'opposant aux tests réalisés en conditions statiques, l'indice de respiration dynamique (**DRI**, « Dynamic Respiration Index ») a été proposé par Adani *et al.* (2001) notamment (*in* Gomez *et al.*, 2006). Dans de telles conditions, le matériau à l'état solide, humidifié à sa capacité de rétention en eau si nécessaire, est placé en réacteur et aéré en permanence par un flux d'air le traversant. Deux sondes à oxygène, l'une en entrée de réacteur et l'autre en sortie, ainsi qu'un dispositif de mesure du débit et de la température permettent la détermination du taux de consommation en oxygène. La masse d'échantillon peut être très variable, de quelques grammes jusqu'à plus de dix kilogrammes selon les dimensions du réacteur utilisé (Adani *et al.*, 2001 *in* Gomez *et al.*, 2006).

Heerenklage et Stegmann (2001) décrivent également une procédure d'évaluation du DRI dans des réacteurs de 2-3 litres où jusqu'à 400 g de déchet (masse sèche) peuvent être testés. Les échantillons frais ou contenant une forte proportion de matière facilement dégradables sont inoculés à l'aide d'un compost mature afin d'éviter une acidification.

b. Production de CO₂

Les essais les plus couramment mis en œuvre utilisent une solution alcaline pour piéger le CO₂ formé lors de l'incubation du matériau en phase liquide (incubation similaire au test OUR présenté ci-avant). Le dosage de la solution alcaline en fin ou au cours de l'incubation permet d'exprimer la quantité de CO₂ produite par gramme de matériau testé (Gomez *et al.*, 2006).

Ce type de suivi est également appliqué à des essais de simulation, de plus grande taille, tels que ceux présentés en condition dynamique. A titre d'exemple, Komilis (2006) présente ainsi une analyse cinétique du compostage de déchets solides en conditions optimales dans des réacteurs de 25 litres aérés en permanence. La production de CO₂ est déterminée par dosage quotidien d'une solution piège d'hydroxyde de potassium placée en sortie de réacteur (un piège à CO₂ est également placé en entrée...).

c. Production de chaleur

La capacité d'auto-échauffement (CAE) (ou test du Rottegrad) est une méthode qualitative de détermination de la stabilité des composts qui peut être mise en œuvre sur déchets solides (Morais, 2006). Elle consiste à placer l'échantillon brut tamisé à 10 mm à une teneur en eau proche de sa capacité de rétention dans un récipient isolé (Vase Dewar) et à suivre l'élévation de la température sur dix jours. La température maximale atteinte permet d'affecter une classe de stabilité au matériau testé (ADEME, 2000).

Des tableaux de correspondance entre production de CO₂, température maximale et classe de stabilité sont proposées dans la littérature (Gomez *et al.*, 2006).

IV.2.2. Domaines d'utilisation et limites des essais

a. Type de suivi

Les tests basés sur la mesure de la production de dioxyde de carbone sont très utilisés dans les laboratoires commerciaux pour l'analyse des composts. Ils sont en général très simples et faciles à utiliser. Cependant, selon Gomez et al (2006), la mesure de la consommation d'oxygène est préférée à celle du dioxyde de carbone et ce pour plusieurs raisons :

- le CO₂ peut être produit en anaérobiose si les conditions d'aération ne sont pas bien assurées ;
- ces méthodes supposent un ratio CO₂ produit / O₂ consommé de 1 alors que le ratio dépend du degré d'oxydation de la matière organique ;
- le CO₂ est particulièrement soluble en phase aqueuse et sa solubilité dépend fortement du pH. Dans les cas où le pH n'est pas contrôlé, il est ainsi délicat de comparer l'activité respiratoire d'échantillons n'ayant pas le même pH.

La mesure de la production de chaleur via la capacité d'auto-échauffement « est une méthode simple et largement mise en œuvre en Europe et aux Etats-Unis pour des suivis de routine de la qualité de composts » (Gomez *et al.*, 2006). Cependant, ce test a les mêmes limites que ceux réalisés en phase solide (*cf.* ci-après) et peut fréquemment conduire à des résultats et interprétations erronées (Weppen, 2002 *in* Veeken *et al.*, 2003).

b. Conditions de mise en œuvre :

(i). Mode statique ou dynamique

Selon Adani *et al.* (2006), le DRI présente les avantages suivants comparativement aux autres méthodes respirométriques d'évaluation :

- la présence d'un flux d'air continu durant les mesures permet d'éviter les limitations du transfert de l'oxygène à travers le déchet et vers les microorganismes ;

- la possibilité de travailler sur d'importantes quantités permet de limiter les préparations initiales du matériau (quartage, broyage...). Ces conditions offrent ainsi une meilleure garantie de la représentativité de l'échantillon et permet d'éviter la réduction de la taille des particules ou le tamisage qui peuvent s'avérer complexes, sur matériau humide notamment.

Adani *et al.* (2004) ont réalisé en parallèle des tests SRI et DRI sur différents déchets ménagers prétraités. Les respirations obtenues en mode statique se sont avérées effectivement inférieures à celles déterminées en mode dynamique ($DRI/SRI \approx 1.6$) confirmant ainsi les limitations liées au transfert de l'oxygène en mode statique (et phase solide).

(ii). Essais en suspension aqueuse ou sur milieu solide

Pour les tests statiques tout comme les tests dynamiques, quelques auteurs soulignent l'importance de maîtriser un certain nombre de facteurs d'influence de la dégradation aérobie afin de déterminer le taux de consommation d'oxygène réellement optimal. Dans ces conditions maîtrisées, seules la quantité et la nature du carbone assimilable du matériau testé devraient conditionner la réponse expérimentale (Lasaridi & Stentiford, 1998 ; Veeken *et al.*, 2003). Ainsi, les conditions suivantes doivent être assurées (Veeken *et al.*, 2003) :

- la surface complète du solide testé devrait être accessible à la dégradation : le déchet devrait être finement broyé et placé en suspension dans l'eau ;
- la teneur en micro ou macro nutriments ne devrait pas être limitante : une solution minérale devrait être ajoutée ;
- les conditions de pH acide et d'accumulation d'acides gras doivent être évitées : la solution peut être tamponnée ;
- l'activité bactérienne initiale doit être suffisante pour permettre un bon démarrage de la dégradation : un inoculum peut être employé ;
- les transferts d'oxygène de la phase gaz vers le mélange liquide solide ne doivent pas être cinétiquement limitants : la quantité de solide doit être faible, le mélange agité et la teneur en oxygène de l'espace gazeux supérieure à 10 % (v/v) ;
- les autres respirations aérobies que celles liées au carbone doivent être maîtrisées ; la nitrification peut être empêchée à l'aide d'un inhibiteur.

Cette maîtrise ne peut être assurée dans les essais en phase solide car la présence d'agrégats empêche un accès total à la matière dégradable et la surface (bio)disponible dépend de la teneur en eau et de la densité effective. De plus, dans ces conditions, le transfert de l'oxygène du gaz vers le milieu réactionnel est bien souvent l'étape cinétiquement limitante et la consommation d'oxygène mesurée n'est pas fonction de la matière elle-même mais de ce transfert. Enfin, sur une matrice solide, il est difficile d'ajouter solution minérale, inoculum ou inhibiteur de la nitrification de manière uniforme (Veeken *et al.*, 2003).

c. Bilan

Les tests de biodégradabilité aérobie appliqués aux déchets font l'objet de nombreuses propositions méthodologiques. Il n'existe cependant pas de consensus général concernant l'utilisation d'une méthode commune (Gomez *et al.*, 2006).

Dans de nombreux tests, le déchet est incubé sans inoculum et/ou solution minérale et ces conditions peuvent induire des phénomènes d'inhibition de la respiration sur déchets frais ou ayant subi un PTMB court ou inefficace (Binner, 2003) Ces inhibitions se traduisent par des phases de latence plus ou moins importantes, qui peuvent conduire à des interprétations erronées des résultats si le test est mené sur n jours sans attention particulière à cette phase de latence. Les résultats de Binner (2003) illustrent largement cette limite concernant le test AT_4 . Binner & Zach (1998) recommandent d'ailleurs une durée de 7 jours afin d'éviter de fausses interprétations du test sur déchets « réactifs ». Heerenklage et Stegmann (2001) présentent les résultats d'une analyse à l'aide du test AT_n d'un déchet alimentaire brut et du même déchet inoculé à l'aide d'un compost mature. La respiration sur le déchet frais s'avère présenter une phase de latence de plus de 4 jours contrairement au test inoculé (remarque : au terme de la phase de latence, les cinétiques de consommation sont équivalentes si la respiration obtenue sur le test inoculé est ramenée à celle de l'échantillon testé par soustraction de la respiration de l'inoculant). Ces auteurs proposent également d'inoculer les tests de type DRI à l'aide d'un compost mature lors de l'analyse d'échantillons frais ou contenant une forte proportion de matière facilement dégradables afin d'éviter une acidification.

Ainsi, seuls les résultats obtenus avec les tests réalisés en phase liquide avec solution minérale et inoculum et où l'oxygène n'est pas limitant semblent permettre une évaluation de la biodégradabilité intrinsèque. Ils sont cependant plus contraignants à mettre en œuvre et nécessitent une prise d'échantillon relativement faible qui implique une importance accrue de sa représentativité.

IV.3. Evaluation de la biodégradabilité en anaérobiose

Les paramètres de suivi les plus utilisés pour caractériser la biodégradabilité anaérobie sont la production de métabolites intermédiaires (tels que les AGV) et celle des composés finals (CH_4 et CO_2 , le biogaz) sont La plupart des méthodes sont basées sur la mesure de la production de biogaz uniquement, car celle-ci peut être déterminée de manière relativement simple à l'aide de méthodes volumétriques (via une augmentation de volume à pression constante) ou manométriques (via une augmentation de pression à volume constant). Cette mesure a de plus l'avantage de rendre compte du taux de biodégradation ultime, de minéralisation, du composé testé (Angelidaki & Sanders, 2004). Heerenklage & Stegmann (2001) ont mis en œuvre ces deux méthodes (volumétrique et manométrique) sur une incubation de cellulose dans les conditions du test GB_n décrit ci-dessous. Une très bonne corrélation ($R^2=0.99$) a été obtenue entre les volumes de biogaz déterminé selon les deux méthodes sur 10 jours et celles-ci apparaissent donc équivalentes.

IV.3.1. Les différents essais et méthodes d'évaluation

Concernant la mesure de la biodégradabilité « immédiate ou intrinsèque », trois tests sont principalement appliqués aux déchets ménagers : le « GasBilding » (GB_n), le GS_n et le Potentiel Bio Méthanogène (PBM).

a. GB_n

Il s'agit du second test de référence du décret allemand sur le stockage des déchets prétraités, le premier étant le test d'activité respiratoire (AT_n) en aérobiose (Morais, 2006). Le GB_n est également appelé « test de fermentation » car il a été développé sur les bases d'un test normalisé (DIN 38414) du même nom (ou encore nommé GP_n (Heerenklage & Stegmann, 2001)). Le déchet est incubé à 35°C en présence d'un inoculum (boues de digesteur anaérobie) et d'eau du robinet. Les proportions utilisées sont 50 g de déchet humide, 50 ml de boue et 250 ml d'eau. Un « blanc », où l'inoculum et l'eau sont incubés seuls, est également mis en œuvre afin de déterminer la production de gaz due à l'inoculum (Heerenklage & Stegmann, 2005).

Une phase de latence plus ou moins longue selon la nature du déchet testé peut être observée. Le temps d'incubation total est égal à la durée de cette phase + n jours. La réglementation allemande recommande un GB_{21} soit n = 21 jours (Morais, 2006) dans le cadre de l'analyse de déchets prétraités destinés à l'enfouissement.

b. GS_n

Ce test, également nommé « test d'incubation », diffère du précédent principalement de part la quantité totale de déchet testé (de 800 à 1500 g), la teneur en eau fixée à la capacité de rétention du matériau et l'absence d'inoculation (Heerenklage & Stegmann, 2005). Placé dans un flacon en verre à 40°C, l'échantillon peut être ré-humidifié en cours d'incubation. Le volume de biogaz généré est quantifié de manière volumétrique à l'aide d'un eudiomètre. Selon Binner & Zach (1998), ses avantages vis à vis du test GB_n sont une meilleure précision et reproductibilité des réponses de part la robustesse du dispositif ainsi que les quantités importantes de matériau testé et, par conséquent, de biogaz généré. La durée du test est variable, de 21 jours dans les travaux de Heerenklage & Stegmann (2005) à 90 et plus dans ceux de Binner & Zach (1998).

c. PBM

Le test PBM (BMP « Biochemical Methane Potential » parfois nommés ABP « Anaerobic Biogas Potential » car le suivi est réalisé sur la production de biogaz total (Gunaseelan, 1997)) est un test couramment mis en œuvre afin de déterminer la biodégradabilité anaérobie de matériaux ou de déchets organiques solides et également de déchets ménagers ou de fractions de DMA. Le matériau à tester, ainsi qu'une certaine quantité d'inoculum et de minéraux, sont placés dans des flacons hermétiquement clos. Des analyses de la phase gaz (le plus souvent à l'aide d'un chromatographe à phase gaz) permettent d'établir une cinétique de production du méthane. L'incubation est réalisée

jusqu'à l'arrêt de la production de biogaz, afin d'obtenir le potentiel ultime du matériau testé. C'est la principale différence avec le test GB_n qui est réalisé sur une durée limitée de n jours.

Dans le but de mesurer un potentiel ultime optimal, le matériau étudié doit être incubé dans des conditions d'anaérobiose optimisées où les principaux facteurs affectant la méthanogenèse décrits auparavant § III.5 doivent être contrôlés afin d'éviter l'occurrence de phénomènes inhibiteurs (Angelidaki & Sanders, 2004) :

- humidité : le système est noyé ;
- température : les tests doivent être réalisés à température constante dans une plage soit mésophile soit thermophile ;
- oxygène : les conditions anaérobies sont assurées au départ en chassant l'oxygène de la phase gazeuse le plus souvent à l'aide d'un flux d'azote ou d'un mélange CO₂/N₂. L'ajout de sulfure de sodium à la solution minérale est également parfois utilisé afin d'assurer des conditions réductrices ;
- pH : la solution minérale contient la plupart du temps une espèce tampon vis à vis du pH du mélange et le pH doit être mesuré au lancement et à la fin des essais afin de vérifier l'absence d'inhibition. Par ailleurs, l'inoculum a pour but d'assurer une concentration en acétogènes et méthanogènes suffisante pour éviter un déséquilibre et donc une accumulation d'AGV ;
- nutriments : la solution minérale constitue une source d'azote sous forme d'ammonium et assure la présence de certains éléments métalliques essentiels ;
- disponibilité du substrat : afin d'obtenir une bonne surface de contact entre le matériau à dégrader et les micro-organismes et de faciliter l'étape de dépolymérisation / solubilisation, les solides doivent être broyés. L'agitation peut également permettre une meilleure solubilisation de la phase particulaire du déchet et limiter l'impact des transferts de matière ;
- concentration en substrat : celle-ci doit d'une part, être suffisante pour obtenir une quantité de gaz mesurable et significative au regard des « blancs » contenant uniquement de l'inoculum, mais d'autre part, pas trop élevée, afin d'éviter une inhibition par le substrat.

Les conditions de mise en œuvre des tests diffèrent au sein de la littérature et notamment concernant trois paramètres d'importance : la substance à tester, l'inoculum et la solution minérale, en terme de qualité et de quantité.

- Les **échantillons** solides particuliers sont communément broyés à 1 mm (Wang *et al.*, 1994) ou moins (Cho *et al.*, 1995 ; Gartiser *et al.*, 1998) bien que le test puisse être réalisé à une taille supérieure (2 mm selon Gunaseelan (2004) et de 1 à 8 mm selon Owens & Chynoweth *et al.* (1993)). La concentration (exprimée par rapport au volume total final soit $V_{\text{inoculum}} + V_{\text{solution minérale}}$) mise en œuvre dans le test est très variable selon les auteurs : de moins de 1 g de MS.L⁻¹ (Gartiser *et al.*, 1998) à 7 g selon Gunaseelan (2004) ou encore, exprimée en matière volatile, de 2 g MV.L⁻¹ selon Owens & Chynoweth (1993) à 20 selon Hansen *et al.* (2004).
- L'**inoculum** est la plupart du temps une boue de digesteur anaérobie, mésophile (Shelton & Tiedje, 1984 ; Owens & Chynoweth, 1993 ; Gunaseelan, 2004) ou thermophile (Hansen,

2003). Le volume d'inoculum (en % v/v du volume final) employé est également variable : de 10 % (Owens & Chynoweth, 1993 ; Wang *et al.*, 1994) à 80 % selon Hansen *et al.* (2003) à 20 % (Cho *et al.*, 1995 ; Gunaseelan, 2004).

- La **solution minérale** contient de manière générale un tampon phosphate ou carbonate (Gartiser *et al.*, 1998) ou les deux (Owens & Chynoweth, 1993), une source d'azote sous forme de chlorure d'ammonium ainsi que des éléments métalliques en trace. Hansen *et al.* (2003) proposent une procédure sans son utilisation, avec 80 % v/v de boues anaérobies.

Cette variabilité des conditions de réalisation des tests résulte des différents moyens et/ou objectifs spécifiques de leur mise en œuvre et de l'inexistence de protocole normalisé (lié notamment à la difficulté de normaliser un inoculum). L'objectif principal étant de mesurer le potentiel maximal de la MO testée, des conditions optimales et d'absence d'inhibition doivent être assurées. Celles-ci peuvent être vérifiées a posteriori en contrôlant les réponses obtenues (productions sans ruptures dans le cas d'un équilibre), l'homogénéité des réponses sur la base de répliquats, la durée des éventuelles phases de latence, les teneurs en méthane du biogaz produit (proche de 60 à 70 % (v/v) du biogaz total en cas d'équilibre) ou le pH en fin d'incubation (Chynoweth *et al.*, 1993 ; Hansen *et al.*, 2004 ; Jokela *et al.*, 2005). Par ailleurs, cette variabilité des conditions opératoires explique en partie la variabilité des résultats d'un point de vue cinétiques notamment (*cf.* § IV.3.2.b et Tableau 9).

IV.3.2. Domaines d'utilisation et limites des essais

a. Tests GB_n et GS_n

Selon la réglementation allemande, une durée de 21 jours (et une valeur limite maximale de 20 L(biogaz).kgMS⁻¹) a été fixée pour le test GB_n (Binner & Zach, 1998). De part cette courte durée, ce test est typiquement un test de biodégradabilité immédiate. D'après les travaux de Binner & Zach (1998), la production de gaz obtenue au terme de ces 21 jours représente seulement 10 à 60 % de la quantité totale produite en 240 jours à l'aide du test GS_n et ce test permet donc une mesure d'activité mais pas d'un potentiel de biogaz.

Toujours d'après ces auteurs, le test GS_n s'avère intéressant pour les DMA ayant subi un PTMB car il permet de reproduire en majorité les conditions réelles d'enfouissement. La durée nécessaire pour achever une incubation (i.e. obtenir une production cumulée de biogaz stationnaire), peut s'étendre de trois à huit mois (Binner & Zach, 1998). Selon les matériaux testés et du fait de l'absence d'inoculation, des phases de latence, où peu de biogaz est produit, sont observées en début de test. Dans les cas extrêmes, une acidification peut bloquer totalement la dégradation (Heerenklage & Stegmann, 2005). Ainsi, du fait de ces inhibitions, l'utilisation de ce test afin de déterminer la stabilité d'un déchet paraît problématique et différentes durées sont étudiées et proposées, 21 jours par Heerenklage & Stegmann (2005) et 90 selon Binner & Zach (1998). Les travaux et résultats de Adani *et al.* (2004) illustrent bien la problématique : des tests DRI, SRI et GS_{90} ont été mis en œuvre en parallèle, sur des échantillons de déchets ayant subi un prétraitement aérobie plus ou moins « poussé ». Alors que les réponses des tests aérobies SRI et DRI se sont avérées plus ou moins en accord entre

elles et avec les faits (le déchet ayant subi le prétraitement aérobie le moins poussé ont présenté les respirations les plus élevées), les résultats du test GS_{90} ont été totalement contradictoires : l'échantillon ayant subi le prétraitement aérobie le plus poussé a produit en 90 jours le plus de biogaz et inversement. Ces phénomènes d'inhibition sont principalement liés à l'incubation de déchets « frais » qui imposent aux systèmes une charge organique facilement biodégradable trop importante. Notamment du fait de l'absence d'inoculation et de contrôle du pH, la balance acidogénèse / méthanogénèse est déséquilibrée. Le test GS_n est donc particulièrement adapté à l'étude de déchets présentant un haut degré de stabilité (Binner & Zach, 1998 ; Adani *et al.*, 2001) avec un taux de matières dégradables faibles (et une « flore » endogène importante). Adani *et al.* (2001) proposent le modèle illustratif suivant (Figure 7) pour interpréter les productions de biogaz obtenues avec le test d'incubation :

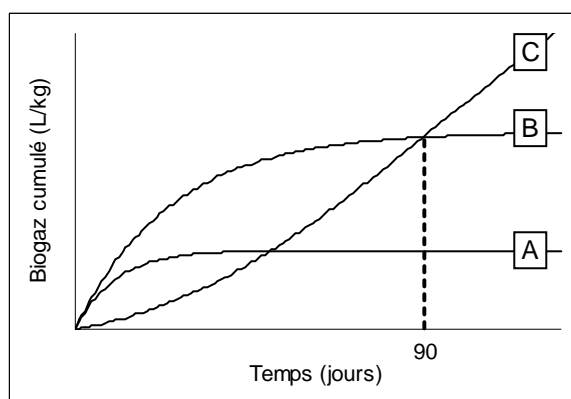


Figure 7 : Modèle proposé pour la production de biogaz lors du test d'incubation d'après (Adani *et al.*, 2001)
(A : échantillon très stable, B : échantillon imparfaitement stabilisé, C : échantillon « frais »)

Cette figure illustre bien que selon la durée du test, les réponses (obtenues en termes de production totale de biogaz par quantité de matériau à « n » jours) peuvent être variable et contradictoires selon la durée du test.

b. Test PBM

L'objectif du test PBM est de déterminer le potentiel méthanogène d'un échantillon de déchets, c'est-à-dire la quantité maximale (ultime) de méthane que sa dégradation anaérobie peut produire dans des conditions d'incubation jugées optimales. Comme nous l'avons présenté, les procédures de mise en œuvre sont variées et il n'existe pas de protocole commun. Cependant, un consensus existe quant au fait que la balance acidogénèse / méthanogénèse doit être assurée. Théoriquement, celle-ci peut l'être si la quantité de matière biodégradable testée n'est pas trop importante au regard de la quantité de bactéries présentes et plus précisément de bactéries méthanogènes présentes. Dans la pratique, l'équilibre du test est assuré avec l'utilisation d'un ratio $MV_{inoculum}/MV_{substrat}$ (ratio I/S) supérieur ou égal à 2 (Chynoweth *et al.*, 1993). Lors d'incubations de paille de blé, Hashimoto (1987) (*in* Gunasselan, 1997) a mis en évidence les points suivants : en deçà d'un ratio I/S de 0.25, le potentiel

ultime atteint est diminué à cause d'une accumulation d'acides et, au delà de ce ratio, le potentiel est constant mais le taux de production de méthane augmente. A partir d'un ratio de 2, potentiel et taux de production restent relativement constants. Cho *et al.* (1995) ont également étudié l'impact du ratio I/S en réalisant des incubations à différentes concentrations de déchet alimentaire (2, 4, 10 et 50 g MV.L⁻¹) pour une même concentration en inoculum (20 % v/v). Leurs résultats illustrent également le phénomène (Figure 8) :

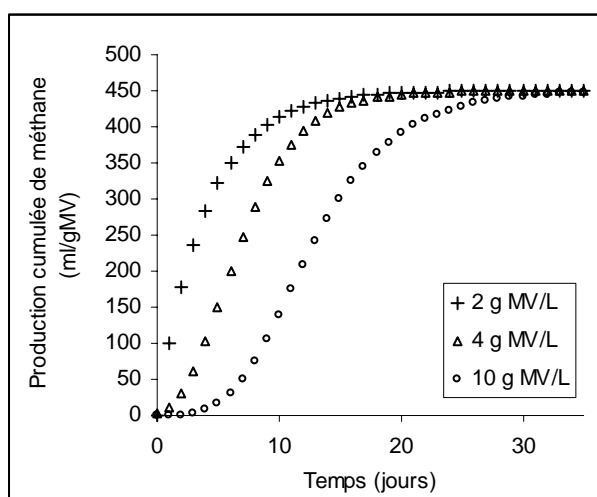


Figure 8 : Production cumulée de méthane sur déchet alimentaire à différentes concentrations initiales pour une même concentration en inoculum (20 % v/v), d'après (Cho *et al.*, 1995)

A la concentration initiale de 50 g MV.L⁻¹, la production de méthane a été nulle du fait l'accumulation d'acides trop importante (pH < 4 dès les premiers jours du test). A 10 g MV.L⁻¹, le pH s'est abaissé également jusqu'à environ 6 les premiers jours mais s'est rapidement rétabli entre 7 et 8 (Cho *et al.*, 1995).

Ainsi, comme l'illustre la figure 6, la réponse expérimentale de la production de méthane s'avère quasiment sans phase de latence ni « point d'inflexion » dans des conditions optimales d'équilibre du test. Dans ces conditions, sur matière particulaire, la phase cinétiquement limitante est reconnue comme étant l'hydrolyse (Pavlostathis & Giraldo-Gomez, 1991 ; Vavilin *et al.* 1996 ; Mata-Alvarez *et al.*, 2000). Aussi des régressions exponentielles de premier ordre (*cf.* V.2.1) sur la production cumulée de méthane permettent de résumer les dégradations à l'aide de deux paramètres : k, une constante de vitesse inversement proportionnelle à un temps et P, le potentiel de méthane le plus souvent exprimé en ml CH₄.g (MV)⁻¹. Le Tableau 9 répertorie des valeurs déterminées expérimentalement par différents auteurs.

Tableau 9 : Potentiels méthanogènes et constantes cinétiques de premier ordre de matériaux organiques divers et fractions de DMA de la littérature (écart-types expérimentaux entre répliquats entre parenthèses, toutes données obtenues à 35°C).

Déchets	% MV (/ MS)	P CH ₄ (ml.gMV ⁻¹)	k (l.j ⁻¹)	Références
Emballages	85	165 (112)	0,058 (0,01)	Jokela <i>et al.</i> , 2005
Carton	77	217 (38)	0,046 (0,009)	
Textiles	92	228 (118)	0,021 (0,001)	
Journaux	68	58 (10)	0,056 (0,008)	
Couches-culottes	78	204 (18)	0,025 (0,003)	
DM	69	147 (4)	0,031 (0,001)	
DM inf. < 100 mm	82	182 (38)	0,031 (0,003)	
DM sup. > 100 mm	69	219 (10)	0,026 (0,002)	
Papier de bureau	74	340 (24)	0,036 (0,006)	
Putrescibles	78	527 (54)	0,107 (0,04)	
Cellulose Avicell	99	390-419	0,039-0.18	Gunaseelan, 2003
Peaux de bananes	87 - 94	243-322*	0,071-0.122	
Mangues	89 - 98	373-523*	0,028-0.050	
Peaux de citrons	94	455 (18)	0,064 (0.004)	
Graines de citron	95	732 (7)	0,062 (0.001)	
Tomates (pyriforme)	93	211 (12)	0,070 (0.009)	
Tomates (commune)	98	384 (12)	0,094 (0.007)	
Cellulose	-	356-375	0,090-0.145	Owens & Chynoweth, 1993
Herbe	88	209 (5)	0,084 (0.005)	
Feuilles	95	123 (5)	0,084 (0.009)	
Branches	94	134 (6)	0,035 (0.004)	
Mélange	92	143 (4)	0,067 (0.005)	
Papier bureau	93	369 (14)	0,136 (0.017)	
Carton ondulé	98	278 (12)	0,058 (0.006)	
Journaux (sans encre)	98	84 (3)	0,084 (0.003)	
Journaux	98	100 (3)	0,069 (0.004)	
Magazine	78	203 (8)	0,116 (0.012)	
Cellophane	99	356 (20)	0,119 (0.017)	
Brick de lait	99	318 (14)	0,087 (0.014)	
Papier glacé	99	341 (22)	0,083 (0.012)	

* La fourchette de donnée correspond à différentes variétés de fruits, la variabilité entre triplicats est inférieure à 20 ml.

Ce tableau montre que les potentiels sont très variables du fait des différences de biodégradabilité des biopolymères, même lorsque ces potentiels sont exprimés en termes de MV sur des échantillons essentiellement organiques et « naturels » (en tout cas sans polymères de synthèse type plastique qui contribuent à la MV mais pas au potentiel méthanogène). Il est également intéressant de remarquer que la constante cinétique « k » est variable pour des matériaux similaires, du fait des légères différences entre natures des matériaux et entre conditions de mises en œuvre lors des tests.

Le test PBM permet donc de s'affranchir au mieux des principaux facteurs d'influence de la dégradation anaérobie autres que ceux liés aux caractéristiques du matériau testé. D'autres tests ont pour objectif l'analyse de la biodégradabilité dans des conditions particulières, de simulation.

IV.4. Tests dits de « simulation »

Selon les objectifs, ces tests peuvent être réalisés en colonnes, réacteurs, casiers ou sur site, dans des conditions aérobies ou anaérobies et impliquer le suivi de la qualité et de la quantité des gaz, des lixiviats et de la MO résiduelle.

Mais bien souvent, ces tests ne permettent pas d'identifier clairement les facteurs prépondérants ayant influencé les effets observés. Comme le reconnaissent El-Fadel *et al.* (1996), dans de nombreuses expérimentations, les effets observés ont été le résultat de l'influence de plusieurs facteurs simultanés voire interdépendants, ce qui a rendu toutes interprétations d'un facteur en particulier très délicates. Aussi, il apparaît nécessaire d'étudier chaque variable susceptible d'influencer la ou les réponses de manière individuelle en contrôlant la majorité des autres facteurs potentiels (le contrôle du pH dans l'étude de l'influence de certains paramètres tels que la concentration en AGV, de la teneur en eau ou de certaine pratique telle que la recirculation des lixiviats par exemple). Ainsi, les essais de simulation visant à démontrer l'impact de la recirculation des lixiviats, par exemple, ont des conclusions diverses : dans certaines expériences, la production de biogaz et la stabilisation du déchet ont été accélérées tandis que dans d'autres, les résultats ont été totalement contradictoires à cause d'inhibitions de la méthanogenèse par acidification. La variabilité des taux de production de méthane obtenus lors d'expérience de simulation d'enfouissement témoigne également de ces phénomènes. Une revue de nombreux travaux mettant en œuvre de tels tests de simulation a été effectuée par Gachet (2004) et met en exergue ces contradictions et les limites d'application de ces tests.

L'utilisation de ces tests semble être plus pertinente dans un objectif de validation (de l'efficacité de nouveaux modes de gestion, de la représentativité de modèles prédictifs...). Pour assurer la fiabilité de cette validation, il est nécessaire au préalable d'investiguer les phénomènes et leurs mécanismes.

Pour ce faire, des tests de type PBM légèrement modifiés peuvent permettre d'étudier ces facteurs un à un, pour faciliter et avaliser les interprétations. De nombreuses études ont ainsi traité le cas de la taille des particules, de la température, des concentrations initiales en bactéries, de l'agitation, des inhibitions et de la teneur en eau (dans certaines conditions)... Les données mentionnées § III.5.3 font souvent référence à des études de ce type.

V. Modélisation de la production de biogaz par biodégradation anaérobie de la matière organique

Les modèles de production de biogaz par décomposition anaérobie de matières organiques sont nombreux. Mata Alvarez (2003) distingue les différents types de modèles développés dans ce domaine selon :

- La prise en compte de cinétiques : les modèles **dynamiques** décrivent les phénomènes temporellement tandis que d'autres sont indépendants du temps (« **steady-state models** »).
- leur structure, avec :
 - les modèles de type « **boîte noire** » qui visent à établir des relations empiriques entre entrées et sorties grâce à des jeux de valeurs « vraies », mesurées,
 - les modèles **mécanistes**, basés sur des lois de comportement bio-physico-chimiques,
 - les modèles de type « **boîte grise** » qui sont un mélange des deux précédents.
- les données qu'ils exploitent : les modèles **stochastiques**, où données d'entrée et résultats sont sous forme de distributions probabilistes, s'opposent aux modèles **déterministes** qui utilisent des valeurs discrètes.
- l'expression mathématique des équations : les modèles **qualitatifs**, pour lesquels les équations sont sous forme qualitative (logique floue) se distinguent des modèles **fonctionnels** qui utilisent des expressions déterministes.

Ce chapitre se restreint à la présentation de modèles déterministes exprimés par des fonctions mathématiques, indépendants du temps ou dynamiques et la plupart du temps de type « boîte grise ».

La première partie de ce chapitre traite des modèles « steady-state », indépendants du temps. Ceux-ci visent à estimer de manière théorique la production de biogaz à partir de la masse de matière organique supposée biodégradable et d'un potentiel de génération de biogaz (ou de méthane). Ce calcul peut être réalisé à partir de différentes caractérisations matières et selon la prise en compte de corrections diverses.

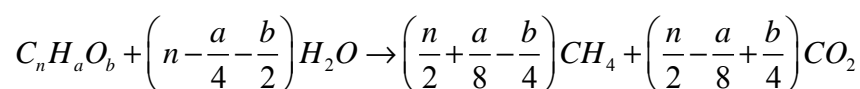
V.1. Evaluation du potentiel méthanogène selon les caractéristiques chimiques et biochimiques

V.1.1. Méthode générale : approche stoechiométrique

La quantité de biogaz formée par dégradation anaérobie de matière organique peut être estimée de manière très simple à partir du contenu en carbone organique de cette matière et en supposant une minéralisation totale du carbone (soit 1 mole de gaz formée à partir de 1 mole de carbone organique minéralisé). Ainsi, chaque gramme de carbone organique minéralisé doit conduire à 22,4 / 12 litres de biogaz ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) exprimé dans les CNTP (0°C et 1 atm).

Remarque : cette relation est parfois utilisée avec le contenu en carbone total (Ehrig, 1991 ; Muntoni *et al.*, 1995). Cela ne paraît pas aberrant au vu du faible contenu d'un DMA en carbone inorganique et de la participation éventuelle de ce carbone au processus biologique et au biogaz formé.

Toujours en supposant une minéralisation totale de la matière organique, les potentiels en méthane et dioxyde de carbone peuvent être déterminés à partir du contenu en carbone, hydrogène et oxygène de la matière grâce à l'équation de Buswell (Shelton & Tiedje, 1984, Wang *et al.*, 1997, Angelidaki, 2002) d'ores et déjà introduite (§ III.4.2) :

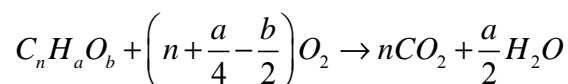


A l'aide de cette relation, il est possible d'exprimer le potentiel de biogaz, de méthane et de dioxyde de carbone théorique de la MO, en litre de biogaz (exprimé dans les CNTP) par gramme de MO, selon :

$$P_{\text{Biogaz}} = \frac{22,4 \cdot n}{12n + a + 16b} ; P_{\text{CH}_4} = \frac{22,4 \cdot \left(\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4}\right)}{12n + a + 16b} ; P_{\text{CO}_2} = \frac{22,4 \cdot \left(\frac{n}{2} - \frac{a}{8} + \frac{b}{4}\right)}{12n + a + 16b},$$

Ces expressions permettent ainsi de représenter que le rapport quantitatif CH_4/CO_2 est variable selon les proportions de C, H et O constituant la matière (plus d'hydrogène menant à la formation de plus de méthane (*cf.* Tableau 10)).

D'autre part, considérant toujours une MO de formule brute $\text{C}_n\text{H}_a\text{O}_b$, il est possible d'exprimer une DCO théorique, c'est-à-dire la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder totalement la MO. Cette réaction d'oxydation peut être généralisée selon l'équation suivante (Angelidaki & Sanders, 2004) :



$$\text{La DCO peut donc s'écrire : } \frac{32 \cdot \left(n + \frac{a}{4} - \frac{b}{2}\right)}{12n + a + 16b} \text{ g(DCO).g(MO)}^{-1}.$$

Exprimée en termes de gDCO, le potentiel en CH₄ de la matière organique est de 350 mL.g(DCO)⁻¹ quelle que soit la MO considérée (cf. Tableau 10). Cela explique l'intérêt porté à cette méthode de quantification de la MO.

Tableau 10 : Potentiels en CH₄ (en mL.gMV⁻¹ et en mL.gDCO⁻¹) de différentes molécules organiques selon l'équation de Buswell (Angelidaki & Sanders, 2004)

Substrat	Formule brute	DCO/MV	Pot _{CH4}	Pot _{CH4}	CH ₄
type		gDCO.gMV ⁻¹	mL.gMV ⁻¹	mL.gDCO ⁻¹	%
Cellulose	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	1,19	415	350	50
Protéine	C ₅ H ₇ NO ₂	1,42	496	350	50
Lipide	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	2,90	1014	350	70
Glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆	1,07	373	350	50
Propionate	C ₃ H ₆ O ₂	1,51	530	350	58
Acétate	C ₂ H ₄ O ₂	1,07	373	350	50

A l'aide de ces considérations, il est possible d'établir un potentiel théorique à partir de l'ensemble des caractéristiques chimiques présentées § II.2.

A partir d'une **caractérisation par catégories de déchets** telle que papier, carton, déchets verts etc., les données de la littérature concernant une composition élémentaire classique peuvent être utilisées. Les potentiels suivants ont été calculés à titre d'exemple à partir des compositions élémentaires typiques des principales catégories organiques de déchets ménagers telles que mentionnées par Tchobanoglous *et al.* (1993) :

Tableau 11 : Potentiels théoriques de différentes fractions de déchets en volume de gaz exprimé dans les CNTP en mL.g⁻¹ ou L.kg⁻¹ ou m³.t⁻¹ (calculé à partir des données de composition élémentaire mentionnées par Tchobanoglous *et al.*, 1993)

Type de déchet	P CH4	P CO2	P biogaz	
Aliments	Graisses	958	414	1372
	D. alimentaires	539	435	974
	D. de fruits	518	443	961
	D. de viande	782	405	1187
Papiers	Carton	437	419	857
	Magazines	408	395	803
	Journaux	487	446	933
	Papiers divers	441	425	866
	Carton ciré	718	403	1121
Textiles	Tissus	516	433	949
	Cuir	934	473	1407
D. verts	D. de jardin	516	438	954
	Bois vert	505	442	947
	Bois dur	488	448	936
	Mélange	489	452	941

A partir d'un fractionnement de la matière tel que celui de **Van Soest**, il est possible de ne pas prendre en compte les matériaux réfractaires (lignine et plastiques) dans les calculs et donc de déterminer un potentiel à partir du contenu en solubles (assimilés à du glucose par exemple), hémicelluloses et celluloses.

Certains travaux ont ainsi tenté d'établir des corrélations entre caractérisations biochimiques et potentiels de méthane sur différents « substrats » sans toutefois y parvenir vraiment (Barlaz *et al.*, 1997, Gunaseelan, 1997). Ces deux auteurs ont essayé différents paramètres reconnus comme reflétant la stabilité d'un déchet tel que les rapports cellulose/lignine ou (cellulose+hémicellulose)/lignine sans obtenir de résultats concluants. Selon Barlaz *et al.* (1997), la concentration en lignine n'expliquerait pas les différences et ce serait plutôt sa structure et sa complexation avec la cellulose qui influencerait, ce dont ne rendent pas compte les méthodes analytiques des différents biopolymères. La lignine présente dans l'herbe, par exemple, semblerait plus apte à la dégradation que celles de branches.

V.1.2. Limites de l'approche stoechiométrique

Selon Angelidaki & Sanders (2004), le potentiel théorique calculé à l'aide de la composition élémentaire est toujours supérieur au potentiel réel, pour plusieurs raisons :

- le CO₂ est très soluble et une fraction produite reste « piégée » en solution ;
- la lignine n'est pas dégradée en anaérobiose (ou très partiellement) et peut rendre inaccessible une part de la MO dégradable ;
- une fraction du substrat est utilisée par la biomasse pour réaliser la synthèse bactérienne, typiquement de 5 à 10 % pour les substrats solides ;
- l'absence de certains minéraux peut limiter la biodégradation.

Il est donc possible de corriger les potentiels méthanogènes théoriques pour traduire l'influence de ces limitations (tout du moins les trois premières).

a. Solubilité du dioxyde de carbone

Pour prendre en compte la solubilité du CO₂, Angelidaki & Sanders (2004) préconisent l'utilisation de données expérimentales de la littérature pour une meilleure estimation du potentiel de biogaz réel. Shelton (1984) propose de corriger les volumes de CH₄ et de CO₂ obtenus avec l'équation de Buswell afin de tenir compte de la solubilité des deux gaz selon :

$$V_{CH_4\text{corrigé}} = 0,95 \cdot V_{CH_4\text{théorique}} \quad \text{et} \quad V_{CO_2\text{corrigé}} = 0,35 \cdot V_{CO_2\text{théorique}}$$

Ces facteurs ont été déterminés de manière empirique à 35°C lors de tests PBM et doivent donc être employés avec précaution, pour des conditions similaires notamment.

On a donc selon Shelton & Tiedje (1984) :

$$P_{\text{Biogaz}} = P_{\text{CH}_4} + P_{\text{CO}_2} = \frac{22,4}{12n + a + 16b} \cdot \left(0,95 \cdot \left(\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4} \right) + 0,35 \cdot \left(\frac{n}{2} - \frac{a}{8} + \frac{b}{4} \right) \right) \text{L.g (MO)}^{-1}$$

Cependant, le CO₂ participe aux équilibres acido-basiques et sa teneur dans le biogaz est également fonction du pH (cf. § III.5.3.b).

b. Teneur en lignine

Le contenu en lignine d'un déchet peut être utilisé afin d'estimer sa biodégradabilité (ou sa Fraction Biodégradable, FB) selon la relation suivante (Chandler *et al.*, 1980 in Tchobanoglous *et al.*, 1993) :

$FB = 0.83 - 0.028 \times L$ où L = contenu en lignine en % de la matière volatile et FB exprimée en % MV également.

Tchobanoglous *et al.*, 1993 proposent ainsi les valeurs suivantes pour la biodégradabilité de matières organiques composant les DM :

Tableau 12 : Fraction biodégradable (FB) de la matière volatile d'un matériau en fonction de son contenu en lignine (L) (Tchobanoglous *et al.*, 1993)

Matériau	MV (% MS)	L (% MV)	FB (%MV)
Déchets alimentaires	71	0.4	0.82
journaux	94	21.9	0.22
Papier	96	0.4	0.82
de bureau	94	12.9	0.47
carton	50-90	4.1	0.72
Déchets verts			

On remarque ainsi par exemple que, malgré un % MV quasi-identique, les différents types de papiers peuvent présenter un contenu en matière biodégradable variant de 20 à plus de 80 % de leur masse.

Toutefois, cette relation linéaire simple semble fournir des résultats raisonnables pour des matériaux avec un contenu relativement faible en lignine uniquement. En présence de matériau très ligneux, Van Soest (1996) in (Richard, 1996) a proposé, à partir de données concernant la digestibilité de matériaux ligno-cellulosiques dans le rumen, la relation suivante afin de calculer la fraction digérable des « Neutral Detergent Fiber » (NDF) correspondant à la somme des celluloses, hémicelluloses et lignine (Richard, 1996) :

$FB_{\%NDF} = 100 - 5.41 \cdot (L_{\%NDF})^{0.76}$ où $L_{\%NDF}$ = contenu en lignine en % massique des NDF et $FB_{\%NDF}$ = Fraction Biodégradable exprimée en % NDF également.

Richard (1996) propose à partir de cette formule de calculer le contenu total en carbone biodégradable selon la relation :

$$C_{\text{biodegradable}} = C_{\text{total}} \cdot \left(\frac{NDF_{\%MS}}{100} \cdot \frac{FB_{\%NDF}}{100} \right) + C_{\text{total}} \cdot \left(1 - \frac{NDF_{\%MS}}{100} \right)$$

Le premier terme correspondant à la fraction biodégradable des NDF exprimée par rapport à la MS totale et le second, au complémentaire des NDF par rapport à la MS (i.e. à la fraction soluble).

Autrement dit, appliqué à la MS, on obtient :

$$\%MS_{\text{biodégradable}} = \frac{NDF_{\%MS}}{100} \cdot FB_{\%NDF} + 100 - NDF_{\%MS}$$

Si on applique ces deux relations aux catégories de DMA pour lesquelles un fractionnement biochimique est disponible (cf. § II.2.3), on obtient (cf. Tableau 13) :

Tableau 13 : Fraction biodégradable de la matière sèche d'un matériau en fonction de son contenu en cellulose, hémicellulose et lignine (données exprimées en % des MS)

Matériau	MV	CELL	HEM	LIGN	Référence	FB 1*	FB 2*
Herbe	85	26,5	10,2	28,4		-9	38
Feuilles	90	15,3	10,5	43,8		-48	12
Branches	97	35,4	18,4	32,6		-11	26
D. alimentaire	92	50,8	6,7	9,9	Barlaz, 1996	49	72
Papier bureau	99	87,4	8,4	2,3		76	90
Papier ciré	74	42,3	9,4	15		19	62
Journaux	98	48,5	9	23,9		14	43
Carton	92	57,3	9,9	20,8		18	47
Journaux	98	48,3	18,1	22,1	Wu <i>et al.</i> , 2001	19	45
Papier de	88	64,7	13	0,93		70	95
Déchets verts	80	27,7	16	26		-6	41
Herbe	82	39,7	16,9	17,6	Komilis & Ham, 2003	19	55
Feuilles	63	9,5	3,2	33,9		-43	34
Branches	82	14,7	12,9	42,9		-52	13
Papier bureau	87	68,1	6,7	6,5		54	79
Déchets alimentaires	94	55,4	7,2	11,4		46	68
	89	40,9	6,1	7,4		53	79
	87	32,2	11	15		30	63
	60	25,6	6,6	7,2	Barlaz, 2006	30	81
	79	51,2	11,9	15,2		23	60
DMA	75	28,8	9	23,1		-2	48
	71	48,2	10,6	14,5		18	62
	86	54,3	10,8	12,1		38	66

FB : Fraction Biodégradable

FB 1 : selon Chandler *et al.*, 1980 in Tchobanoglous *et al.*, 1993

FB 2 : selon Van Soest (1996) in (Richard, 1996)

La fraction biodégradable déterminée à l'aide de la relation de Chandler est effectivement surestimée par rapport à celle obtenue avec la relation proposée par Richard, au point que certains matériaux présentent une fraction biodégradable négative (les matériaux à forte teneur en lignine). Il est toutefois

également possible d'obtenir de tels résultats avec la relation proposée par Richard. Ces relations possèdent donc un domaine de validité restreint.

c. Synthèse bactérienne

Enfin, une part de la matière est utilisée à des fins de synthèse bactérienne. A leur mort, les micro-organismes constituent cependant à leur tour un substrat et près de 80 % de leur masse est biodégradable selon Aguilar (2000). Les limitations ne sont donc *a priori* pas importantes et d'ailleurs le potentiel théorique de la cellulose est atteint expérimentalement lors de certains travaux (Gunaseelan, 2003). Ces résultats sont toutefois obtenus pour des dégradations en conditions optimales. Selon Angelidaki & Sanders (2004), une fraction de 5 à 10 % du substrat est *in fine* utilisée par la biomasse pour synthèse bactérienne. Les cellules mortes sont en effet en partie converties en humine microbienne qui contribue à la formation de l'humus et qui n'est donc pas facilement minéralisée. Dans des conditions moins favorables ou de croissance importante, l'impact peut être important. Ainsi, à titre d'exemple, Michaud *et al.* (2005) ont démontré que le taux d'utilisation du substrat des bactéries méthanogènes pouvait ne pas être constant. Lors de la phase de démarrage d'un réacteur à biofilm méthanogène, la matière est dégradée mais très peu de méthane est produit car une part importante de celle-ci est allouée à la synthèse du biofilm. Une fois la phase de développement achevée, les rendements en méthane augmentent pour prendre une valeur proche de la valeur théorique. Ainsi, il apparaît délicat de corriger les potentiels théoriques en vue d'intégrer cet aspect.

Afin de décrire l'évolution temporelle de la dégradation, de nombreux modèles dynamiques ont été proposés. La plupart de ceux décrits dans la littérature sont de type boîte noire ou boîte grise, et utilisent la plupart du temps des valeurs discrètes ainsi que des expressions déterministes (un modèle stochastique appliqué à la décharge est proposé par Zacharof & Butler, 1999, 2003). Ces modèles diffèrent selon les objectifs, le système auquel ils s'appliquent et, par là même, suivant les paramètres et phénomènes pris en compte et/ou négligés. Les plus simples peuvent être désignés de type chimique car sont basés sur les principes de la cinétique chimique et notamment une loi de premier ordre.

V.2. Modèles cinétiques du premier ordre

V.2.1. Aspects fondamentaux de la cinétique chimique

La loi de vitesse d'une réaction vise à décrire la variation de concentration (dans un milieu homogène à volume constant) d'un ou plusieurs réactifs (ou produits) au cours du temps. Dans certains cas, elle

peut se mettre sous une forme simple du type : $v = \frac{dC}{dt} = -k \prod_i (C_i^{n_i})$

avec : - v , la vitesse de la réaction $[M] [L]^{-3} [T]^{-1}$,

- C_i , la concentration du réactif i $[M] [L]^{-3}$,

- k, la constante de vitesse de la réaction (dont l'unité dépend de l'ordre de la réaction),
- n_i , l'ordre partiel de la réaction par rapport à i (sans dimension). La somme des n_i constitue l'ordre global de la réaction.

Concernant notre problématique, la cinétique d'ordre 1 est de manière générale la loi la plus utilisée et la loi de vitesse, avec un seul réactif limitant, est de la forme :

$$v = \frac{dC}{dt} = -kC \text{ soit } C(t) = C_0 e^{-kt} \text{ avec } k \text{ en } [T]^{-1}$$

Remarque : $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ avec $t_{1/2}$, le temps de demi-réaction tel que $C(t_{1/2}) = \frac{C_0}{2}$. La constante de vitesse de la réaction rend donc indirectement compte du temps au bout duquel la moitié des réactifs auront été consommés. Avec un ordre 1, on simule une décroissance exponentielle de la concentration.

V.2.2. Modélisation à partir des concepts de cinétique chimique

Appliqué à notre problématique, ce type de relation permet donc de décrire globalement la quantité (la concentration, à volume constant) de matière organique (de réactif) transformée au cours du temps. En considérant que celle-ci est proportionnelle à la quantité de méthane (ou de biogaz) produit selon la réaction générale : (matières organiques) \rightarrow (méthane) ou (biogaz), le volume de biogaz généré peut

être décrit par la relation de proportionnalité suivante : $\frac{dV}{dt} = -P_{CH_4} \frac{dM}{dt}$

avec - V, le volume de méthane généré (ou de biogaz si le potentiel est exprimé en terme de production de biogaz),

- M, la masse de matière à l'instant t,

- P_{CH_4} , le potentiel méthanogène (ou P_{biogaz} potentiel de biogaz), $[L]^3 [M]^{-1}$ considéré constant pour la matière en cours de dégradation.

En considérant que la masse (M) se dégrade selon une loi cinétique de premier ordre de constante k, par intégration de la relation de proportionnalité précédente entre $t(0) = 0$ et t, avec $V(0) = 0$ et en

supposant un volume constant, on obtient : $\frac{dV}{dt} = P_{CH_4} \cdot M_0 \cdot k \cdot e^{-kt}$

où V(t) est le volume cumulé de méthane (resp. de biogaz) produit à l'instant t, et M_0 la masse initiale de matière organique dont le potentiel méthanogène (resp. potentiel biogaz) est P_{CH_4} (resp. P biogaz).

Cette relation décrit une production de biogaz de type exponentielle ayant pour limite le volume de biogaz $V(\infty)$ généré par la dégradation totale d'une masse M_0 de matière organique, soit $V(\infty) = P_{CH_4} M_0$. Elle est appliquée pour analyser des productions de biogaz exponentielles observées à la fois en sites d'enfouissement (cf. paragraphe suivant) et lors de test type PBM (cf. tableau avec k d'ores et

déjà présenté). Par ailleurs, elle permet de résumer de manière simple les productions de biogaz en terme cinétique et stoechiométrique.

V.2.3. Exemples d'application aux centres d'enfouissement

L'« Environmental Protection Agency » (US-EPA) utilise la relation :

$$\frac{dV}{dt_i} = \sum_{i=1}^n 2kP_{CH_4} M_i e^{-kt_i}$$

avec i représentant l'année considérée (remarque V représente ici le volume de biogaz d'où l'utilisation d'un facteur 2 avec le P_{CH_4}). Plusieurs valeurs ont été suggérées : $k = 0.04 - 0.05 \text{ an}^{-1}$; $P_{CH_4} = 100 - 170 \text{ m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$ pour les centres d'enfouissement conventionnels et $k = 0.02 \text{ an}^{-1}$ et même potentiel pour les sites en zone aride (Faour *et al.*, 2007). Faour *et al.* (2007) ont appliqué ce modèle aux productions de biogaz mesurées sur sites gérés en bioréacteurs (« wet landfills ») et proposent de nouvelles valeurs applicables à de tels sites : $k = 0.3 \text{ an}^{-1}$; $P_{CH_4} = 100 \text{ m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$.

Une phase de latence, observée entre la mise en place des déchets et le début de la production (Augenstein & Pacey, 1991 ; Faour *et al.*, 2007), peut être ajoutée selon :

$$\frac{dV}{dt} = M_0 \cdot P_{CH_4} \cdot k \left(e^{-k(t-\lambda)} \right) \text{ et } V(t) = 0 \text{ pour } t < \lambda$$

Afin d'affiner la formulation du modèle et de décrire plus fidèlement la production de biogaz, (n) fractions (i) de matière organique avec des constantes de vitesse, des potentiels méthanogènes et des quantités initiales propres peuvent être considérées. Ces approches sont parfois nommées « multi phases » (Augenstein & Pacey, 1991 ; Lifshits & Galueva, 1997) :

$$\frac{dV}{dt} = \sum_i (P_{CH_4,i} \cdot M_{0,i} \cdot k_i \cdot e^{-k_i t})$$

Lifshits & Galueva (1997) ont ainsi déterminé les constantes de vitesse sur douze sites d'enfouissement différents (6 en Russie et 6 en Italie) en considérant le déchet composé de deux fractions, une rapidement biodégradable et l'autre lentement. Après calibration, ils ont obtenus k_1 (facilement dégradable) compris entre 0,25 et 0,35 an^{-1} et $k_2 = 0,069 \text{ an}^{-1}$. Selon eux, ces valeurs étant très proches quels que soient les sites considérés, elles devraient pouvoir être utilisées de manière générale. Le potentiel en méthane est calculé selon $P_{CH_4} = 1.867 \times C_{\text{org}} \times 0.5$ où 1,867 est le potentiel en biogaz en considérant une minéralisation totale du carbone organique (C_{org}).

De nombreuses classifications visant à différencier des fractions ayant une « bonne, moyenne ou faible » biodégradabilité (ou, plus précisément, rapide, moyenne ou lente) ont été proposées dans la littérature à partir de mesures de productions de biogaz en condition d'enfouissement. Les déchets alimentaires et le bois (la biomasse ligno-cellulosique plus généralement) sont alors la plupart du temps associés à une biodégradabilité rapide et lente respectivement tandis que les papiers, par

exemple, sont assignés à l'une des trois classes selon les auteurs (Ehrig, 1991). Le tableau 11 rapporte les valeurs de « k » de la littérature selon trois sources (en y associant le temps de demi vie) et souligne la variabilité des données de la littérature :

Tableau 14 : Domaines de valeurs de constantes cinétiques de dégradation des DMA en conditions d'enfouissement citées dans la littérature

Déchets biodégradables	k (an ⁻¹)	T _{1/2} (an)	Références
Rapidement	0,14 - 1,39	5 - 0,5	Aguilar-Juarez, 2000
Moyennement	0,02 - 0,2	35 - 3,5	
Lentement	0,02 - 0,05	35 - 14	
Rapidement	0,231 - 0,347	3 - 2	Delineau & Budka, 2000
Moyennement	0,069 - 0,099	10 - 7	
Lentement	0,023 - 0,046	30 - 15	
Rapidement	0,139 - 0,693	5 - 1	Ehrig, 1991
Moyennement	0,028 - 0,139	25 - 5	
Lentement	0,007 - 0,035	99 - 20	

Enfin, la « Solid Waste Association of North America » (SWANA) a proposé une forme proche des modèles d'ordre 1 ci-dessus en intégrant une phase de latence, puis une croissance exponentielle de la production suivie d'une décroissance exponentielle plus lente selon :

$$\frac{dV}{dt} = P_{CH_4} M_0 (k_d + k_c) k_c (1 - e^{-k_c(t-t_i)}) (k_d e^{-k_d(t-t_i)})$$

avec : t_i : temps de latence ; k_d : constante de décroissance ; k_c : constante de croissance

A partir de données relevées sur des sites d'enfouissement aux Etats-Unis, les paramètres suivants ont été déterminés : α = 161 m³.t⁻¹; t_i = 1,5 an ; k_d = 0,03 an⁻¹; k_c = 1 an⁻¹. (Swana, 1996 *in* Delineau & Budka, 2000).

V.2.4. Bilan

Malgré leurs différentes formulations et leurs particularités, tous les modèles de premier ordre considèrent que le volume de biogaz produit au total sera P_{CH₄} × M₀ au bout d'un temps t_x fonction des valeurs des constantes cinétiques utilisées. Paramétrés sur des données observées sur site, ils permettent de réaliser des estimations utiles soit en terme de gestion tel que le dimensionnement des systèmes de récupération du biogaz soit pour réaliser des inventaires d'émissions de gaz à effet de serre à grande échelle par exemple (Faour *et al.*, 2007). Cependant, la variabilité des constantes cinétiques souligne la difficulté de transposer les valeurs d'un site à un autre.

En parallèle, d'autres types de modèles se développent, basés sur une approche mécaniste ou du moins « à base physique », dans le sens où ils tentent de décrire certains des principaux phénomènes affectant

les propriétés du milieu. Afin de prendre en compte un paramètre primordial, les bactéries, dont l'activité est à l'origine de la production de gaz, et d'intégrer certains facteurs d'influence de la méthanogenèse, certains aspects fondamentaux de la cinétique bactérienne ont été intégrés aux modèles. Ces outils ont été développés dans un premier temps pour modéliser le comportement de digesteurs anaérobies et sont maintenant étudiés pour des applications aux centres d'enfouissement. Les aspects fondamentaux de la cinétique bactérienne sont présentés dans les paragraphes suivants afin de bien définir les différents termes utilisés par la suite et notamment les dimensions des paramètres et variables. Puis des exemples de modèles de ce type seront présentés.

V.3. Modèles biologiques

V.3.1. Aspects fondamentaux de la cinétique bactérienne

Les cinétiques microbiologiques sont basées sur deux relations fondamentales : le taux de croissance bactérienne et le taux d'utilisation du substrat (des conditions homogènes de culture sont supposés dans le raisonnement qui suit) (Pavlostathis & Giraldo-Gomez, 1991 ; Garcia-Heras, 2003) :

a. Taux de croissance

Le taux de croissance microbien est défini selon : $\frac{dB}{dt} = \mu B$

avec - B = concentration en micro-organismes à l'instant t [M] [L]⁻³,
- μ = taux de croissance spécifique [T]⁻¹.

Afin de prendre en compte la mort des micro-organismes sur ce taux « net » de croissance, un taux de décroissance (de mortalité) est utilisé, soit : $\frac{dB}{dt} = (\mu - k_d)B$

Avec :: k_d = taux de décroissance spécifique [T]⁻¹.

b. Taux de croissance et taux d'utilisation du substrat

Ces deux taux sont reliés à la consommation du (des) substrat(s) S par la relation de proportionnalité suivante : $\frac{dS}{dt} = -\frac{dB/dt}{Y}$

avec : - Y = taux d'utilisation du substrat [M][M]⁻¹ ($M_{\text{biomasse}} \cdot M_{\text{substrat}}^{-1}$),
- S = concentration en substrat [M][L]⁻³.

c. Effet de la concentration du substrat sur la croissance bactérienne

L'effet de la concentration en substrat a été décrit par de nombreux modèles mathématiques, le plus répandu étant celui de Monod (Pavlostathis & Giraldo-Gomez, 1991) : $\mu = \frac{\hat{\mu}S}{K_s + S}$

avec : - K_s est la constante de demi-saturation [M][L]⁻³ (i.e., la concentration du substrat quand μ vaut la moitié de $\hat{\mu}$).

- $\hat{\mu}$ = taux maximum de croissance spécifique [T]⁻¹

Au delà d'une certaine concentration en substrat, μ est donc maximal et constant ($\lim_{S \rightarrow \infty} \mu = \hat{\mu}$).

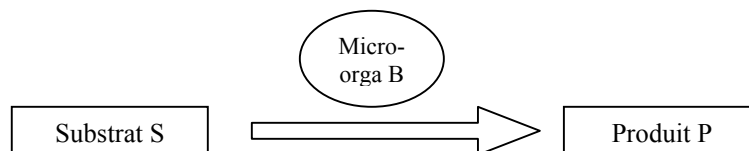
V.3.2. Modélisation des étapes biologiques

Ces différentes expressions combinées permettent de décrire les variations de concentration

bactérienne selon :
$$\frac{dB}{dt} = \left(\frac{\hat{\mu}S}{K_s + S} - k_d \right) B$$

et de concentration en substrat selon :
$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y} \left(\frac{\hat{\mu}S}{K_s + S} - k_d \right) B$$

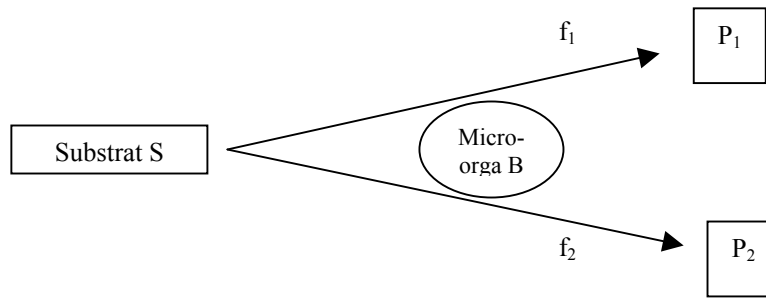
A l'aide de quatre paramètres ($\hat{\mu}$, K_s , k_d et Y), il est donc possible de décrire une transformation biologique simple du type :



(dS/dt) et (dB/dt) sont décrits selon les équations ci dessus. (dP/dt) est déterminé à partir du principe de **conservation de la masse**, en considérant un système fermé (la quantité de substrat dégradé correspond à la quantité de bactéries créées plus celle de produits formés) soit :

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{dB}{dt} + \frac{dP}{dt} \Leftrightarrow \frac{dP}{dt} = -\frac{dB}{dt} - \frac{dS}{dt} \quad \text{soit} \quad \frac{dP}{dt} = \frac{1-Y}{Y} \left(\frac{\hat{\mu}S}{K_s + S} - k_d \right) B$$

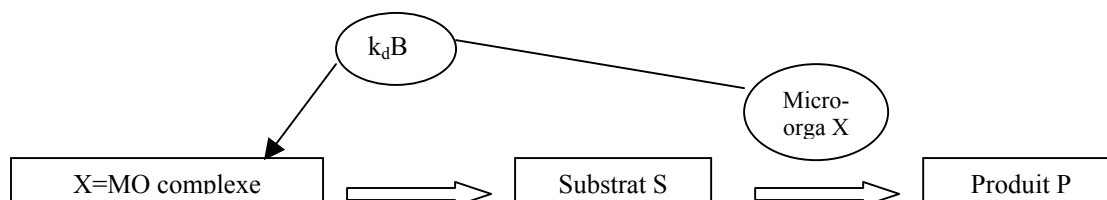
On obtient donc un système de trois équations différentielles qui décrivent chacune les variations de concentration des trois pôles « matières organiques » que sont le substrat, les micro-organismes et le produit. Afin d'élargir le champ des possibilités, il est possible de considérer que la réaction donne lieu à la formation de i produits en ajoutant i autres paramètres, des coefficients de partage stœchiométriques (f_i). On a alors, à titre d'exemple, avec deux produits :



Les expressions de (dS/dt) et (dB/dt) restent inchangés et $\frac{dP_i}{dt} = f_i \frac{1-Y}{Y} \left(\frac{\hat{\mu}S}{K_s + S} - k_d \right) B$

Il est donc possible de représenter plusieurs étapes de la biodégradation anaérobie en incluant différents groupes de micro-organismes se nourrissant de différents substrats, les « produits » des premières bactéries étant les substrats des autres. La totalité des modèles incluant une partie biologique sont construits de la sorte. Les formulations présentées ci-dessus sont parfois employées telles quelles pour représenter notamment les étapes d'acidogenèse et de méthanogenèse de dégradation de déchets organiques en conditions d'enfouissement (El Fadel *et al.*, 1996 ; Pareek *et al.*, 1999).

Sur déchet solide, une étape d'hydrolyse (*cf.* partie suivante) est bien souvent ajoutée. Certains auteurs considèrent alors que les bactéries mortes constituent un nouveau substrat solide et sont recyclées en tant que matière à hydrolyser (Haarstrick *et al.*, 2001 ; Batstone *et al.*, 2002). Selon cette approche, on a :



L'expression de dX/dt est inchangée et : $\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y} \left(\frac{\hat{\mu}S}{K_s + S} \right) X$ et $\frac{dP}{dt} = \frac{1-Y}{Y} \left(\frac{\hat{\mu}S}{K_s + S} \right) X$

Un coefficient stoechiométrique peut être ajouté afin de considérer qu'une fraction seulement de la biomasse inactive est dégradable. Le terme k_dB est ajouté à la nouvelle variable (dX/dt) représentant l'étape d'hydrolyse, dont la description est faite dans la partie suivante.

L'Annexe 3 présente la structure de différents modèles de la littérature principalement appliqués à l'enfouissement de déchets ou développés en vue d'une application à un tel environnement. La simplicité de certains modèles vis-à-vis d'autres soulignent que bien souvent la complexité ne réside pas dans la structure simple du modèle (dans le schéma réactionnel biologique) mais dans la prise en compte d'un certains nombre de facteurs d'influence.

V.3.3. Modélisation de la phase d'hydrolyse

Cette phase, considérée comme l'étape cinétiquement limitante de la dégradation anaérobie de MO solide, particulière, n'est pas une étape biologique à proprement parler (pas de métabolisation), mais une réaction étape de préparation du substrat. Par voie de conséquence, quand cette étape est introduite, la principale relation utilisée pour la modéliser est une **équation de premier ordre** de type chimique (Pavlostathis & Giraldo-Gomez, 1991 ; El-Fadel *et al.*, 1996 ; Mata-Alvarez *et al.*, 2000 ; Haarstrick *et al.*, 2001 ; Batstone *et al.* 2002 ; Vavilin *et al.*, 2002, 2003 ; Mora-Naranjo *et al.*, 2004), soit :

$$\frac{dX}{dt} = -k_h X \quad \text{avec} \quad - X, \text{ la concentration en matière hydrolysable,}$$

- k_h , la constante cinétique d'hydrolyse en T^{-1}

C'est une équation générale empirique qui reflète en réalité les effets cumulés d'un ensemble de processus (Vavilin *et al.*, 1996 ; Veeken *et al.*, 2000 ; Batstone *et al.*, 2002). La vitesse d'hydrolyse dans les meilleures conditions dépend principalement de la quantité de matière qui reste à hydrolyser car les enzymes sont en excès par rapport au substrat. Dans ces conditions, sa cinétique est assimilable à celle d'une réaction de type chimique (d'autres approches sont également utilisées pour affiner la représentation de la phase d'hydrolyse, *cf.* § V.4.2).

De nombreux auteurs rapportent de la littérature des valeurs de constantes d'hydrolyse déterminées expérimentalement pour différents types de MO solides (*cf.* Tableau 15). Ces constantes résultent d'analyses de la consommation en substrat ou de la production d'AGV ou encore, de biogaz, dans des conditions permettant une détermination de la cinétique de l'hydrolyse. C'est le cas, par exemple, des mesures de production de méthane réalisées lors de tests en conditions contrôlées (type PBM) où l'ensemble des facteurs limitants présentés auparavant ont été maîtrisés et où l'hydrolyse s'avère être effectivement l'étape cinétiquement limitante, c'est-à-dire notamment où acidogenèse et/ou méthanogenèse ne le sont pas (Sanders *et al.*, 2003). Des cinétiques déterminées de cette manière ont d'ores et déjà été présentées § IV.3.2.b (Tableau 9) concernant les productions de méthane obtenues sur différentes fractions de DMA lors de tests PBM.

Les constantes données dans ces deux tableaux (Tableau 9 et Tableau 15) présentent une certaine variabilité pour des types de MO similaires qui témoigne en partie de la sensibilité de l'hydrolyse vis à vis de nombreux facteurs qui ne peuvent être toujours contrôlés.

Par ailleurs, il est intéressant de comparer toutes ces valeurs à celles du Tableau 14. Les constantes de premier ordre mentionnées dans ce dernier ont été déterminées à partir de productions de biogaz observées en site d'enfouissement. Ces vitesses sont souvent assimilées à celle de l'hydrolyse en conditions d'enfouissement en considérant également cette étape comme celle cinétiquement limitante dans ces conditions. Cependant, l'occurrence en décharge d'une phase acide qui peut durer plusieurs années démontre que l'hydrolyse n'est pas le seul facteur limitant et que la méthanogenèse l'est également, et davantage à certaines périodes. Ces comparaisons sont très instructives car elles

illustrent les variations cinétiques dont la modélisation doit permettre de rendre compte de manière moins empirique en intégrant des facteurs mécanistes : quels processus limitant faire intervenir pour passer de temps de demi vie de la MO de quelques jours dans des conditions optimales à plusieurs années en conditions d'enfouissement ? Quelques uns de ces facteurs et les méthodes d'intégration aux modèles sont présentés dans la partie suivante.

Tableau 15 : Constantes cinétiques d'hydrolyse de MO particulière cités dans la littérature

Déchets	Constantes d'hydrolyse (j^{-1})	Température (°C)	Références
Hydrates de carbone	0,041 – 0,13	34 - 40	Gujer & Zehnder, 1983 In (Batstone <i>et al.</i> 2002)
Lipides	0,04 – 0,08		
Protéines	0,02 – 0,03		
Cellulose	0,02 -2,88	35 - 37	Pavlostathis & Giraldo-Gomez, 1991
Lipides	0,3 – 0,7		
Protéines	0,04 – 1,12		
Fractions organiques des déchets	0,08 – 0,27	30	Veeken & Hamelers, 2000
Hydrates de carbone	0,5 – 2	NR	Garcia-Heras, 2003
Lipides	0,1 – 0,7		
Protéines	0,25 – 0,8		
Facilement biodégradable	0,2 – 0,7	NR	Mora-Norranjo <i>et al.</i> , 2004
Difficilement biodégradable	0,00002 – 0,7		
Protéines	0,005 – 0,01		

V.4. Prise en compte de processus limitants et de facteurs d'influence dans les modèles

V.4.1. Phénomènes d'inhibition

Selon Pavlostathis & Giraldo-Gomez (1991), les relations utilisées pour modéliser les phénomènes d'inhibition et/ou de toxicité sont de trois types : les lois empiriques, celles de type Monod avec ajustement des constantes biocinétiques et les coefficients d'inhibition.

Les coefficients d'inhibition sont les plus utilisés concernant notre thématique. Ils modifient la loi de Monod par introduction d'un facteur de correction. Dans le cas d'inhibitions réversibles, trois types de modèles ont été proposés (Pavlostathis & Giraldo-Gomez, 1991 ; Batstone *et al.* 2002) :

avec - K_I coefficient d'inhibition, homogène à une concentration,
- I , la concentration en inhibiteur :

- l'inhibition compétitive : $\mu = \frac{S}{K_s \left(1 + \frac{I}{K_i}\right) + S} \hat{\mu}$ dans laquelle la valeur de K_s est affectée

(lorsque $I \rightarrow K_i$) mais pas celle du taux maximum de croissance. Cette forme est utilisée lorsque l'inhibiteur a une structure chimique similaire au substrat et/ou intervient au même niveau de métabolisme.

- l'inhibition non compétitive : $\mu = \frac{S}{(K_s + S) \cdot \left(1 + \frac{I}{K_i}\right)} \hat{\mu}$ dans laquelle le taux de

croissance maximal est diminué mais pas K_s . Elle permet de modéliser une baisse d'activité bactérienne indépendamment de la concentration en substrat. Elle est utilisée fréquemment pour l'accumulation d' H_2 , la toxicité de NH_3

- l'inhibition « a-compétitive » : $\mu = \frac{S}{K_s + S \left(1 + \frac{I}{K_i}\right)} \hat{\mu}$ dans laquelle à la fois la valeur du

taux de croissance maximal et celle de la constante de demi saturation K_s sont diminuées. Lorsque l'inhibiteur est le substrat lui-même à forte concentration, on obtient l'équation de

$$\text{Haldane : } \mu = \frac{S}{1 + \frac{K_s}{S} + \frac{S^2}{K_i}} \hat{\mu}$$

Remarques :

- Pour tous ces types d'inhibitions, lorsque $S_i \ll K_i$, on retrouve la loi de Monod sinon, le taux de croissance est affecté.

- D'une manière similaire, il est aussi possible d'intégrer le fait que l'absence d'une substance particulière réduise le taux de croissance (par rapport à certains minéraux essentiels par exemple) en inversant I et K_i dans cette relation. Le modèle ADM1 (voir Annexe 3) prend ainsi en compte les carences en azote.

- L'inhibition « non compétitive » est la principale forme utilisée. Elle permet en effet une intégration simple au modèle de plusieurs inhibiteurs simultanément puisque peut être mise sous la forme

$$\text{suivante : } U = In_1 \cdot In_2 \cdot \dots \cdot In_n \frac{S}{(K_s + S)} k$$

avec $In_j = 1 / \left(1 + I_j / K_{I_j}\right)$, le coefficient d'inhibition du composé j .

- D'autres phénomènes, tels que l'inhibition au pH par exemple, sont modélisés en utilisant cette approche de manière empirique (cf. § V.4.4.a(ii)).

V.4.2. Modélisations affinées de l'hydrolyse

De nombreux autres modèles que de simples cinétiques de premier ordre ont été développés afin d'affiner la représentation de l'étape d'hydrolyse de MO particulaire.

Cette étape étant réalisée par l'intermédiaire d'enzymes sécrétées par des **bactéries hydrolytiques**, la concentration de ces dernières peut être prise en compte. Cette approche est envisagée à l'aide de différentes lois. Ainsi, la loi de Monod (ou de Contois) peuvent être utilisées (Valentini *et al.*, 1997 ; Haarstrick *et al.*, 2001 ; Vavilin *et al.*, 2003) et permettent d'intégrer un « plafonnement » de la vitesse d'hydrolyse (du taux de croissance des bactéries hydrolytiques) grâce à des coefficients de saturation. Valentini *et al.* (1997) proposent ainsi une description de l'hydrolyse, à l'aide d'une équation de premier ordre également, mais au regard à la fois de la concentration en substrat S et en micro-organismes B selon :

$$\frac{dS}{dt} = -k_h \cdot S \cdot B$$

D'autres approches où la vitesse de l'hydrolyse est fonction de la **taille des particules** dégradées ont été considérées par plusieurs auteurs. Valentini *et al.* (1997) décrivent une généralisation du modèle présenté ci-dessus permettant une intégration de l'effet de la taille des particules (ou plus précisément reflétant la disponibilité du substrat). Negri *et al.* (1993) In (Chynoweth & Pullammannappallil, 1996) ont proposé le modèle du noyau rétrécissant (« **Shrinking Core** »).

Le modèle SBK « **Surface Based Kinetics** » (Vavilin, 1996 ; Sanders *et al.*, 2000 ; Palmowski & Muller, 2003) est du même type que le modèle du noyau rétrécissant mais n'intègre pas de dépendance avec une concentration bactérienne. En supposant que la totalité du matériau dégradé est couverte d'enzymes hydrolytiques, la quantité de substrat hydrolysée peut être alors considérée

proportionnelle à la surface disponible de ce dernier selon : $\frac{dM(t)}{dt} = -k_{SBK} \cdot A(t)$

Avec : - M(t), la masse de substrat au temps t, [M],

- A(t), la surface disponible au temps t, [L]²,

- k_{SBK}, la constante d'hydrolyse relative à la surface [M].[L]⁻².[T]⁻¹, notée SBK (« Surface Based Kinetic »)

Cette constante d'hydrolyse est donc invariable pour un substrat donné, et ce, quelle que soit la taille des particules de ce dernier. Le taux d'hydrolyse, par contre, va être fonction de la taille des particules et plus précisément de la surface disponible pour les bactéries et leurs enzymes. Dans la plupart des cas, une forme sphérique des particules est considérée et permet de formaliser mathématiquement la diminution de surface disponible (Sanders *et al.*, 2003). Il est généralement considéré que cette dernière diminue au cours de la dégradation mais que le nombre de particules reste constant. Ce type de conceptualisation a été validé expérimentalement par Sanders *et al.* (2003) et Palmowski & Muller (2003) à l'aide d'incubations anaérobies contrôlées sur des MO particulières de différentes tailles.

Différentes méthodes selon les auteurs ont été mises en œuvre (en parallèle aux incubations) afin de déterminer expérimentalement la surface spécifique du matériau effectivement disponible pour les bactéries : analyse de la taille des particules, adsorption d'enzymes puis mesure de la quantité adsorbée, photographie microscopique (Palmowski & Muller, 2003 ; Sanders *et al.*, 2003).

Pour conclure, Vavilin (1996) a comparé les quatre types de lois les plus employées (Monod, Contois, SBK et premier ordre de type chimique) pour représenter l'hydrolyse de MO particulaire en réacteur anaérobie et conclu que toutes paraissent valables de manière adéquate...

V.4.3. Teneur en eau et prise en compte de l'hydrodynamique

Comme présenté au § III.5.3.a, deux « niveaux d'influence » peuvent être distingués concernant l'impact de l'humidité : la teneur en eau au sein d'un volume élémentaire et les déplacements de l'eau entre volumes élémentaires.

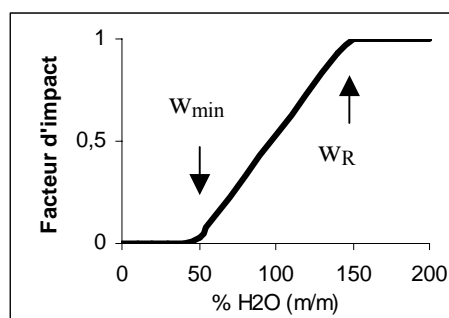
a. Teneur en eau

Au niveau d'un volume élémentaire, la teneur en eau globale d'un échantillon peut être corrélée à sa vitesse de dégradation. Haarstrick *et al.* (Mora Naranjo *et al.*, 2004 ; Reichel *et al.*, 2007) et Pommier *et al.* (2007) ont étudié et formalisé l'impact de la teneur en eau sur la production de méthane à l'aide d'expériences de type PBM réalisées à différents taux d'humidité ($M_{H_2O}/MS_{initiale} \times 100$) sur déchets ménagers ou fractions de DMA. Leurs conclusions concordent sur le fait qu'en deçà d'une teneur minimale en eau (w_{min}), l'activité biologique est quasi nulle (valeur estimée à 20 % selon Mora Naranjo *et al.* (2004) et valeur expérimentale de 47 % selon Pommier *et al.* (2007)). Au-delà de cette valeur minimale, le taux spécifique de production de méthane (volume CH_4 /masse déchet/unité de temps) augmente linéairement jusqu'à ce que soit atteinte une teneur de 100 % selon Mora Naranjo *et al.* (2004) et de 147 % selon Pommier *et al.* (2007), cette dernière valeur correspondant à la capacité de rétention en eau (w_R) du déchet incubé. Ces auteurs proposent donc de pondérer les cinétiques biologiques de manière linéaire à l'aide d'un facteur empirique compris entre 0 et 1 fonction de la teneur en eau, tout comme pour les inhibitions réversibles.

Selon Pommier *et al.* (2007), τ , le « facteur d'impact » adimensionnel, prend les valeurs suivantes en fonction de la teneur en eau (w) :

$$\begin{cases} \tau = 0 \\ \tau = \frac{w - w_{min}}{w_R - w_{min}} \text{ si} \\ \tau = 1 \end{cases} \begin{cases} w < w_{min} \\ w_{min} < w < w_R \text{ soit :} \\ w > w_R \end{cases}$$

Avec - w_{min} , la teneur en eau minimale
- w_R , la capacité de rétention en eau



Dans les travaux de Mora Naranjo *et al.* (2004), le facteur est défini selon :

$$\tau = \begin{cases} 0 & \text{si } w < 20\% \\ 0.012w - 0.18 & \text{si } 0 < w < 100\% \end{cases}$$

Lors de leurs expérimentations, la teneur en eau, en plus d'un impact cinétique, s'est avérée influencer également la stoechiométrie. Selon Pommier *et al.* (2007), en deçà de la capacité de rétention en eau du déchet, la teneur en eau limite l'accès à la matière dégradable, toute la matière n'est pas disponible, l'eau étant le milieu de vie des microorganismes. Ainsi, le facteur d'influence τ est utilisé également dans le modèle proposé afin de pondérer la quantité maximale de matière biodégradable disponible. Selon Mora Naranjo *et al.* (2004), cet impact stoechiométrique provient d'une influence accrue de l'eau sur les bactéries hydrogénophiles et l'impact est validé dans leur modèle en supprimant la croissance de ces dernières. Reichel *et al.* (2007) proposent une fonction « arctan » pour décrire le facteur d'impact. Celle-ci n'est pas validée dans leurs travaux mais juste présentée. L'impact n'est porté que sur la cinétique également et de manière similaire à la loi présentée graphiquement ci-dessus. La formulation à l'aide de cette fonction spécifique permet juste une représentation « plus fluide ».

b. Déplacements de l'eau

Au niveau d'un massif de déchet, l'humidité globale n'est plus à même de représenter convenablement les impacts liés à l'humidité des déchets car ce sont les transferts de matière (eau, substrats et bactéries) entre volumes élémentaires qui conditionnent la production de biogaz observée globalement. Concernant ces aspects, de nombreux travaux ont d'ores et déjà été menés afin d'intégrer, à la modélisation biologique de la dégradation, ces transferts de matière. C'est par ailleurs le but avoué des modèles décrits ci-dessus (impact de la teneur en eau) que d'être à l'avenir intégrés à des modèles plus complexes prenant en compte l'hydrodynamique.

Ainsi, à titre d'exemples, Mc Dougall & Pyrah (1999), Veeken & Hamelers (2000) ou encore Vavilin *et al.* (2002, 2004) ont développé des modèles décrivant la dégradation à l'aide d'une dimension spatiale où des termes de diffusion / dispersion des bactéries et de substrats solubles (principalement AGV) sont intégrés à des modèles biologiques. Ceux-ci comprennent principalement deux étapes (hydrolyse et méthanogenèse) ainsi que des inhibitions (sur l'une ou les deux) afin de représenter les effets de la balance acidogenèse/méthanogenèse.

Le modèle de Mc Dougall & Pyrah (1999) intègre un effet de la teneur en eau plus ou moins similaire à ceux présentés dans la partie précédente (teneur en eau) sur la vitesse d'hydrolyse et la quantité de matériaux hydrolysés ainsi que des phénomènes de diffusion des acides et des bactéries méthanogènes. Le modèle biologique est ensuite couplé à un modèle hydrodynamique afin d'évaluer sa capacité à représenter les limitations dues à l'eau en terme de teneur et de circulation.

A l'aide de distributions non linéaires des concentrations initiales en substrats et bactéries, Veeken & Hamelers (2000) et Vavilin *et al.* (2002, 2004) étudient l'impact des interactions liées aux phénomènes de transport entre des zones aux caractéristiques différentes : certaines où l'activité méthanogène est

faible de part la présence de substrats en trop grande quantité et d'autres où, inversement, l'activité bactérienne est intense et les substrats présents initialement ont été consommés. Le modèle considère des phénomènes d'inhibitions aux AGV de l'hydrolyse et de la méthanogenèse mais aucun impact de la teneur en eau tel que décrit ci-dessus n'est pris en compte. Le modèle est utilisé pour analyser les productions de méthane obtenues sur des expériences variées (calibration du modèle sans prise en compte de la diffusion sur des expériences de type PBM puis calibration des termes diffusifs à l'aide d'expérimentations de simulation des conditions d'enfouissement en pilotes de laboratoire avec recirculation des lixiviats.)

Eberl (2005), à partir de simulations réalisées à l'aide d'un modèle proche de celui de Vavilin (2002) mais en considérant trois dimensions de l'espace, conclue que ces effets spatio-temporels peuvent être responsables de fluctuations de la durée totale de la dégradation de plus de 100 %.

Certains travaux tentent de coupler un modèle simple (de type chimique) de production de biogaz tels que ceux que nous avons présenté à des modèles plus ou moins complexes de circulation de l'eau. (Muntoni *et al.*, 1995 ; Gil Diaz *et al.* 1995 ; Steyer *et al.*, 1999).

V.4.4. Autres facteurs d'influence physico-chimiques

a. Modélisation du pH

(i). Calcul du pH

Afin de calculer le pH, si l'inhibition au pH est considérée, trois relations principales sont utilisées (Batstone *et al.*, 2002) :

- une relation d'électroneutralité selon $\Sigma [C^+] = \Sigma [A^-]$ avec C^+ , les cations et A^- , les anions.
- une relation de type bilan matière sur chacun des couples acides-bases considérés :

$$[Ac_{total}] = [HAc] + [Ac^-]$$
- la constante d'équilibre (d'acidité) de la réaction acide-base : $K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]}$,
avec Ac_{total} , HAc et Ac^- les concentrations respectives en acide total, en forme libre et sous forme dissociée.

A partir des deux dernières relations, on peut écrire :
$$[Ac^-] = \frac{K_a [Ac_{total}]}{K_a + [H^+]}$$
.

En établissant cette équation pour chaque couple acide / base et en les « injectant » dans la relation d'électroneutralité, on obtient une équation à une inconnue, $[H^+]$, les concentrations en acides totaux étant fournies par le modèle biologique. Ainsi, à chaque pas de temps du modèle biologique, le

système est considéré en équilibre et les concentrations en forme libre et dissociée de chaque acide peuvent être déterminées et par la même le pH.

Selon Garcia-Heras (2003), les principaux « régulateurs » du pH en terme de pouvoir tampon sont les bicarbonates, les AGV et l'ammoniaque. Une plage de pH comprise entre 5,5 et 8 peut être couverte par cette approche avec une prédominance du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ aux valeurs élevées de pH, du couple $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ aux valeurs moyennes et de HAc/Ac^- aux valeurs basses.

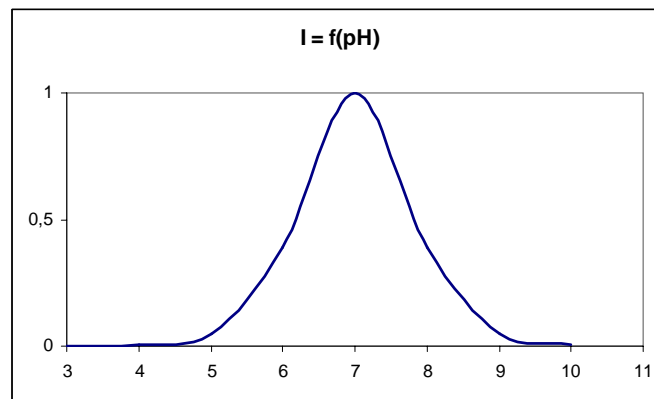
(ii). Impact du pH

A titre d'exemple, dans l'ADM1 (Batstone *et al.*, 2002), un coefficient d'inhibition I est relié au pH

selon
$$I = \frac{1 + 2 \cdot 10^{0.5(\text{pH}^+ - \text{pH}^-)}}{1 + 10^{(\text{pH} - \text{pH}^+)} + 10^{(\text{pH}^- - \text{pH})}}$$
 où pH^+ et pH^- sont respectivement les pH auxquels $I = 0,5$.

Graphiquement avec pH^+ et pH^- égaux à 6 et 8 respectivement, on obtient la représentation suivante (Figure 9) :

Figure 9 : Valeurs du coefficient d'inhibition des bactéries méthanogènes en fonction du pH (Batstone *et al.* 2002)



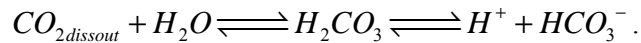
Ce coefficient est ensuite utilisé comme pour l'inhibition non compétitive vue ci-dessus selon :

$$\mu = \frac{S}{K_s + S} \hat{\mu} \cdot I$$
 pour limiter le développement des bactéries sensibles au pH dans la gamme considérée.

Dans les travaux de El-Fadel *et al.* (1996) et White *et al.* (2004), un coefficient IF affectant la croissance des bactéries méthanogènes est calculé d'une manière similaire, en fonction des valeurs du pH.

b. Modélisation des transferts liquide-gaz

La solubilisation du dioxyde de carbone est importante vis-à-vis du pH étant donnée la formation d'acide carbonique. Quand ce type de phénomène est modélisé, seuls les transferts de ce dernier sont généralement pris en compte et sa dissociation selon :



La prise en compte du CO_2 dissous est donc nécessaire pour la représentation des variations de pH. Le méthane et le dihydrogène sont toujours considérés comme relativement peu solubles (solubilités respectives à 25°C de $0,0014 \text{ M}_{\text{liq.}} \cdot \text{bar}_{\text{gaz}}^{-1}$ et $0,0014 \text{ M}_{\text{liq.}} \cdot \text{bar}_{\text{gaz}}^{-1}$) comparativement au CO_2 . ($0,024 \text{ M}_{\text{liq.}} \cdot \text{bar}_{\text{gaz}}^{-1}$) (Batstone *et al.*, 2002).

A l'aide du même raisonnement que pour le calcul du pH sur cette réaction, on peut écrire :

$$[CO_{2\text{dissous}}] = \frac{[H^+] \cdot [CO_{2\text{total}}]}{K_d + [H^+]}$$

avec K_d , constante de dissociation de l'équilibre ci-dessus et

$$[CO_{2\text{total}}] = [CO_{2\text{dissous}}] + [HCO_3^-]$$

Ensuite deux lois sont utilisées :

- la loi de Henry qui relie la concentration du gaz au sein du liquide à sa pression partielle à l'équilibre selon : $K_H p_{\text{gaz}} - C_{\text{gaz,liq}} = 0$ (White *et al.*, 2004) valable seulement si la phase liquide est diluée.
- La « théorie du double film » («two film theory») qui intègre un aspect dynamique afin de représenter la résistance au transfert du gaz du liquide vers la phase gaz observée en digesteurs (Batstone *et al.*, 2002) : $m_{CO_2\text{dissout}} = \alpha_{CO_2} (K_H p_{\text{gaz}} - C_{\text{gaz,liq}})$ (Haarstrick *et al.*, 2001)

c. Modélisation de la production de chaleur et des effets de la température

Quelques auteurs proposent des approches où la production de chaleur par les réactions biologiques, son transfert et son impact sur les réactions bio-physico-chimiques sont considérés. C'est principalement le cas en aérobiose (Aguilar, 2000) de part l'exothermicité de la dégradation, mais en anaérobiose également (El-Fadel *et al.*, 1996 ; Haarstrick *et al.*, 2001). Selon Batstone *et al.* (2002), l'effet global des variations de température sur la dégradation anaérobie est davantage dû à leur impact sur les paramètres physico-chimiques du système que sur les paramètres biologiques.

Concernant l'influence de la température sur les réactions biologiques, Mora Naranjo *et al.* (2004) proposent une modification des cinétiques biologiques et également de l'hydrolyse à l'aide d'un facteur multiplicatif empirique $TF(T)$, fonction de la température, suivant :

$$TF(T) = \exp\left[-\left(\kappa(T - T_{opt})\right)^2\right]$$

avec, T , la température effective ; T_{opt} , la température optimale des bactéries considérées (mésophiles ou thermophiles) en °C et κ , un coefficient constant, en °C⁻².

A partir de résultats expérimentaux d'incubation de fractions organiques de déchets ménagers en conditions contrôlées à différentes températures, les auteurs proposent les valeurs suivantes : $\kappa = 0,03$ °C⁻² pour l'hydrolyse et 0,04 pour la méthanogenèse. La figure suivante représente graphiquement le coefficient en fonction de la température pour la méthanogenèse en conditions mésophile et thermophile.

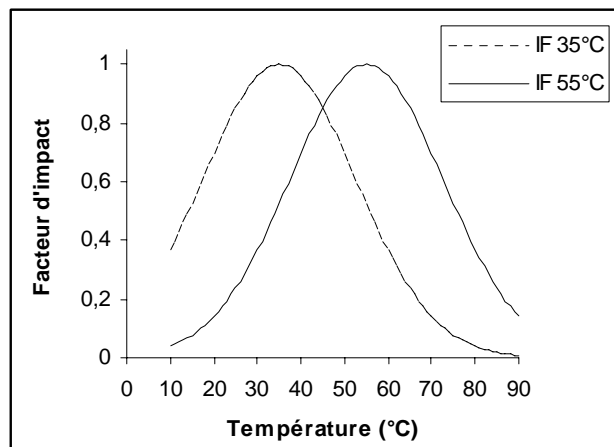


Figure 10 : « Facteur d'impact » de la température sur l'hydrolyse et les réactions biologiques (Mora Naranjo *et al.*, 2004)

L'équation de van't Hoff est généralement utilisée moyennant des simplifications pour représenter l'impact de la température sur les constantes physico-chimiques employées dans le cas d'une représentation des équilibres acides bases et liquides gaz notamment (Batstone *et al.*, 2002).

L'intégration de phénomènes de transfert de la chaleur ne sera pas exposée ici car nécessite une approche détaillée (*cf.* Aguilar, 2000).

VI. Bilan et objectifs

Cette étude bibliographique a souligné que l'évolution d'un site d'enfouissement répond à un ensemble de processus bio-physico-chimiques variés et en interaction permanente. Cette évolution est principalement due à l'activité bactérienne prenant place dans le massif de déchets, du fait de la présence d'une fraction organique dégradabile considérable. Après une courte phase de dégradation aérobie, le confinement des déchets induit des conditions principalement anaérobies qui se caractérisent par un processus biologique particulier, la méthanogenèse. Cette dégradation biologique génère une proportion importante de méthane dans le biogaz, ce qui implique une nécessité de contrôle de sa production, pour limiter les risques liés à ce gaz à effet de serre explosif, mais aussi pour accélérer la stabilisation du massif et valoriser son potentiel énergétique.

Or le processus de méthanogenèse s'avère tout particulièrement sensible car il consiste en une série d'étapes biochimiques successives réalisées par des micro-organismes différents. En particulier, les groupes bactériens responsables de la production de méthane présentent un taux de croissance faible et une forte sensibilité aux conditions du milieu. Pour leur assurer un développement satisfaisant, le milieu doit présenter des conditions favorables et permettre une balance entre les populations bactériennes acidogènes et méthanogènes. Cette « méta-stabilité » explique que la durée des étapes en site de stockage ainsi que la quantité totale de biogaz produit sont sujettes à de larges incertitudes liées à un certain nombre de facteurs influençant directement ou indirectement la biodégradabilité.

Ces facteurs peuvent être globalement divisés en deux classes : les facteurs intrinsèques au matériau, liés notamment à sa composition en biopolymères, la structure et la taille de ces derniers, et les facteurs écologiques et physiologiques, c'est-à-dire les conditions environnementales au regard des exigences biologiques (le pH, la température, la teneur en eau, les nutriments,...).

L'évaluation de la biodégradabilité intrinsèque peut être réalisée par des méthodes de dégradation anaérobie contrôlée, en quantifiant la production de biogaz ou de méthane. La revue bibliographique a mis en exergue une multitude de protocoles, sans qu'aucune normalisation soit envisagée. L'estimation de cette biodégradabilité intrinsèque peut être faussée si les conditions ne sont pas optimales. *A partir de ces acquis, il nous semble donc intéressant d'étudier certaines conditions opératoires des tests anaérobies et d'élaborer un protocole optimisé pour obtenir une biodégradabilité intrinsèque (cf. § 1.2.2 Partie B). Nous évaluerons également l'influence de la nature de l'inoculum utilisé lors de ces tests (cf. § 1.2.3.b Partie B)*

Les facteurs intrinsèques ont à la fois des conséquences sur la stoechiométrie à long terme et sur la cinétique de la dégradation. Selon la nature et / ou la structure des biopolymères qui la compose, une masse de matériau ne génère pas la même quantité de biogaz et son hydrolyse dans des conditions similaires n'a pas la même vitesse. Ce fait bibliographique sera d'ailleurs vérifié expérimentalement *car nous nous attacherons à évaluer la production de biogaz généré par un panel de matériaux de nature différente (des DMA réels, des fractions organiques de DMA ainsi que des matériaux simples spécifiques, cf. § 1.1.1 Partie B)*. Selon la taille des particules de ce matériau, l'hydrolyse n'a pas la même vitesse car c'est une réaction de surface et la quantité de MO accessible peut être réduite en

présence d'un complexe ligno-cellulosique. *Au regard de ces considérations, nous évaluerons également l'influence de la taille des particules sur quelques matériaux en conditions anaérobies (cf. § I.2.3.a Partie B).*

D'autre part, des méthodes d'incubation en aérobiose existent mais elles sont employées, la plupart du temps, pour estimer une biodégradabilité immédiate. Ces méthodes paraissent plus rapides et moins contraignantes à mettre en œuvre que les tests anaérobies. La bibliographie semble indiquer que leur utilisation pour estimer le potentiel de production de biogaz n'a pas été pleinement investigué. *Nous proposons donc de tester l'adéquation entre les mesures de biodégradabilités intrinsèques aérobies et anaérobies avec pour objectif d'évaluer la possibilité d'estimer la biodégradabilité anaérobie à l'aide de la biodégradabilité aérobie.*

Enfin, la revue bibliographique a souligné les limites de l'utilisation des analyses physico-chimiques ou biochimiques de la MO des DMA pour appréhender la biodégradabilité intrinsèque d'un matériau. Comme nous l'avons remarqué, chacune des approches présentent potentiellement des biais et, même d'après la connaissance exacte des biopolymères composant un matériau, il semble délicat d'évaluer sa biodégradabilité intrinsèque du fait d'un certain nombre de limitations. *Nous apprécierons également cet aspect, en suggérant expérimentalement les limitations de la caractérisation chimique en vue d'estimer les biodégradabilités aérobie et anaérobie.*

Concernant les facteurs d'influence environnementaux, les deux principaux en centre de stockage sont la teneur en eau (distribution et mouvement) et le pH. Ces facteurs n'ont pas de conséquence significative sur la stoechiométrie à long terme puisqu'un massif de déchets secs « momifiés » ou humide et acidifié, ne présentant pas d'activité biologique importante, conservera l'intégralité de son potentiel méthanogène jusqu'au rétablissement de conditions satisfaisantes. Ils ont, par contre, une influence cinétique considérable.

Afin d'étudier ces effets cinétiques, de nombreux travaux évaluent la biodégradabilité dans un scénario donné, grâce à des tests de simulation qui permettent de reproduire les conditions spécifiques d'un milieu et d'appréhender l'influence des facteurs. Cependant, et la bibliographie ne l'a que souligné, l'influence de nombreux facteurs de manière concomitante a souvent rendu l'exploitation des résultats délicate et la description de l'impact d'un facteur spécifique impossible. Les tests de biodégradabilité intrinsèques apparaissent comme un moyen adéquat pour faire varier les conditions d'incubation de manière plus contrôlée et étudier, de manière découplée, l'influence de certains facteurs, ou leurs interactions. *Nous tenterons donc d'évaluer la possibilité d'étudier, en conditions anaérobies, l'influence de facteurs spécifiques telle que la teneur en eau sur la biodégradabilité anaérobie (cf. § I.2.3.c)*

Enfin, la modélisation de la production de biogaz à partir de matières organiques solides est un domaine de recherche actif, en condition d'enfouissement notamment.

Les modèles élaborés et utilisés à des fins prédictives sont des outils relativement simples, étant donné la complexité du système « décharge ». Calibrés à partir de productions mesurées sur sites, ils permettent d'extrapoler une production initiale mesurée sur un autre site géré de manière similaire ou d'estimer la production à l'échelle d'un site comme d'un pays. Ces modèles sont très souvent basés

sur une approche « multi-substrats » et supposent que la biodégradabilité d'un déchet complexe composé de différentes fractions organiques est égale à la somme des biodégradabilités de chacune des fractions qui le compose. *Afin de confirmer cette hypothèse sous-jacente à la validité de ce type de modèles, nous nous attacherons à évaluer, en aérobiose comme en anaérobiose, d'un point de vue cinétique et stoechiométrique, la possibilité d'estimer les biodégradabilités d'un déchet complexe constitué à partir de différentes fractions organiques à l'aide des biodégradabilités mesurées sur chacune de ces fractions.*

D'autres modèles ont pour objectif le « stockage de la connaissance ». Appliqué aux digesteurs anaérobies, le modèle ADM1 constitue un exemple typique d'outil développé dans ce but, en proposant une description détaillée voire exhaustive des processus liés à la dégradation anaérobie. Dans le cadre spécifique de l'enfouissement des déchets, une représentation plus simple de la dégradation est bien souvent utilisée, couplée avec une description de un ou plusieurs facteurs d'influence. De nombreux outils sont ainsi construits afin d'expliquer des phénomènes complexes par des mécanismes plus élémentaires. Cette démarche implique un questionnement sur la simplification du système décrit et le choix des phénomènes représentés. *Pour tenter d'appréhender cette problématique, qui dépend de chaque système et de chaque modèle, nous nous appliquerons à modéliser certaines réponses expérimentales obtenues en anaérobiose à l'aide de modèles simples de type explicatif, pour en valider les hypothèses. Cette démarche pourrait de plus conforter certaines interprétations expérimentales. L'influence de la taille des particules et de la teneur en eau seront également abordées sous cet angle (Cf. Partie C).*

B. Etude de la biodégradation de déchets ménagers et de leurs fractions constitutives

SOMMAIRE

I. Matériels et méthodes	103
I.1. Matériaux testés et caractérisations générales.....	103
I.1.1. Les différents déchets et matériaux testés.....	103
I.1.2. Caractérisations générales.....	108
I.2. Incubations anaérobies.....	114
I.2.1. Protocole général	114
I.2.2. Conditions opératoires optimisées	118
I.2.3. Etude de facteurs d'influence spécifiques.....	121
II. Résultats et discussions.....	126
II.1. Caractérisations générales	126
II.1.1. Analyses gravimétriques, élémentaires et physiques	126
II.1.2. Demande Biochimique en Oxygène sur solides	128
II.2. Incubations anaérobies.....	141
II.2.1. Incubations de mise au point.....	141
II.2.2. Etude en conditions d'incubations optimisées.....	152
II.2.3. Facteurs d'influence spécifiques	168
II.2.4. Déchet MIX : comparaison des biodégradations expérimentale et calculée	177
II.2.5. Corrélation entre biodégradabilité aérobie et anaérobie.....	178
III. Conclusions.....	180

I. Matériels et méthodes

I.1. Matériaux testés et caractérisations générales

Une grande diversité de matériaux (déchets ménagers et leurs fractions constitutives) a été utilisée afin notamment d'évaluer :

- l'impact de la nature du substrat sur la biodégradation de ce dernier,
- les éventuelles corrélations entre les mesures de biodégradabilités aérobie et anaérobie,
- l'additivité de ces biodégradabilités en aérobiose d'une part et en anaérobiose d'autre part grâce à l'étude des fractions organiques individuelles de déchet et du déchet reconstitué à partir de ces fractions.

I.1.1. Les différents déchets et matériaux testés

Trois types de matériaux ont été utilisés :

1. des fractions organiques de déchets ménagers telles que considérées dans la norme NF XP X30-408, en majeure partie constituées au laboratoire,
2. des déchets ménagers ou fractions réelles de déchets ménagers, récupérés sur des sites industriels de tris ou de traitements, désignés dans ce qui suit par « déchets complexes », et
3. quelques « substrats simples » particuliers.

a. Aspects généraux

Les matériaux humides et évolutifs ont été préalablement stockés en chambre froide à 4 °C puis séchés le plus rapidement possible afin de limiter leur évolution biologique et permettre le broyage à sec des échantillons. Les échantillons traités en grandes quantités ont été séchés dans une étuve de grande capacité à environ 70 °C jusqu'à stabilisation de la masse, selon la norme NF XP X30-408. Pour les petites quantités, les séchages ont été réalisés en étuve à 105 °C, pendant 24 h, selon la norme XXX. Le broyage est mis en œuvre afin d'obtenir des particules de diamètre inférieur à 1 mm et a été réalisé à l'aide d'un broyeur à couteau (Retsch SM2000) pouvant être équipé avec des grilles de mailles passantes de 10, 4 et 1 mm. Tous les échantillons ont été ainsi préalablement séchés, broyés, puis conditionnés dans des flacons plastiques étanches. Les déchets ou fractions complexes et évolutives ont été stockés au réfrigérateur et les matériaux simples comme les papiers, à température ambiante à l'abri de la lumière et de l'humidité.

Toutes les analyses présentées ci-après ont été réalisées sur échantillons broyés. Les mesures et teneurs en matière sèche présentées en partie « résultats » sont donc celles des matériaux utilisés pour les analyses biologiques et non celles des déchets bruts présentant parfois un taux d'humidité important comme dans le cas des fractions de déchets alimentaires ou de déchets verts ainsi que des déchets

complexes récupérés sur sites. Les teneurs en matière sèche des échantillons bruts sont mentionnées en Annexe 4.

b. Les fractions organiques de déchets ménagers

Des fractions organiques de déchets ménagers telles que celles considérées dans la procédure normalisée NF XP X30-408 ont été reconstituées notamment dans le but d'établir une banque de matières ainsi qu'une base de données associées. Le Tableau 16 présente les différentes fractions de DMA de la procédure normalisée ainsi que les catégories reconstituées et leur dénomination.

Tableau 16 : Fractions organiques de déchets ménagers considérées dans la procédure NF XP X30-408 et dans la présente étude

Procédure NF XP X30-408			Notre étude	
	Catégories	Sous-catégories organiques	Catégories	Désignation
1	PUTRESCIBLES	Déchets alimentaires, de jardin	Déchets alimentaires	DA
			Déchets verts	DV
2	PAPIERS	Emballages papiers, journaux, brochures, magazine, pub sur papier glacé, autres	Papiers de bureau	PB
			Papiers journaux	PJ
			Papiers magazines	PMAG
3	CARTONS	Emballages cartons plats, cartons ondulés, autres	Papiers cartons	PC
4	COMPLEXES	Emballages complexes cartons, autres emballages complexes, autres complexes non emballages	Composites "Tetrabricks"	TETRAB
5	TEXTILES	Emballages textiles, autres	Textile coton	TEXTC
6	TEXTILES SANITAIRES	Textiles sanitaires souillés	Papier "essuie-tout" "Couches"	PETT TEXTS
7	COMBUSTIBLES N.C.*	Emballages bois, autres emballages combustibles, autres emballages n. c.	Bois	BOIS
8	ELEMENTS FINS	Eléments fins inf. à 8 mm, éléments fins 8 à 20 mm	Fines	FG

* : n. c., non classés

Les **putrescibles** ont été subdivisés en deux catégories : les déchets verts (DV) et les déchets alimentaires (DA). Les déchets verts sont constitués d'un mélange de feuilles et d'herbe en quantité approximativement égale. Plusieurs dizaines de kg ont été collectés sur le campus de la Doua (Villeurbanne). Les déchets alimentaires ont été collectés au sein même du laboratoire par contribution du personnel. Ils sont constitués de restes de repas, de pelures de fruits et légumes, *etc.* Plusieurs dizaines de kg ont ainsi été récupérées. Très évolutive, cette fraction a été stockée au congélateur à -18 °C durant la collecte et a été préalablement broyée manuellement à l'aide d'un marteau avant séchage et broyage à 1 mm.

Les deux catégories **papiers et cartons** ont été subdivisées en quatre sous-catégories : papiers de bureau (PB), cartons (PC), journaux (PJ) et magazines (PMAG). Ces déchets ont été collectés sur le campus ou au sein du laboratoire (le papier de bureau). Il s'agit de matériaux non souillés. PB est un

mélange de papiers blancs de bureau dont une partie est partiellement imprimée. PC est un mélange de cartons ondulés classiques, non imprimés, type Kraft. PJ est constitués de journaux de petites annonces et PMAG, de brochures publicitaires en papier glacé. Tous deux sont largement imprimés, en couleurs.

PB10, PC10 et PJ10 désignent les papiers correspondants broyés puis tamisés à l'aide d'une grille de diamètre de mailles de 10 mm et dont les éléments fins (< 2 mm) ont été séparés. Ils ont été constitués afin d'analyser l'éventuel impact de la taille des particules sur la biodégradation anaérobie.

La catégorie « **textiles** » est constituée de vêtements usagés composés *a priori* essentiellement de coton et a été, par conséquent, désignée TEXTC.

La catégorie « **textiles sanitaires** » représente au sein d'un déchet réel de la matière cellulosique souillée (couches-culottes, serviettes hygiéniques, mouchoirs en papier et papiers à usage ménager). Une collecte de couches a été envisagée au sein du laboratoire afin d'obtenir un échantillon représentatif mais cette option a été abandonnée pour une raison d'hygiène. Des matériaux non souillés ont donc été utilisés et cette fraction a été subdivisée en deux : des couches culottes désignées TEXTS et du papier « essuie-tout » (du laboratoire) dénommé PETT.

Pour la catégorie « **complexes** », des emballages « tetrabrick » (TETRAB), principalement de lait, ont été utilisés. Ils ont également été collectés par contribution du personnel du laboratoire.

La catégorie « **combustibles non classés** » a été constituée à partir de sciure de bois de conifère récupérée lors de coupes réalisées à l'atelier. Cette fraction est désignée BOIS.

Enfin, des fractions « **éléments fins** » (« fines grises », FG) ont été récupérées sur un site de traitement de déchets ménagers et sont présentées ci-après (§ c(iii)).

c. Les déchets complexes

Les déchets dits complexes sont issus, pour la plupart, de prétraitements mécaniques et/ou biologiques réalisés sur des déchets ménagers réels. Ils ont été l'objet de nombreuses études au LGCIE dans le cadre de programmes de recherche divers.

(i). Déchets BRUT, STAB et MAT

Ces déchets sont issus du site de prétraitements mécano biologique de Mende, localisé en Lozère, près de Mende. Ils ont été collectés en quantités importantes dans le cadre des travaux de thèse de Morais (2006).

Sur ce site, les déchets ménagers destinés au stockage sont soumis à des prétraitements mécaniques et biologiques avant stockage. A l'issue d'un criblage double maille, une fraction refus (> 450 mm) est écartée des prétraitements, la fraction < 450 mm constituant le déchet BRUT. La fraction intermédiaire, comprise entre 70 et 450 mm, subit un traitement préliminaire de 2-3 jours en tube rotatif de stabilisation accélérée avant de rejoindre la fraction initialement inférieure à 70 mm en « silos couloirs aérobie ». A l'issue de 6 semaines d'aération forcée par la base du casier et de retournements, le déchet est dit stabilisé (STAB). Ce dernier est conduit vers une plateforme de

maturation en andains sans aération forcée où, après 12 semaines au minimum, le déchet mûré (MAT) obtenu est destiné au stockage ultime.

(ii). Déchet LAN

Le déchet LAN est issu d'un site de tri-compostage de déchets ménagers localisé à Launay-Lantic dans les Côtes d'Armor. Il constitue la fraction organique de déchets ménagers obtenue à l'issue de différentes opérations de traitements mécaniques et biologiques (criblages, tubes rotatifs de stabilisation accélérée, tri magnétique, *etc.*) et destinée à une maturation aérobie. Il s'agit donc d'un matériau « brut », *a priori* assez réactif, car riche en matière organique fermentescible.

Approximativement un kilogramme de matériau fin et homogène a été ramené au laboratoire à l'occasion d'une visite du site et séché en étuve.

(iii). Fines grises

Les déchets « fines grises » ont été collectés sur le centre de tri de Lons-le-Saunier, département du Jura. Il s'agit d'un résidu de criblage (< 35 mm) d'OM avant incinération, destiné au stockage ultime en ISDU.

Deux campagnes de prélèvement ont été réalisées. Des quantités importantes (plus de 100 kg) de déchet ont été récupérées à chaque reprise pour les besoins de différentes études et dans un souci de représentativité des échantillons. Les déchets ont été transportés en fûts de 70 litres. Un quartage a été réalisé sur le site même afin de répartir la masse de déchet totale de manière homogène dans différents conteneurs. Ces derniers ont ensuite été temporairement stockés en chambre froide (à 4 °C) jusqu'au séchage des sous échantillons nécessaires pour la présente étude. A l'issue de la première campagne de prélèvement, deux échantillons ont été créés, FG et FGF, pour « fines grises » et « fines grises fines » respectivement. FG correspond au déchet dans son intégralité et FGF à la fraction < 8 mm. Cette fraction fine des fines représentait en masse sèche près de la moitié du déchet initial et présentait un aspect différent, terreux, comparativement à la fraction supérieure visiblement composée en majorité de matériaux cellulotiques souillés. Cette fraction a été constituée afin d'analyser plus finement le déchet et en vue d'obtenir un matériau complexe supplémentaire, avec des caractéristiques *a priori* particulières. Le déchet FGb désigne les fines grises récupérées à l'issue de la seconde campagne de prélèvement, davantage considéré comme catégorie matière de la norme NF XP X30-408 que comme déchet complexe du fait de son utilisation dans la reconstitution du déchet complexe MIX, présenté ci-après.

(iv). Déchet MIX

Le déchet MIX a été reconstitué à partir des différentes catégories de la norme NF XP X30-408 présentées au § b selon les proportions typiques de ces fractions au sein d'un déchet ménager brut. Ce déchet a été utilisé dans le but d'évaluer l'additivité des propriétés biologiques (biodégradabilités) en comparant la biodégradabilité mesurée expérimentalement sur le déchet reconstitué (MIX) à celle qu'il est possible d'établir par le calcul (somme pondérée) à partir des biodégradabilités déterminées expérimentalement sur chacune des fractions qui le composent.

Le Tableau 17 indique les proportions massiques utilisées pour la reconstitution d'un kilogramme de MIX. Celle-ci a été réalisée à partir des fractions séchées et broyées à 1 mm

Tableau 17 : Composition du déchet MIX reconstitué à partir des fractions MODECOM

Fractions MODECOM	Abb.	Proportion massique* (‰)*
Déchets Alimentaires	DA	62
Déchets Verts	DV	127
Fines	FGb	353
Papiers de bureau	PB	63
Papiers journaux	PJ	84
Papiers magazines	PMAG	66
Papiers cartons	PC	147
Textile coton	TEXTC	5
Textile Sanitaire "essuie-tout"	PETT	30
Textile Sanitaire "couche"	TEXTS	7
Bois	BOIS	50
Composites "Tetrabricks"	TETRAB	5
TOTAL	MIX	1000

* : en terme de matière sèche

d. Les substrats « simples »

Une planchette de bois de **tilleul** (TIL) destiné à la sculpture sur bois a été récupérée auprès d'un atelier consacré. Il est exempt de produits phytosanitaires et représente un bois « souple » avec des caractéristiques *a priori* différentes du BOIS présenté § b.

La **bagasse** de canne à sucre (BAG) est un sous produit industriel obtenu au terme du pressage de la canne à sucre. Plusieurs kilos de matière sèche ont été ramenés d'Haïti dans le cadre des travaux de thèse de Joseph O.

Ces deux matériaux, TIL et BAG, ont été sélectionnés pour leur composition à prédominance cellulosique, tout comme les DMA, et la présence assurée d'un complexe ligno-cellulosique, intéressant en vue d'étudier l'impact de ce dernier sur la dégradation anaérobie notamment. Le choix de ces matériaux s'est avéré également plus pertinent en vue d'étudier l'impact de la taille des particules. En effet, obtenir des particules de tailles différentes mais de compositions équivalentes s'avère problématique avec des matériaux complexes, constitués d'un mélange de particules de compositions différentes. TIL4 et BAG4 sont les dénominations données aux deux matériaux bruts broyés à l'aide d'une grille de diamètre de mailles de 4 mm et dont les éléments fins (< 2 mm) ont été séparés (des copeaux d'environ 1 cm ont été utilisés pour le tilleul et des morceaux de tiges de bagasse brute de 1 × 10 cm).

De la **cellulose** (CELL) microcristalline (Avicel pH 101) a été choisie en tant que matériau de référence de composition et de dégradation théorique connues. Des **extraits de levures** (« yeast extract », YE) ont également été analysés car ils ont été utilisés par ailleurs pour l'entretien des inocula anaérobies.

I.1.2. Caractérisations générales

a. Analyses gravimétriques globales

(i). MS et MV

Les teneurs en matières sèches et volatiles ont été déterminées selon les méthodes standardisées mises en œuvre dans l'analyse des sols (AFNOR, 1985). La teneur en MS est déduite de la teneur en eau mesurée par perte de masse d'un échantillon après passage en étuve à 105 °C pendant 24 heures. Elle est déterminée en triplicats dans des creusets préalablement séchés sur des masses de 1 à 10 g de matériau. Consécutivement à l'analyse de la MS, la teneur en MV est déterminée par mesure de la perte de masse de l'échantillon sec lors de sa calcination à 550 °C dans un four à moufles pendant au moins 4 heures.

(ii). Masse volumique

La masse volumique s'avère nécessaire pour la modélisation de l'impact de la taille des particules où la densité du matériau est utilisée (*cf.* § I.2 Partie C) et afin de déterminer le volume occupé par le déchet au sein des flacons dans les tests biologiques (*cf.* § d et I.2.1.b). Elles ont été mesurées selon la procédure suivante : de 1 à 10 g de matériaux secs sont pesées dans une fiole jaugée de volume adaptée (de 50 à 250 mL) préalablement tarée. Une quantité d'eau suffisante à noyer le matériau est ajoutée et le mélange est légèrement agité puis laissé reposer quelques dizaines de minutes afin que le matériau soit correctement imbibé. De l'eau est ensuite ajoutée jusqu'au trait de jauge. Le volume d'eau totale ajoutée, déterminé par pesée, permet la détermination du volume de l'échantillon. La masse volumique est calculée à partir du rapport de la masse de déchet sec introduite sur le volume occupé par le déchet. Les mesures ont été réalisées en triplicats.

Aux vues des faibles erreurs impliquées sur les volumes gazeux totaux disponibles lors des tests biologiques en considérant une masse volumique de 1 pour le matériau testé, la mesure n'a pas été réalisée sur l'intégralité des échantillons mais principalement sur ceux utilisés pour analyser l'impact de la taille des particules (*cf.* § I.2.3.a).

(iii). Capacité de rétention en eau

La capacité de rétention en eau a été réalisée selon la procédure suivante : 5 g de matériau sec sont placés (sans tassement excessif) dans un buschner au fond duquel a été installé un morceau de biddim. Ce dernier a été préalablement humidifié (par aspersion sous pompe à vide) et l'ensemble buschner et biddim a été préalablement taré. Le matériau est ensuite saturé d'eau (par le haut) jusqu'à ce qu'un écoulement gravitaire soit observé. Le dispositif est laissé tel quel une dizaine de minutes afin d'assurer une bonne absorption d'eau par le déchet (sec). La pompe à vide est ensuite actionnée une minute. Cette opération (saturation puis succion) est renouvelée à trois reprises afin de garantir une imprégnation homogène de l'eau ajoutée. A l'issue de la troisième saturation et après un écoulement gravitaire d'environ trois heures, une première capacité de rétention (C_{RET1}) a été mesurée par pesée, par déduction de la masse d'eau totale ajoutée. Une seconde capacité de rétention en eau (C_{RET2}) a ensuite été évaluée par pesée de la masse totale d'eau présente après action de la pompe à vide durant une minute. Ces deux capacités ont été exprimées en $gH_2O.gMS^{-1}$ (ou en %).

b. Analyses élémentaires

(i). Carbone total

La teneur en carbone total a été déterminée au LGCIE selon la norme ISO 10694 (1995) dont le principe est l'oxydation totale de l'échantillon par combustion à haute température (950 °C) en présence d'un catalyseur suivie d'une mesure du dioxyde de carbone produit par détection infrarouge. Le dosage a été réalisé à l'aide d'un COT-mètre OI Analytical (1020 A). La prise d'essai de quelques dizaines de mg nécessite la répétition de l'analyse pour s'assurer de la fiabilité de la mesure. La mesure du COT est réalisée grâce au même appareillage après traitement de l'échantillon à l'acide afin d'éliminer les hydrogène-carbonates.

(ii). Analyses élémentaires complémentaires

Des analyses élémentaires complémentaires telles que les teneurs en hydrogène (H), en azote total (N) et ammoniacal (N-NH₃), en soufre (S) et en phosphore (P) ont été confiés à des laboratoires extérieurs (laboratoires CESAR pour l'azote et Service Central d'Analyse du CNRS à Solaize pour les autres). Ces analyses n'ont pas été réalisées sur l'ensemble des matériaux étudiés mais principalement sur certains déchets complexes.

c. Analyses biochimiques

Tel que présenté en partie bibliographique, le fractionnement biochimique de Van Soest permet la quantification de quatre fractions organiques différentes par une série de trois solubilisations successives (extractions séquentielles), à l'aide de différents solvants appropriés.

L'analyse a été effectuée à quatre reprises sur différents matériaux mais n'a été menée à son terme que lors de la première mise en œuvre, sur l'échantillon BAG uniquement, en collaboration avec O. Joseph. Sur les déchets complexes, différents problèmes ont été rencontrés et, au regard de ceux-ci ainsi que des contraintes inhérentes au protocole, cette méthode a par la suite été abandonnée. Le protocole et les matériels utilisés ainsi que les problèmes rencontrés sont présentés en Annexe 5.

d. DBOS

La Demande Biochimique en Oxygène sur Solide a été déterminée, pour la majorité des matériaux broyés à 1 mm, par incubations à l'aide du matériel OxiTopTM, dans une phase liquide comprenant solution minérale et inoculum, sous agitation à 30 °C dans l'obscurité. La DBOS constitue un équivalent de la DBO « classique » mais réalisée sur matériaux solides en suspension aqueuse. Les objectifs de sa mise en œuvre ont été d'une part d'étudier l'existence de corrélations avec les caractéristiques chimiques ainsi qu'avec les résultats de biodégradation obtenus en anaérobiose et d'autre part d'évaluer l'additivité des propriétés ainsi mesurées à l'aide du déchet MIX.

(i). Principe général

Une quantité précise du matériau à tester est introduite dans chaque flacon en phase liquide composée de solution minérale et d'inoculum. Les flacons sont clos hermétiquement à l'aide d'une « tête » OxiTop™. La dégradation biologique du substrat carboné conduit à la consommation de l'oxygène présent dans le flacon ainsi qu'à la production de dioxyde de carbone. Ce dernier est piégé grâce à des pastilles de soude placées dans une nacelle suspendue au-dessus du « milieu réactionnel ». Ainsi, la consommation d'oxygène se traduit par une dépression au sein du flacon, dépression mesurée automatiquement par la tête OxiTop™ à une fréquence dépendante de la durée totale de l'essai. En supposant que seul l'oxygène consommé au cours du test est à l'origine de la baisse de pression et que l'intégralité du CO₂ produit est piégée par la soude, la dépression mesurée est proportionnelle au volume d'oxygène consommé qui peut donc être déterminé (*cf.* § I.1.2.d(iii)).

(ii). Protocole mis en œuvre :

Les **incubations** ont été réalisées dans une chambre thermostatée à 30 °C et à l'obscurité. Une certaine quantité de matériau a été pesée directement au sein de chaque flacon et mise en suspension dans un mélange de solution minérale et d'inoculum. La solution minérale et l'inoculum ont été préalablement mélangés en bécher en proportion volumique égale et maintenus sous agitation durant les prélèvements réalisés à l'aide de seringues de 50 mL. Des témoins négatifs, de même composition mais dans lesquels aucun substrat n'était apporté, ont accompagné chaque expérimentation afin de pouvoir soustraire la consommation d'oxygène due à l'inoculum seul. Chacun des « substrats » a été testé en triplicats. En cours d'incubation, les dépressions au sein de chaque flacon ont été régulièrement suivies à l'aide du boîtier OxiTop™ qui permet des relevés rapides grâce au système de communication infrarouge le reliant aux têtes de mesures. Afin de renouveler l'air des milieux et d'assurer la présence d'une quantité non limitante d'oxygène, les bouteilles étaient ouvertes et aérées quelques minutes à l'aide de pompes d'aquarium à plusieurs reprises au cours d'une incubation. Une table d'agitation orbitale ou des agitateurs magnétiques ont été utilisés pour l'agitation des milieux.

Dans un premier temps, de 0,5 à 1 gramme de matière (selon le taux de MV du matériau considéré) ont été incubés dans 50 mL de liquide (25 mL de solution minérale et 25 mL d'inoculum) afin d'obtenir des concentrations de l'ordre de 10 ± 1 gMV.L⁻¹. De nombreuses séries ont été réalisées à cette concentration qui a par la suite été abaissée car des phénomènes d'inhibition ont été observés lors des dernières séries (cinétiques chaotiques et forte variabilité entre répliqués). Afin de ne pas réduire la quantité de matériau testé, notamment pour assurer la représentativité des échantillons complexes, la quantité de liquide mise en œuvre a été augmentée à 100 mL avec toujours la même proportion solution minérale/inoculum impliquant des concentrations de 5 ± 1 gMV.L⁻¹. Afin d'analyser la totalité des matériaux avec le matériel disponible et de manière satisfaisante (*a priori* sans inhibitions), plusieurs séries d'incubation ont été nécessaires. Le Tableau 18 présente les expérimentations sélectionnées *in fine*, les matériaux testés ainsi que les conditions opératoires mises en œuvre.

Tableau 18 : Conditions expérimentales des incubations et matériaux testées en aérobiose

Exp.	Matériaux testés	V _{inoculum} (mL)	V _{minéral} (mL)	Concentration (gMV.L ⁻¹)
1	FG FGF BRUT MAT LAN TIL BAG	25	25	10 ± 1
2	PB PC PJ CELL	25	25	10 ± 1
3	FGb DA DV PETT TEXTS PMAG BOIS CELL	50	50	5 ± 1
4	DA MIX TETRAB TEXTC BOIS CELL	50	50	5 ± 1

Le **milieu minéral** a été réalisé selon un protocole mis au point au laboratoire (Pestre, 2007). Il est préparé à partir de trois solutions A, B et C dont la composition ainsi que celle du milieu est décrite Tableau 19.

Tableau 19 : Composition du milieu minéral utilisé pour les tests de DBOs

Solutions	Constituants	Quantités
Milieu minéral	Solution A	40 mL
	Solution B	30 mL
	Solution C	30 mL
	H ₂ O	qsp1 litre
Solution A	KH ₂ PO ₄	28,25 g
	K ₂ HPO ₄	146,08 g
	H ₂ O	qsp1 litre
Solution B	CaCl ₂ .2H ₂ O	3,66 g
	NH ₄ Cl	28,64 g
	H ₂ O	qsp1 litre
Solution C	MgSO ₄ , 7H ₂ O	3,06 g
	FeSO ₄ , 7H ₂ O	0,7 g
	ZnSO ₄ , 7H ₂ O	0,4 g
	H ₂ O	qsp1 litre

Le pH du milieu final doit être proche de la neutralité ($7 \pm 0,2$). Les solutions A, B et C peuvent être conservées au réfrigérateur 6 mois et réutilisées si elles ne présentent pas de précipités.

L'**inoculum** a été réalisé au laboratoire à partir de résidus de bagasse non broyés incubés dans de la solution minérale (*cf.* ci après) et a été entretenu à la température de réalisation des essais dans une colonne de plexiglas maintenue sous bullage permanent d'air à l'aide d'une pompe à aquarium. L'apparition d'un floc bactérien a été rapide, la bagasse servant à la fois de source endogène cellulolytique, de support de croissance et de source carbonée. Avant le lancement des essais, l'ensemble du dispositif était grossièrement agité et un volume suffisant à la réalisation des tests était prélevé puis laissé à décanter. La phase liquide ainsi obtenue, exempte de grosses particules, a été utilisée pour inoculer les tests.

(iii). Méthodes analytiques et exploitation des données

La **consommation d'oxygène** est déterminée à partir des mesures manométriques. Un premier traitement des données vise à cumuler ces mesures de dépressions, la pression étant ramenée à pression atmosphérique lors de chaque ouverture des flacons pour leur aération, et également à soustraire la respiration moyenne des témoins afin de ne comptabiliser que la consommation relative aux substrats. La seconde étape est de convertir les mesures de dépression en volume d'oxygène consommé à l'aide de la loi des gaz parfait. Les tests sont réalisés à volume et température constants et on a donc, au temps t_1 , $P_1 V_{Gaz} = n_1 RT$ et au temps t_2 , $P_2 V_{Gaz} = n_2 RT$ avec V_{Gaz} = volume de l'espace gazeux disponible dans les flacons = $V_{Total} - V_{Suspension}$

Remarque : un V_{Total} moyen de 503 mL pour les flacons utilisés a été déterminé par pesée de la quantité d'eau nécessaire pour remplir totalement les flacons. Ce volume tient compte de celui de la nacelle et des grains de soude. Le volume des agitateurs a également été déterminé et soustrait lorsque l'essai en contenait.

Le nombre de moles de gaz consommées entre t_1 et t_2 est donc :

$$n_2 - n_1 = \Delta n = (P_2 - P_1) \frac{V_{Gaz}}{RT} = \frac{\Delta P \cdot V_{Gaz}}{RT}$$

D'où une quantité d'oxygène consommée exprimée par gramme de matière sèche testée de :

$$m(O_2) / g(MS) = - \frac{\Delta P \cdot V_{Gaz}}{R \cdot T} \times \frac{M_{O_2}}{m_{testée}}$$

avec : ΔP , variation de pression (mbar), V_{Gaz} = volume de l'espace gazeux (L), M_{O_2} , masse molaire du dioxygène (32 g.mol⁻¹), R , constante des gaz parfait (83,14 L.mbar.mol⁻¹.K⁻¹), T , température (K), $m_{testée}$, quantité de MS testée (g).

Des **régressions exponentielles** ont permis de déterminer, à partir des consommations cumulées d'oxygène présentant une forme exponentielle, deux paramètres, l'un cinétique, k , la constante de vitesse, et l'autre stoechiométrique, $DBOS_{\infty}$, la consommation ultime d'oxygène atteint selon l'équation :

$$DBOS(t) = DBOS_{\infty} \cdot (1 - e^{-k \cdot t})$$

avec : $DBOS(t)$, la consommation cumulée d'oxygène (mgO₂.gMV⁻¹ ou mgO₂.gMS⁻¹) au temps t (j) ; $DBOS_{\infty}$, la consommation ultime d'oxygène (mgO₂.gMV⁻¹ ou mgO₂.gMS⁻¹) ; k , la constante de vitesse (j⁻¹).

La constante de vitesse est inversement proportionnelle au « temps de demi vie » $t_{1/2}$, temps nécessaire à la consommation de la moitié de l'oxygène consommable (à la dégradation de la moitié de la matière dégradable). La Figure 11 illustre l'allure d'une telle courbe et précise la signification des deux paramètres associés, $DBOS_{\infty}$ et k .

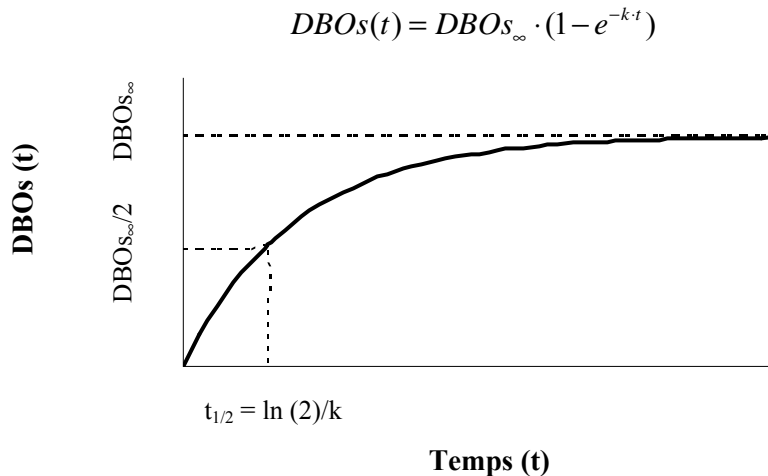


Figure 11 : Courbe exponentielle et paramètres associés

Les paramètres $DBOs_{\infty}$ et k ont été estimés à l'aide de la fonction « solver » de Microsoft Excel. Cette fonction permet de minimiser la somme des différences au carré entre valeurs expérimentales et valeurs théoriques associées au « modèle », Eq. **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

Un **pourcentage de minéralisation** peut être calculé en établissant une consommation d' O_2 théorique maximale et en exprimant les résultats obtenus en pourcentage de cette consommation maximale théorique. Cette dernière peut être déterminée à l'aide de la réaction de minéralisation totale du glucose : selon l'équation $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$, la consommation d'oxygène est de 1,066 g d' O_2 par g de glucose dégradé soit une $DBOS$ théorique de $1066 \text{ mg } O_2 \cdot gMV^{-1}$.

De la même manière, la $DBOS$ théorique maximale exprimée par rapport à la quantité de carbone testée est de $2675 \text{ mg } O_2 \cdot gCT^{-1}$ (1 g de glucose contenant 0,4 g de carbone).

Ainsi, en assimilant à du glucose la matière organique des substrats testés, un pourcentage de minéralisation (%min) peut être calculé selon :

$$\% \text{ min} = \frac{DBOS_{\text{exp}} (\text{mg } O_2 \cdot gMV^{-1})}{1066} \times 100 \text{ par rapport au contenu en MV ou}$$

$$\% \text{ min} = \frac{DBOS_{\text{exp}} (\text{mg } O_2 \cdot gCT^{-1})}{2675} \times 100 \text{ par rapport au contenu en CT.}$$

I.2. Incubations anaérobies

Tout d'abord, le protocole général, commun à toutes les incubations réalisées en anaérobiose, est présenté. Les expérimentations accomplies dans le but de définir des conditions d'obtention d'une dégradation optimisée font l'objet de la partie suivante et s'accompagnent de l'étude de facteurs d'influence subis (principalement le ratio I/S) ou spécifiquement mis en œuvre telles que la nature du substrat, l'agitation ou la présence de Na_2S dans la solution minérale. Enfin, dans une dernière partie, sont détaillés les tests réalisés pour l'étude de facteurs d'influence spécifiques telles que la taille des particules, la nature de l'inoculum ou la teneur en eau.

I.2.1. Protocole général

a. Incubations

Les **incubations** anaérobies ont été réalisées en flacons de différentes tailles (flacons en verre borosilicaté type GL 45 de 2000, 500 et 250 mL et flacons type pénicilline de 125 mL) dans une chambre noire thermostatée à 35 °C selon le protocole général suivant : une quantité précise du matériau à tester ainsi qu'un volume connu de solution minérale (*cf.* composition ci après) sont introduits dans les bouteilles placées ensuite sous flux d'azote afin d'en chasser l'oxygène présent. Après quelques minutes de « dégazage », un volume d'inoculum est ajouté sous flux d'azote avec une seringue et les bouteilles sont fermées à l'aide d'une capsule et d'un bouchon plastique (en aluminium pour les flacons de 125 mL) permettant les mesures de pression et garantissant l'étanchéité. Des flacons témoins, dans lesquels seuls l'inoculum et la solution minérale sont introduits, permettent de déterminer la production de l'inoculum seul et de la retrancher, si nécessaire, aux productions des flacons « tests ». La production de biogaz est suivie par un relevé manométrique réalisé à l'aide d'un manomètre (Digitron 2085P) muni d'aiguilles spécifiques (« BD Microlance needles », $0,3 \times 13$ mm). A chaque relevé, la pression dans les bouteilles est ramenée par dégazage jusqu'à 1100 mbar afin d'éviter les pressions excessives (la limite supérieure du manomètre étant de 2085 mbar). La composition du biogaz (CH_4 , CO_2 , N_2 , O_2 et H_2S) est déterminée par micro chromatographie en phase gazeuse par prélèvement direct au sein des bouteilles à l'aide des mêmes aiguilles que pour les mesures de pression et les dégazages. Les essais sont suivis jusqu'à l'arrêt de la production de biogaz.

Des boues provenant d'un digesteur anaérobie traitant les eaux usées de la municipalité de Chambéry ont été utilisées, pour la plupart des expérimentations, en tant qu'**inoculum** de « référence » (nommé $\text{Inoc}_{\text{step}}$). Quelques modifications de la nature de l'inoculum ont été évaluées et sont présentées au § I.2.3.b. Ces boues ont été échantillonnées sur le site à deux reprises et ramenées au laboratoire en bidon de 5 litres équipé d'un clapet empêchant toute entrée d'air. Elles ont été stockées en chambre thermostatée à 35 °C jusqu'à la réalisation des essais afin d'assurer la réadaptation des microorganismes aux températures mésophiles et également la dégradation des éventuelles matières organiques biodégradables résiduelles. L'inoculum a été entretenu en compensant les volumes soustraits par ajout de solution minérale à la boue restante et en l'alimentant avec de la cellulose et des extraits de levures. Ayant potentiellement évolué dans la durée de la thèse, l'inoculum a été analysé au lancement de la plupart des expérimentations pour son contenu en MS et en MV ainsi que le pH et la

teneur en COT et CIT de sa phase liquide (après filtration à 0,45 μm). Au final, trois boues ont été distinguées, nommées Inoc_{step} 1, 2 et 3. Inoc_{step} 1 est la boue récupérée à l'issue du premier prélèvement et entretenue quelque peu « à l'aveugle ». Inoc_{step} 2 a été récupéré lors du second prélèvement sur site et a été entretenue à l'aide d'un dispositif expérimental présenté à l'Annexe 6 permettant un suivi de son activité. Inoc_{step} 3 est issu de la même boue après plusieurs mois d'entretien.

La **solution minérale** « de référence » (cf. modifications présentées en § I.2.3.b) a été réalisée selon les préconisations de la norme ISO 11734 (1995) relatives à la mesure de la biodégradabilité ultime de composés organiques dans les boues de digesteur. Sa composition est la suivante : un tampon phosphate (0.27 g de KH_2PO_4 , 1.12 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) ainsi que des sels minéraux (0.53 g de NH_4Cl , 0.075 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.10 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) sont dissous dans 1000 mL d'eau permutée. 3 mL d'une solution d'éléments traces contenant 5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de H_3BO_3 , 5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de ZnCl_2 , 3 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de CuCl_2 et 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont ensuite ajoutés à un litre de la solution précédente.

b. Quantité et qualité du biogaz produit

Le **volume de biogaz produit** est déduit des mesures de pression selon la loi des gaz parfait. Les tests sont réalisés à volume et température constants, on a donc : au temps t_1 , $P_1 V_{\text{Gaz}} = n_1 RT$ et au temps t_2 , $P_2 V_{\text{Gaz}} = n_2 RT$ avec V_{Gaz} = volume de l'espace gazeux disponible dans les flacons = $V_{\text{Total}} - V_{\text{Suspension}}$.

Le V_{Total} moyen a été déterminé pour chaque type de flacon utilisé (2000, 500, 250 et 125 mL) par pesée de la quantité d'eau nécessaire pour remplir totalement les flacons. Le $V_{\text{Suspension}}$ a été déterminé en prenant en compte les volumes de solution minérale, d'inoculum et d'échantillon.

Remarque : pour certaines expérimentations, la masse volumique a été supposée égale à 1 au regard des résultats préliminaires et des masses faibles utilisées lors de la plupart des tests (cf. § I.1.2.a(ii)).

Le nombre de moles de gaz produites entre t_1 et t_2 est obtenu selon la relation suivante :

$$n_2 - n_1 = \Delta n = (P_2 - P_1) \frac{V_{\text{Gaz}}}{RT} = \frac{\Delta P \cdot V_{\text{Gaz}}}{RT}$$

Le volume d'une mole de gaz parfait à la pression P et à la température T étant de :

$$V_{\text{molaire}} = \frac{RT}{P} \text{ litres avec T en K et P en atm, il est possible d'en déduire un volume de biogaz produit}$$

$$\text{de : } V_{\text{Biogaz}} = V_{\text{molaire}} \cdot \Delta n = V_{\text{molaire}} \cdot \frac{\Delta P \cdot V_{\text{Gaz}}}{RT} = \frac{\Delta P \cdot V_{\text{Gaz}}}{P}$$

Ce volume correspond à la quantité de biogaz produit à pression et température utilisées pour le calcul du V_{molaire} soit 1013 mbars et 308 K (35 °C). Une correction est nécessaire afin de l'exprimer dans les

$$\text{CNTP (273 K et 1013 mbars) selon : } V_{\text{CNTP}} = V_{308 \text{ K}} \frac{273}{308} = \frac{\Delta P \cdot V_{\text{Gaz}}}{P} \cdot \frac{273}{308}$$

Le volume de gaz produit entre deux mesures de pression est calculé grâce à la formule précédente et la production cumulée de biogaz peut donc être déterminée et exprimée en normo volumes de biogaz par quantité de matériaux.

La **composition du gaz** a été suivie à l'aide d'un micro chromatographe Agilent à phase gazeuse (Hélium) équipé de deux colonnes munies de détecteurs à conductivité thermique : une colonne « Poraplot U » pour la séparation du CO₂ et de l'H₂S et une colonne moléculaire « Molsieve » pour O₂, N₂ et CH₄. Les analyses ont été réalisées approximativement tous les 3-4 jours en début d'incubation, durant la phase de forte production, puis moins fréquemment, de manière quasi hebdomadaire jusqu'à la fin des expérimentations.

Les analyses du biogaz formé étant faites moins fréquemment que les mesures de production, des interpolations linéaires ont été effectuées afin d'estimer la composition du biogaz en dioxyde de carbone, méthane et sulfure d'hydrogène pour chaque mesure de pression. Les productions « instantanées » de biogaz ont ensuite été pondérées afin d'obtenir les productions cumulées respectives de chaque gaz.

c. Régressions sur les courbes de productions cumulées de biogaz

Deux types de régressions ont été réalisés sur les productions cumulées de méthane ou de biogaz obtenues.

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 stoechiométrique, Pot_{∞} , le potentiel ultime de biogaz (ou de méthane) atteint, selon l'équation suivante (*cf.* illustration de la courbe Figure 11, § I.1.2.d(iii), présentée pour les consommations d'oxygène obtenues en aérobiose) :

$$Pot(t) = Pot_{\infty} \cdot (1 - e^{-k \cdot t})$$

avec : $Pot(t)$, production cumulée de biogaz ou de méthane (mL.gMS⁻¹ ou mL.gMV⁻¹) en fonction du temps t (j), Pot_{∞} , potentiel ultime de biogaz (mL.gMS⁻¹ ou mL.gMV⁻¹), k , constante de vitesse (j⁻¹)

L'équation de **Gompertz modifiée** (Lay *et al.*, 1996) a été utilisée afin d'analyser les productions cumulées de méthane obtenues pour chaque expérimentation, et particulièrement celles présentant des phases de latence. 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 dans une culture « batch ». Elle s'exprime selon :

$$Pot(t) = Pot_{\infty} \cdot \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R_m \cdot e}{Pot_{\infty}} (\lambda - t) + 1 \right] \right\}$$

avec $Pot(t)$, production cumulée de méthane (mL.gMS⁻¹) en fonction du temps t (j), λ , temps de latence (j), Pot_{∞} , potentiel ultime de méthane (mL.gMS⁻¹), R_m , vitesse maximale de production de méthane (mL.gMS⁻¹.j⁻¹), e , exponentiel de un.

L'équation de Gompertz permet de représenter des courbes d'allure sigmoïdale à l'aide de trois paramètres explicites. La Figure 12 illustre l'allure d'une telle courbe et précise la signification des trois paramètres associés, Pot_{∞} , R_m et λ .

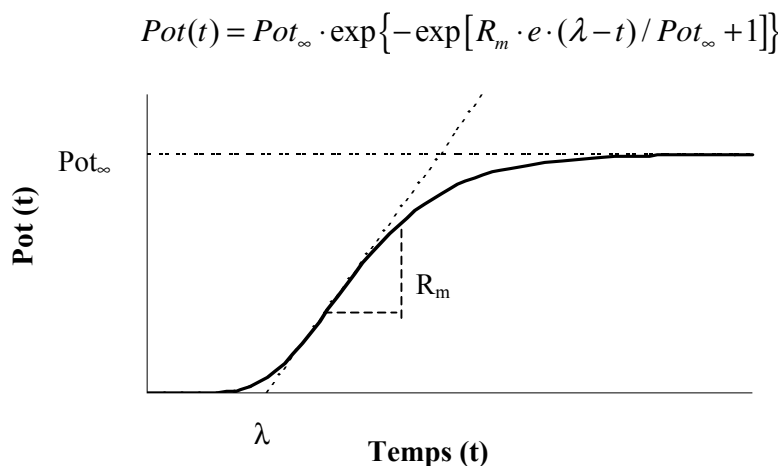


Figure 12 : Courbe de Gompertz et paramètres associés

Les potentiels ultimes (Pot) ont été calculés à partir de la moyenne des deux ou trois dernières valeurs des courbes de productions cumulées de biogaz ou de méthane. Les paramètres cinétiques, k ou R_m et λ ont été estimés à l'aide de la fonction « solver » de Microsoft Excel, en minimisant la somme du carré des différences entre valeurs expérimentales et valeurs théoriques associées au « modèle » utilisé.

Contrairement aux consommations d'oxygène obtenues en aérobiose, la production cumulée de biogaz a souvent terminé avec une pente nulle. Ainsi, le paramètre Pot_{∞} a été déterminé expérimentalement, ceci permettant de n'avoir plus que deux paramètres à calculer avec la fonction « solveur ».

d. Calcul du pourcentage de minéralisation

Un pourcentage de minéralisation peut être calculé en établissant une production théorique maximale et en exprimant les potentiels obtenus en pourcentage de cette dernière. Celle-ci peut être déterminée à l'aide de la réaction de « minéralisation » totale du glucose : $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3CH_4 + 3CO_2$. Selon cette réaction, la production de biogaz est de 0,746 L (biogaz) par g de glucose dégradé (à 0 °C) soit un potentiel théorique de 746 mL (biogaz).gMV⁻¹ et de 373 mL (CH₄).gMV⁻¹.

De la même manière, la production de biogaz théorique maximale exprimée par rapport à la quantité de carbone testée est de 1865 mL (biogaz).gCT⁻¹ (1 g de glucose contenant 0,4 g de carbone) et de 933 mL (CH₄).gCT⁻¹.

Ainsi, en assimilant la matière organique à du glucose, un pourcentage de « minéralisation » (% min) peut être calculé selon :

$$\% \text{ min} = \frac{P_{\text{biogaz}_{\text{exp}}} (\text{mL.gMV}^{-1})}{746} \times 100 \text{ par rapport au contenu en MV ou}$$

$$\% \text{ min} = \frac{P_{\text{biogaz}_{\text{exp}}} (\text{mL.gCT}^{-1})}{1865} \times 100 \text{ par rapport au contenu en CT,}$$

et de la même manière pour les productions de méthane.

I.2.2. Conditions opératoires optimisées

Plusieurs séries d'incubations ont été réalisées avant de parvenir à une dégradation anaérobie optimale, c'est-à-dire présentant une cinétique exponentielle de production du biogaz (et plus précisément du méthane) sans phase de latence puis une phase « plateau » correspondant au potentiel ultime de biogaz (ou de méthane) du matériau testé.

Dans cette partie, la série d'essais ayant conduit à la mise au point des conditions optimisées est tout d'abord présentée puis, au regard des résultats obtenus, le protocole appliqué à la caractérisation de la majorité des matériaux étudiés est détaillé au § b.

a. Incubations de mise au point

Des retards importants (> 10 jours) des productions de méthane ont été observés lors de nombreuses incubations préliminaires réalisées sur différents déchets. Afin d'étudier l'impact de certaines conditions de mise en œuvre du test sur un nombre limité de substrats, une mise au point est apparue nécessaire. Plusieurs facteurs d'influence ont été étudiés :

- la nature du matériau testé ; les fines grises (FG) ont été utilisées en tant que matériau représentatif d'un DMA complexe et la cellulose Avicel (CELL), en tant que matériau de référence, de dégradation théorique connue ;
- la proportion en inoculum ; les quantités utilisées dans la littérature sont variables et la concentration en inoculum constitue un facteur d'influence reconnu (*cf.* § IV.3). La concentration utilisée lors des essais préliminaires était de 10 % ($V_{\text{inoculum}}/V_{\text{total}}$) et trois concentrations ont été testées ici : 10, 50 et 100 %
- le mode d'agitation est également susceptible d'affecter la dégradation. Deux modes ont été testés, les agitations « manuelle et quotidienne » ou « magnétique et permanente »
- enfin, l'absence de Na_2S dans la solution minérale (dont l'emploi est préconisé dans la procédure ISO 11734, 1995) a été évaluée du fait des nuisances olfactives et des risques qu'entraîne son emploi.

Tous ces essais ont été réalisés à une concentration de $9 \pm 1 \text{ gMV.L}^{-1}$. Cette concentration a été choisie en tant que compromis dans le but de tester une quantité suffisante de matériau, permettant l'obtention d'une production de biogaz significative, et également d'assurer la représentativité de l'échantillon aux vues de l'hétérogénéité des déchets complexes (pour ces mêmes raisons, Hansen *et al.* (2004)

emploient une concentration de 20 gMV.L^{-1} mais observent des phénomènes d'inhibition pour certains matériaux). D'autre part, cette concentration apparaît aux vues de la littérature ainsi que des résultats d'incubations préliminaires comme une limite maximale afin d'éviter une charge organique initiale trop élevée susceptible de déséquilibrer la balance acidogène / méthanogène. Le Tableau 20 récapitule les conditions expérimentales mises en œuvre et précise le nom donné à chaque expérimentation :

Tableau 20 : Récapitulatif des conditions d'incubation mises en œuvre lors de l'essai de mise au point du test d'incubation anaérobie (PBM)

Expérience	C _{Matériau} (gMV.L ⁻¹)	Présence de Na ₂ S	Mode d'agitation	V _{inoculum} / V _{total} (%)
FG 1	8,5	oui	manuel	10
FG 2		non	manuel	10
FG 3		oui	manuel	50
FG 4		oui	manuel	100
FG 5		oui	magnétique	50
FG 6		oui	magnétique	100
CELL 1	9,5	oui	manuel	50
CELL 2		oui	manuel	100
CELL 3		oui	magnétique	50
CELL 4		oui	magnétique	100

Les expériences FG 1 et 2 ont été réalisées dans des flacons de 2 L afin de reproduire les conditions du protocole initial. Des flacons de 250 mL ont été utilisés pour les autres expérimentations afin d'éviter une consommation excessive d'inoculum et également de permettre l'agitation de FG 5 et 6 ainsi que de CELL 3 et 4, réalisée à l'aide d'une table d'agitation magnétique. Une seconde solution minérale a été préparée dans les mêmes conditions que celles décrites § I.2.1.a sans ajout de Na₂S.9H₂O pour l'expérimentation FG 2.

Au terme de soixante jours d'incubation, alors que la production était stoppée depuis plusieurs jours sur les expérimentations FG, des ajouts complémentaires de matière ont été réalisés afin d'étudier l'impact des conditions initiales sur la cinétique et la stoechiométrie de la réaction. En effet, aucune des conditions mises en œuvre préalablement n'avait permis de satisfaire les objectifs, c'est-à-dire l'obtention d'une cinétique exponentielle de production de biogaz (ou de méthane). Ces ajouts ont été réalisés sur l'expérience FG 5, cet essai ayant présenté les cinétiques les plus rapides lors de la première incubation. 4 gMV.L⁻¹ de FG ont été introduits sous flux d'azote dans l'un des triplicats (FG 5a) et la même quantité de cellulose dans un second (FG 5b). Le troisième flacon (FG 5c) a été conservé tel quel en tant que nouveau témoin et afin de retrancher sa production de biogaz à celles des ajouts. Ces essais ont été nommés Ajout FG et Ajout CELL et ont été suivis jusqu'à l'arrêt des productions de biogaz. Les expérimentations CELL 1 à 4 ont été poursuivies jusqu'à 90 jours, la production de biogaz n'étant pas achevée à 60 jours.

En fin d'incubation, les phases liquides de certains essais ont été analysées pour leur pH ainsi que leur contenu en carbone total et carbone inorganique total, après filtration à 0,45 µm. Seules les

expérimentations présentant des caractéristiques très différentes en terme de compositions et de réponses ont été utilisées : FG 2 et FG 5 ainsi que CELL 3 et 4.

b. Incubations en conditions optimisées

Les deux objectifs principaux de ces incubations ont été :

- obtenir une cinétique se rapprochant au mieux d'une cinétique exponentielle pour chaque matériau afin de déterminer leur vitesse d'hydrolyse en conditions optimales
- vérifier l'additivité des propriétés mesurées sur chaque fraction de DMA à l'aide du déchet MIX

L'incubation par ajout de matière à l'issue d'une première dégradation (*cf.* § I.2.2.a Incubations de mise au point) ayant permis l'obtention de cinétiques exponentielles, le protocole optimisé suivant a été établi : les substances broyées à 1 mm sont incubées en triplicats en phase liquide à une concentration maximale de 10 g MV.L⁻¹, sous agitation, à 35 °C. La phase liquide est composée de 50 % d'inoculum et 50 % (v/v) de solution minérale telle que décrite au § I.2.1.a (sans ajout de Na₂S.9H₂O). Des témoins négatifs, de même composition mais ne contenant aucun substrat, sont également réalisés afin de déterminer « le bruit de fond » de l'inoculum. A l'issue de cette première incubation, lorsque la production de biogaz est terminée (production quasi nulle sur plusieurs jours), un nouvel apport de substrat est réalisé sous flux d'azote et une seconde incubation est menée à une concentration de 3 à 5 gMV.L⁻¹. En fin d'incubation, les phases liquides sont analysées, après filtration à 0,45 µm, pour leur pH ainsi que leur contenu en carbone total et carbone inorganique total.

Les constantes de vitesse obtenues lors des secondes incubations (par ajouts de matière) ont notamment été utilisées en partie modélisation (*cf.* § I.1 Partie C) pour interpréter les réponses obtenues lors des premières incubations pour chaque déchet ou fraction de déchet. La comparaison des dégradations, expérimentale et calculée, du déchet MIX a été réalisée à l'aide des paramètres identifiés lors des premières incubations de chaque fraction de DMA (ce résultat est présentée en fin de partie « résultats et discussion » car trois matériaux, PB, PC et PJ ont été caractérisés dans des conditions particulières, lors de séries spécifiques présentés dans le prochain paragraphe).

Des bouteilles de petites tailles, 250 et 500 mL, ont été utilisées afin d'assurer l'agitation des milieux, réalisée à l'aide d'une table d'agitation orbitale, durant la totalité des expérimentations. Plusieurs séries d'incubations ont été menées afin d'analyser l'ensemble des matériaux.

- les déchets complexes (LAN, FGF, BRUT et MAT) ont été étudiés d'abord, à une concentration initiale de 10 ± 1 gMV.L⁻¹
- les fractions organiques de DMA ont été analysées plus tardivement à une concentration initiale de 5 ± 1 gMV.L⁻¹ lors de deux séries d'incubations

Le Tableau 21 résume les matériaux testés et les conditions opératoires mises en œuvre lors de chaque série.

Tableau 21 : Conditions expérimentales des incubations optimisées et matériaux testés lors de chaque série d'incubations

Incubations	Inoculum	1 ^{ère} incubation		2 ^{ème} incubation	
		Matériau	gMV.L ⁻¹	Ajout de	gMV.L ⁻¹
Série 1	Is ₁	LAN	10	LAN	3
		FGF	11	FGF	3
		BRUT	10	BRUT	3
		MAT	10	MAT	4
		T1 Cell	10	-	-
Série 2	Is ₂	DV	5	DV	3
		FGb	6	FG	3
		DA	9	DA	5
		PETT	5	PETT	5
		PMAG	5	PMAG	3
		TEXTS	5	TEXTS	5
		T2 Cell	10	-	-
Série 3	Is ₃	BOIS	5	BOIS	5
		TEXTC	5	TEXTC	3
		TETRAB	4	TETRAB	5
		YE	4	YE	5
		MIX	5	-	-
		T3 Cell	5	CELL	5

La quasi-totalité des substrats a ainsi été testée selon cette procédure. Certains matériaux simples tels que TIL et BAG n'ont été incubés qu'une seule fois et aucun ajout n'a été réalisé, du fait de leur cinétique de dégradation très lente notamment (*cf.* § I.2.3.a). Par ailleurs, les papiers PB PC et PJ ont été analysés en « condition d'ajout » uniquement, durant l'étude de facteurs d'influence spécifiques (*cf.* partie suivante, § I.2.3.a).

I.2.3. Etude de facteurs d'influence spécifiques

Plusieurs séries d'incubations ont été mises en œuvre afin d'étudier des facteurs d'influence spécifiques.

a. Taille des particules

L'effet de la taille des particules sur la dégradation anaérobie a été évalué à l'aide de différents matériaux selon deux procédures.

Tout d'abord, les **trois papiers**, carton (PC), de bureau (PB) et journaux (PJ), ont été utilisés broyés à 10 et 1 mm. Afin d'évaluer l'impact de la taille des particules dans des conditions optimales au regard d'éventuels autres facteurs d'influence, ces papiers ont été incubés en « conditions d'ajouts », telles que décrites précédemment (§ I.2.2.a et I.2.2.b), c'est-à-dire par ajout complémentaire de matière à des tests d'incubation achevés. Une série de tests PBM préalablement mis en œuvre par Morais (2006) a été utilisée. Cet essai avait pour but d'évaluer les potentiels résiduels de déchets d'ores et déjà incubés en anaérobiose. La production de biogaz était terminée depuis plus de 20 jours au lancement de la présente étude. Environ 6 g de papier ont été ajoutés par flacon sous flux d'azote conduisant à des concentrations de matière de 4-5 g MV.L⁻¹. 18 flacons étaient disponibles et chaque substrat (PC, PB, PJ, PC10, PB10 et PJ10) a ainsi été testé en triplicats jusqu'à l'arrêt de la production de biogaz. De part leur taille importante (flacons de 2 L), les flacons ont été agités manuellement au mieux quotidiennement.

Par ailleurs, deux autres matériaux, le **bois de tilleul** et la **bagasse** de canne à sucre (TIL et BAG), ont été incubés dans les conditions décrites au § I.2.2.b *i.e.* à une concentration d'environ 9 g MV.L⁻¹, sous agitation à 35 °C, la phase liquide étant composée de 50 % v/v inoculum et 50 % v/v solution minérale (sans ajout de Na₂S.9H₂O). Des flacons de 250 mL ont été utilisés pour les matériaux broyés à 1 mm (TIL et BAG) avec 60 mL de solution minérale, 60 mL d'inoculum (Inoc_{step} 1) ainsi qu'environ 1,25 g de matériau solide. Afin d'assurer la représentativité des prises d'essais pour les matériaux broyés à 4 mm (TIL4 et BAG4), des flacons de plus grande taille (500 mL) ont été utilisés pour leur incubation et la quantité de chacun des constituants impliqués dans le test a été doublée. Du fait des cinétiques obtenues et afin d'observer les effets à long terme au niveau stoechiométrique notamment, la production de biogaz de ces essais a été suivie durant près de 250 jours.

Le Tableau 22 récapitule le nom donné aux différents essais et les conditions générales de mise en œuvre.

Tableau 22 : Récapitulatif des conditions opératoires des incubations pour l'analyse des effets de la taille des particules et matériaux testés

	Essai	Flacon (mL)	Concentration (gMV.L ⁻¹)	Conditions générales
Série 1	PC	2000	4,7	Ajouts des matériaux à des tests PBM achevés Agitation manuelle et quotidienne
	PC 10	2000	4,7	
	PB	2000	4,5	
	PB 10	2000	4,5	
	PJ	2000	4,3	
	PJ 10	2000	4,2	
Série 2	TIL	250	9	Incubations dans 50 % (v/v) inoculum (Is ₁) et 50 % solution minérale Agitation magnétique et permanente
	TIL 4	500	9	
	BAG	250	9,5	
	BAG 4	500	9,5	

b. Nature de l'inoculum

Afin d'étudier l'impact éventuel de la nature de l'inoculum utilisé sur un nombre restreint de matériaux, les déchets BRUT et MAT ont été testés dans différentes conditions d'inoculation :

Tout d'abord, **deux autres inocula** que $\text{Inoc}_{\text{step}}$ ont été utilisés. L'un a été constitué à partir de lixiviats de réacteurs anaérobies de laboratoire mis en œuvre par Morais (2006). Ces réacteurs avaient pour but de simuler les conditions d'enfouissement de déchets ménagers prétraités et se trouvaient en phase méthanogène (forte proportion de méthane dans le biogaz) au moment du prélèvement. L'autre a été réalisé à partir de fumier de vache récupéré auprès d'un agriculteur des Monts du Lyonnais. Après incubation en fût de 25 litres à 35 °C pendant près de deux semaines, deux litres de la phase liquide ont été prélevés afin de constituer l'inoculum, le fumier contenant une forte proportion de matériaux solides faiblement dégradables (paille). Les deux inocula ainsi obtenus, nommés respectivement I_d et I_f , ont été conservés à 35 °C dans des flacons Schott de 2 litres, chacun équipé d'un clapet anti-retour afin d'assurer des conditions anaérobies strictes jusqu'à la réalisation des essais. Les incubations ont été réalisées en triplicats en flacons Schott de 500 mL en phase liquide constituée de 50 % v/v inoculum et de la même proportion de solution minérale. Le déchet MAT a été testé à une concentration de 9 gMV.L⁻¹ et le déchet BRUT, à 7 gMV.L⁻¹. Des témoins réalisés dans les mêmes conditions mais sans substrat ont été également suivis.

Par ailleurs, des incubations ont été conduites **sans ajout d'inoculum**, dans une phase liquide composée uniquement de solution minérale. Les déchets ont été testés à une concentration plus faible (3 gMV.L⁻¹) afin d'éviter une charge organique excessive au regard de la faible concentration initiale en microorganismes. Des flacons de 500 mL contenant 200 mL de solution minérale ont été autoclavés pendant 20 min à 120 °C afin d'assurer la présence d'une flore uniquement endogène aux échantillons. Après refroidissement à température ambiante, les matériaux ont été ajoutés et les phases gazeuses ont été purgées à l'azote quelques minutes avant fermeture des flacons à l'aide des septums et bouchons spécifiques.

Ces expérimentations ont ainsi permis de comparer les rendements de biodégradation obtenus sur ces deux déchets dans différentes conditions, à partir de quatre types d'inocula, en utilisant les réponses obtenues en I.2.2.b avec $\text{Inoc}_{\text{step}}$. Le Tableau 23 précise les noms donnés aux différents essais et résume les conditions mises en œuvre.

Tableau 23 : Récapitulatif des essais réalisés dans différentes conditions d'inoculation

Inoculum	Déchet	Flacons (mL)	Conc. (gMV.L ⁻¹)	Proportion inoc / sol miné
If	BRUT	500	7	50 / 50
	MAT		9	
Id	BRUT	500	7	50 / 50
	MAT		9	
∅	BRUT	500	3	0 / 100
	MAT		3	

c. Teneur en eau

Afin d'analyser l'impact de la teneur en eau, des tests de type PBM en phase solide ont été réalisés. Du fait de la faible quantité de liquide employée, la charge organique impliquée par de telles conditions (exprimée en gMV.L^{-1} par exemple) est *a priori* beaucoup plus importante qu'en suspension aqueuse et, de plus, le milieu ne peut être efficacement tamponné et/ou inoculé. Une expérimentation préliminaire effectuée sur trois papiers (carton, de bureau et journaux) a en effet démontré la difficulté d'étudier cet aspect sans influence majeure d'autres facteurs tels que le pH notamment mais également l'azote pour lequel les papiers présentent une carence. Les conditions choisies pour cette expérimentation ainsi que le choix des substrats s'avérant inadéquats, cette dernière ne sera pas présentée. Les résultats ont par ailleurs été très peu répétables (fortes variabilités entre triplicats).

Cette étude a été renouvelée sur le déchet MAT. Celui-ci a été choisi car il présente notamment les avantages suivants : un ratio C/N adéquat, une faible teneur en matière dégradabile d'où une charge organique plus modérée et, par conséquent, un risque d'acidification *a priori* réduit. Afin d'assurer des conditions satisfaisantes (a minima) au développement des bactéries méthanogènes, un certain volume de solution minérale ainsi que d'inoculum a été utilisé dans la totalité des essais. Le matériau a été incubé à trois teneurs en eau différentes : aux deux valeurs moyennes des capacités de rétention (C_{RET1} et C_{RET2}) mesurées selon le protocole présenté § I.1.2.a(iii), nommées ici $w_{130\%}$ et $w_{300\%}$ ainsi qu'à une teneur supérieure, $w_{500\%}$. Dans le but d'évaluer conjointement l'effet de la concentration initiale en inoculum, quelques expérimentations ont été menées en augmentant la proportion d'inoculum utilisée (et en diminuant les quantités d'eau ajoutées). De manière générale, 5 g de déchet sec ont été placés dans chaque flacon et une certaine quantité d'eau puis de solution minérale ont été ajoutées à l'aide d'un pulvérisateur afin d'être réparties de manière uniforme. Les volumes introduits ont été mesurés par pesées à l'aide d'une balance de précision, en considérant une densité de 1 pour les deux solutions. Placés sous flux d'azote, une certaine quantité d'inoculum a été additionnée aux flacons goutte à goutte à l'aide de seringues de 5 mL et les bouteilles ont été fermées. Les conditions précises de mise en œuvre de chaque expérimentation sont présentées dans le Tableau 24. Chacune a été réalisée en triplicats.

(Remarque : la contribution de l'inoculum en termes de solide a été négligée du fait des faibles volumes utilisés ainsi que de sa teneur en matière sèche peu importante)

Tableau 24 : Conditions opératoires des tests PBM en phase solide pour l'étude de l'influence de la teneur en eau

Expérimentations		Conditions mises en œuvre				Conditions induites		
N°	Nom	Déchet	$M_{\text{déchet}}$ (g)	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ (mL)	$V_{\text{sol miné}}$ (mL)	V_{inoc} (mL)	$V_{\text{liq}}/M_{\text{sol}}$ (mL.g^{-1})	$V_{\text{inoc}}/M_{\text{déchet}}$ (mL.g^{-1})
1	$w_{300\%}$	MAT	5	8,5	5	1,5	3	0,3
2	$w_{130\%}$	MAT	5	0	5	1,5	1,3	0,3
3	$w_{500\%}$	MAT	5	18,5	5	1,5	5	0,3
4	$B_0 \times 3$	MAT	5	5,5	5	4,5	3	0,9
5	$B_0 \times 5$	MAT	5	2,5	5	7,5	3	1,5
6	BRUT solide	BRUT	5	8,5	5	1,5	3	0,3

L'expérimentation n°1 a constitué en quelque sorte le test de référence. Elle a été réalisée à un ratio liquide / solide de 3 mL.g^{-1} ($\approx C_{\text{RET1}}$), à l'aide d'un certain volume d'eau, de solution minérale et d'inoculum. Elle a été nommée $w_{300\%}$. Les tests 2 et 3 ont été réalisés en modifiant uniquement la quantité d'eau ajoutée au test impliquant des ratios liquide / solide différents, de 1,3 ($\approx C_{\text{RET2}}$) et 5 mL.g^{-1} respectivement. Ces tests ont été nommés $W_{130\%}$ et $W_{500\%}$. Les expériences 4 et 5 ont été effectuées à des ratios liquide / solide identiques ($\approx C_{\text{RET1}}$), mais à des teneurs initiales en inoculum supérieures et ont été désignées $B_0 \times 3$ et $B_0 \times 5$ respectivement. Le déchet BRUT a été testé parallèlement dans les mêmes conditions que l'expérimentation n°1 humidifié à sa capacité de rétention en eau (supposée identique à celle du déchet MAT). Cette expérience (nommée BRUT solide) a été réalisée afin de confirmer l'impossibilité d'étudier l'impact de la teneur en eau sur ce déchet, dans les conditions utilisées ici, du fait de sa réactivité et de l'acidification du milieu qu'il est susceptible d'entraîner.

II. Résultats et discussions

II.1. Caractérisations générales

II.1.1. Analyses gravimétriques, élémentaires et physiques

a. MS, MV, CT et N

Les résultats des analyses de teneurs en MS, MV, CT et N sont répertoriés au Tableau 25. Entre parenthèses sont mentionnés les écart-types associés à la mesure lorsque cette dernière a été réalisée en triplicats.

Tableau 25 : Résultats des analyses gravimétriques et élémentaires générales pour l'ensemble des matériaux

Matériau	MS		MV		CT		N	N-NH ₃	
	(% masse brute)		(% des MS)		(% des MS)		(g.kgMS ⁻¹)	(g.kgMS ⁻¹)	
Déchets complexes	BRUT	93,7	(0,4)	59,1	(1,3)	35,8	-	14,5	0,5
	STAB	92,1	-	69,7	(5,0)	39,3	-	13,3	0,2
	MAT	92,3	(0,3)	57,3	(0,5)	35,5	-	19	0,4
	FG	92,4	(0,2)	46,0	(0,4)	28,8	-	16,5	1
	FGF	96,5	(0,3)	41,8	(0,6)	30,9	-	15,4	0,6
	LAN	95,0	(0,3)	75,6	(0,5)	39,0	-	16,4	0,9
	MIX	96,6	(0,5)	73,6	(0,5)	-	-	-	-
Fractions de DMA	FGb	95,7	(0,5)	64,9	(1,3)	36,4	(0,8)	19,45	0,7
	DA	93,6	(0,1)	94,0	(0,2)	45,2	(3,3)	33,46	0,1
	DV	96,5	(0,3)	50,9	(0,7)	33,4	(3,2)	13,20	0,1
	PC	90,1	(0,1)	89,0	(0,5)	39,1	(2,7)	0,87	0
	PB	94,3	(0,1)	83,1	(0,5)	35,4	(1,4)	0,68	0
	PJ	95,6	(0,9)	82,4	(0,1)	34,7	(1,4)	0,89	0
	PMAG	97,0	(0,5)	52,6	(1,0)	28,8	(0,0)	0,36	0
	PETT	95,4	(2,4)	97,8	(2,0)	38,2	(0,3)	0,81	0
	TEXTS	93,2	(1,7)	100	(4,0)	46,4	(0,7)	0,70	0
	TETRAB	95,9	(0,2)	93,7	(0,2)	-	-	-	-
	TEXTC	96,6	(0,3)	99,1	(0,3)	-	-	-	-
BOIS	92,9	(0,9)	98,9	(0,4)	41,0	(1,5)	1,36	0,1	
Simplex	BAG*	95,3	(2,4)	96,3	(2,1)	42,4	-	3,00	-
	TIL	89,8	(1,0)	100	(1,0)	-	-	-	-
	YE	92,5	(0,5)	91,9	(0,5)	-	-	-	-
	CEL	96,1	(0,5)	100	(0,0)	44,4	-	-	-

* : analyses en CT et N réalisées dans le cadre des travaux de thèse de Joseph

Note : Les taux de MS indiqués sont ceux des déchets tels qu'utilisés dans les études de laboratoire et non pas ceux des déchets frais de départ

b. Analyses élémentaires complémentaires

Les résultats des analyses de teneurs en COT, CIT, H, N, S et P sont mentionnés Tableau 26.

Tableau 26 : Résultats des analyses élémentaires complémentaires réalisées sur quelques matériaux (en % des MS)

Matériau	% COT	% CIT	% H	% N	% S	% P
BRUT	35,45	0,34	5,04	1,44	1,07	0,34
STAB	38,76	0,52	5,70	1,34	0,39	0,24
MAT	35,09	0,44	4,77	2,18	0,53	0,46
FG	27,59	1,18	4,03	1,39	0,70	0,50
FGF	27,99	2,88	4,76	1,31	0,46	0,38
LANTIC	38,87	0,13	5,67	1,28	1,26	0,23
BAG*	42,44	0,00	6,10	0,30	0,18	-

* : analyses réalisées dans le cadre des travaux de thèse de Joseph O.

c. Masse volumique

Le Tableau 27 présente les masses volumiques déterminées sur certains des matériaux. Ces données ont été principalement exploitées en partie modélisation de l'influence de la taille des particules, pour les quatre premiers matériaux du tableau PJ, PC, PB et TIL.

Tableau 27 : Résultats des analyses de masse volumique (moyenne et écart-type)

Matériau	Masse volumique (g.mL ⁻¹)	
PJ	0,60	(0,03)
PC	0,43	(0,05)
PB	0,48	(0,06)
TIL	0,80	(0,06)
DV	0,84	(0,15)
FGb	0,80	(0,09)
TEXT S	0,30	(0,03)
PETT	0,83	(0,10)
PMAG	0,52	(0,01)
BOIS	0,88	(0,23)

d. Capacité de rétention

Le Tableau 28 présente les résultats des mesures de capacités de rétention.

Tableau 28 : Résultats des mesures de capacité de rétention en eau

Matériau	C_{RET1} (mL(H ₂ O).gMS ⁻¹)	C_{RET2}
PC	6,24	2,88
PJ	6,47	2,64
PB	6,59	2,85
MAT*	3,03 (0,14)	1,33 (0,11)

* : moyennes et écarts-type des mesures réalisées en triplicats

II.1.2. Demande Biochimique en Oxygène sur solides

Dans un premier paragraphe, quelques aspects préliminaires relatifs à la variabilité des résultats sont présentés rapidement. Puis, dans un second, sont exposés les résultats sélectionnés pour caractériser l'ensemble des matériaux testés. Enfin, la comparaison entre les dégradations « théorique » et expérimentale du déchet MIX est exposée dans une dernière partie.

a. Aspects préliminaires relatifs à la variabilité des résultats

Pour un matériau donné, de nombreuses expérimentations ont témoigné d'une certaine variabilité des mesures de consommation d'oxygène. Cette variabilité a été observée parfois au sein d'une même expérimentation, entre triplicats, mais également entre certaines expérimentations réalisées sur le même matériau à des moments différents (répétabilité).

Concernant les variations entre réplicats d'une même manipulation (**reproductibilité**), plusieurs phénomènes ont visiblement été à l'origine des écarts observés : lors de la première série d'incubations, tous les triplicats n°1 de chaque déchet testé ont présenté des cinétiques chaotiques et/ou très différentes des deux autres, relativement homogènes (*cf.* Figure 13). Le problème a vraisemblablement été d'ordre technique et, afin d'expliquer que seuls les triplicats n°1 aient été affectés, l'emplacement des flacons durant le test a très certainement joué un rôle.

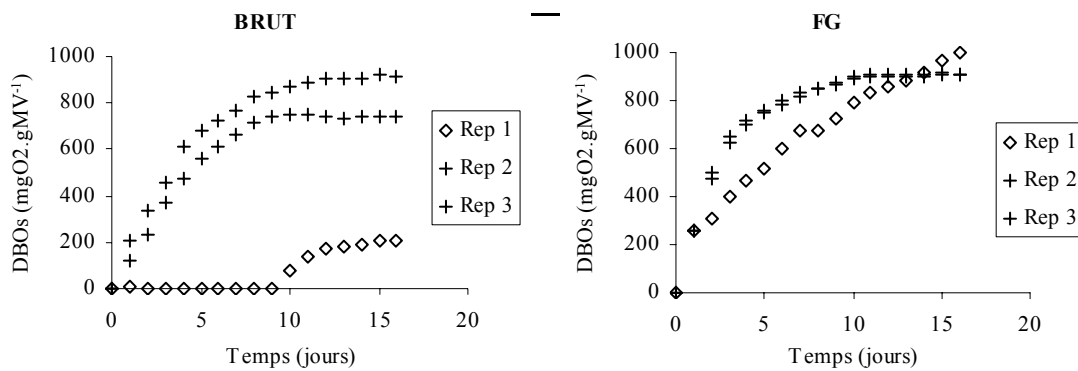


Figure 13 : Exemples de variabilités des consommations cumulées d'oxygène entre réplicats

Un autre type de variation entre triplicats a été observée avec les matériaux BOIS et PMAG où une consommation d'oxygène très importante a eu lieu pour un des triplicats seulement. Les deux matériaux ayant été testés à deux reprises, les graphiques en Figure 14 illustrent les réponses obtenues en représentant la moyenne des cinq respirations homogènes avec les écarts-type associés ainsi que la mesure (*a priori*) aberrante seule (remarque : ces « surconsommations » d'oxygène n'ont pas été observées lors de la même expérimentation).

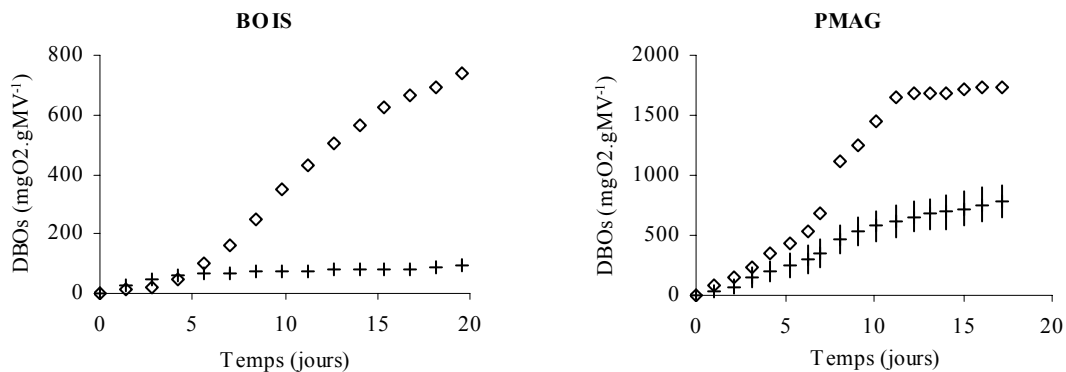


Figure 14 : Autres exemples de variabilités entre réplicats lors des mesures de DBOS

Ces variabilités intra expérimentales restent inexpliquées et ces résultats illustrent l'importance de réaliser ce type d'analyse à l'aide de plusieurs réplicats. Dans la partie bilan (§ b), ces réponses marginales ont été écartées.

Concernant la **répétabilité** des mesures, la **concentration** du matériau testé a visiblement été responsable de certaines variations. Ainsi, les consommations cumulées d'oxygène de certaines incubations réalisées à 5 gMV.L^{-1} ont présenté des cinétiques exponentielles sans rupture et des variabilités entre triplicats relativement faibles contrairement à d'autres réalisées à 10 gMV.L^{-1} sur les mêmes matériaux. La Figure 15 illustre ce résultat sur deux matériaux (DV et FGb) incubés à deux reprises aux deux concentrations lors d'expérimentations différentes :

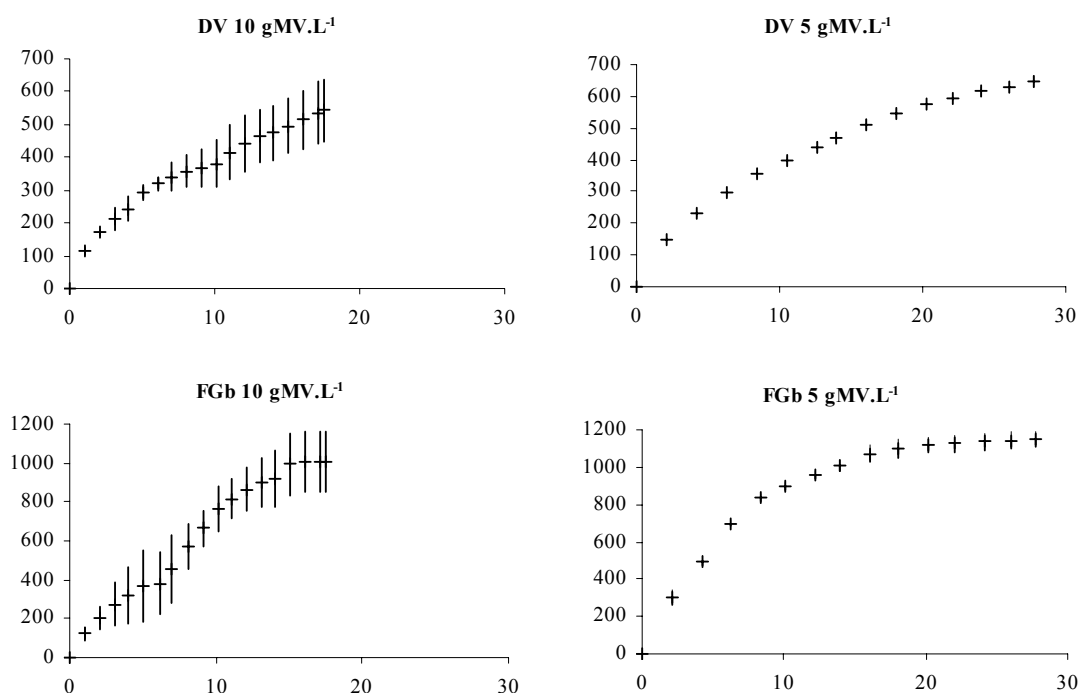


Figure 15 : Exemples de variabilité des mesures de DBOS entre deux expérimentations différentes

Cependant, des effets dus à « l'activité » de l'**inoculum** utilisé plutôt qu'à la concentration du matériau ont été également observés. Plusieurs expériences réalisées dans des conditions similaires sur les mêmes matériaux en ont témoigné. Ainsi, sur la cellulose par exemple, les réponses obtenues lors des séries 3 et 4, réalisées dans les mêmes conditions à des concentrations identiques (5 gMV.L^{-1}), ont présenté des cinétiques de dégradation différentes, comme le présente la Figure 16 (alors que les résultats des séries 2 et 4 ont été quasi-similaires malgré des concentrations initiales de 10 et 5 gMV.L^{-1} respectivement).

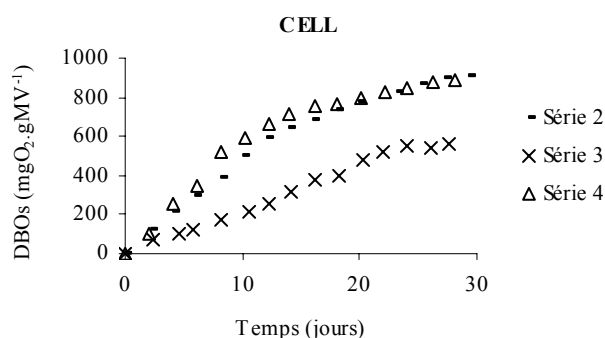


Figure 16 : Consommations cumulées moyennes d'oxygène observées sur la cellulose lors de différentes expérimentations

Par conséquent, étant donné que lors de chaque expérimentation, un matériau a été testé à une et une seule concentration, les effets dus à cette dernière ont été cumulés à ceux de l'activité de l'inoculum. Cela a rendu délicate l'interprétation globale de l'impact de chaque facteur.

Concernant les ruptures de cinétique obtenues lors de certaines expérimentations, **deux phénomènes** ont pu être distingués. La possibilité selon laquelle la présence de plusieurs fractions plus ou moins rapidement dégradables au sein d'un même matériau ait causée une consommation d'oxygène en deux temps a été exclue. En effet, certains matériaux composés d'une fraction cellulosique homogène, le papier « essuie-tout » PETT par exemple, ont présenté parfois de telles cinétiques.

Un manque d'oxygène a visiblement été à l'origine de certains ralentissements de l'activité respiratoire. Ainsi, à partir de dépressions de l'ordre de -140 mbars, des arrêts de la consommation ont été quelquefois observés sur différentes expérimentations. La Figure 17 (graphiques de gauche) illustre le phénomène en présentant la consommation cumulée d'oxygène et les mesures de dépressions en parallèle, obtenues sur l'incubation du déchet FGb à 10 gMV.L^{-1} . La zone où une carence supposée en oxygène a eu lieu est entourée (il est cependant notable que des dépressions de -160 mbars ont été parfois atteintes en début d'expérimentation sans pour autant affecter la cinétique).

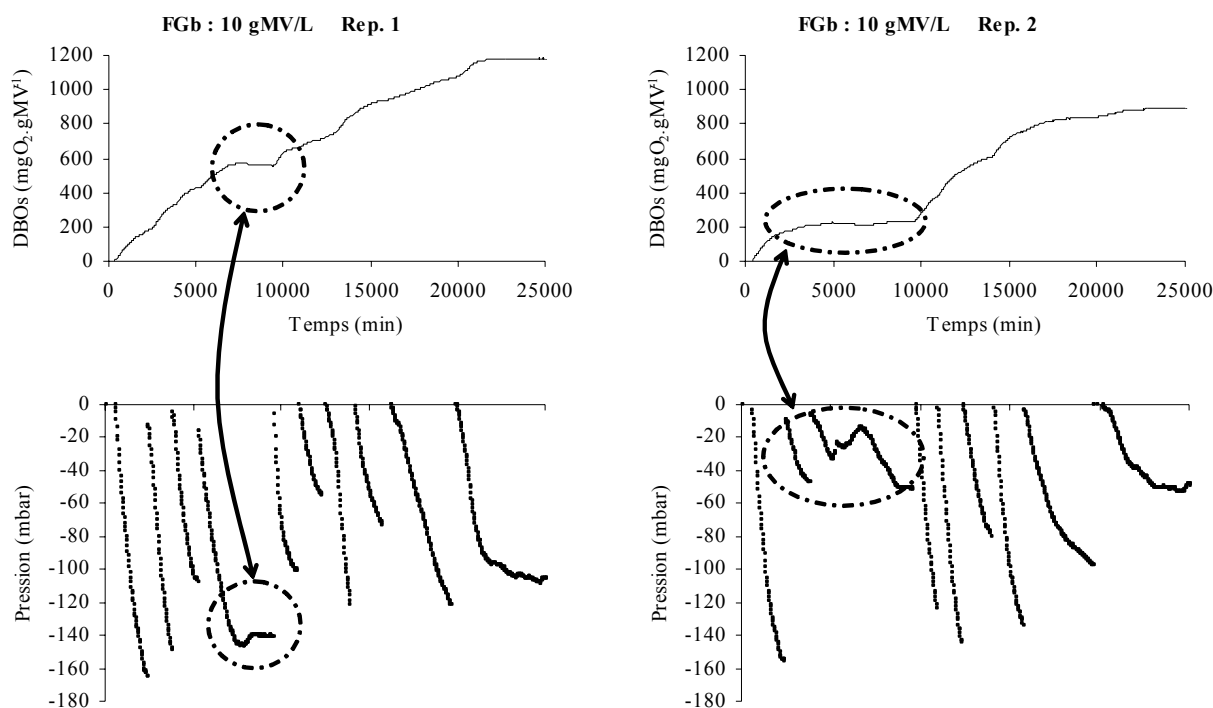


Figure 17 : Pressions mesurées et DBOs correspondantes obtenues pour deux des répliquas de l'incubation de FGb à 10 gMV.L^{-1}

A une dépression de 140 mbars, 66 % de l'oxygène initialement présent a été consommé et sa teneur dans les flacons est donc légèrement supérieure à 9 % (v/v) (en supposant une teneur de 21 % (v/v) d'oxygène dans l'air initial, cf. § I.1.2.d(iii)). Ce résultat est en accord avec les observations de Veeken

et al. (2003) qui rapportent qu'en deçà de 10 % d'O₂ dans la phase gaz, les transferts de l'oxygène vers la phase liquide deviennent limitants et peuvent affecter la cinétique de dégradation aérobie.

A d'autres reprises, une inhibition particulière autre que le manque d'oxygène a eu lieu (car observée sans dépressions importantes), vraisemblablement liée à l'accumulation de métabolites intermédiaires et à l'acidification temporaire du milieu (*cf.* Figure 17, graphiques de droite).

Enfin, le matériau TEXTC, incubé à plusieurs reprises à faible concentration, a présenté pour chaque expérimentation des phases de latence importantes ainsi que des écarts significatifs entre triplicats (*cf.* Figure 22, le résultat « sélectionné » obtenu série 4) et parfois même une absence totale de respiration (expérience non présentée). Etant donné la nature *a priori* principalement cellulosique du matériau ainsi que l'aptitude de l'inoculum à dégrader la cellulose (même microcristalline), la seule cause paraît être la présence de composés inhibiteurs particuliers au sein des textiles récupérés.

Dans la partie suivante, seules sont présentées les quatre séries qui ont permis, pour l'ensemble des matériaux, l'obtention de résultats satisfaisants au regard des variabilités exposées ci-dessus.

b. Résultats expérimentaux sélectionnés (conditions d'incubation optimales)

Le Tableau 29 regroupe les constantes de vitesse et les potentiels de consommation ultimes obtenus pour chaque matériau à l'issue des quatre séries d'incubations jugées satisfaisantes (dites « optimales »). L'ensemble des graphiques représentant, pour chaque série et chaque matériau, la consommation expérimentale moyenne, les écarts-type associés ainsi que la régression exponentielle moyenne sont présentés Figure 19, Figure 20, Figure 21 et Figure 22, en fin de partie.

Tableau 29 : Consommations expérimentales, constantes de vitesse et pourcentages de dégradation obtenus lors des dégradations optimales

Catégorie	Matériau Nom	DBOS _∞ exp ⁽¹⁾		DBOS _∞ théo ⁽¹⁾		k		% dégradation	
		(mgO ₂ .gMS ⁻¹)	()	(mgO ₂ .gMS ⁻¹)	()	(j ⁻¹)	()	/ MV	/ CT
Déchets complexes	FG ⁽²⁾	418	(3)	417	(5)	0,373	(0,026)	85	54
	FGF ⁽²⁾	334	(19)	336	(19)	0,411	(0,021)	75	41
	LAN ⁽²⁾	724	(82)	736	(114)	0,284	(0,040)	91	71
	BRUT ⁽²⁾	491	(73)	518	(64)	0,233	(0,008)	82	54
	MAT ⁽²⁾	321	(16)	331	(13)	0,237	(0,025)	54	35
	MIX	569	(21)	656	(15)	0,102	(0,010)	84	ND
Fractions MODECOM	FGb	746	(29)	747	(58)	0,154	(0,007)	108	77
	DV	328	(9)	360	(23)	0,083	(0,006)	66	40
	DA	933	(41)	933	(41)	0,119	(0,008)	93	77
	PJ	637	(10)	708	(17)	0,055	(0,007)	81	76
	PC	688	(31)	789	(39)	0,050	(0,010)	82	75
	PB	698	(15)	901	(36)	0,036	(0,004)	102	95
	PMAG	409	(8)	422	(69)	0,109	(0,003)	75	55
	PETT	652	(82)	690	(22)	0,097	(0,011)	66	68
	TEXTS	523	(55)	578	(26)	0,081	(0,019)	54	47
	TETRAB	495	(21)	576	(42)	0,105	(0,012)	58	ND
	TEXTC	234	(73)	249	(49)	0,139	(0,071)	24	ND
	BOIS	126	(26)	129	(26)	0,091	(0,016)	12	12
	Simples	TIL	329	(28)	381	(30)	0,079	(0,013)	36
BAG		1026	(30)	1097	(77)	0,087	(0,011)	107	97
CELL S2		960	(64)	1060	(86)	0,065	(0,004)	99	89

Entre parenthèses figurent les écart-types calculés sur la base des résultats des triplicats

ND : non déterminé

(1) : deux potentiels (DBOS_∞) sont mentionnés, « exp » et « théo » car les régressions ont été réalisées sans contraintes et les valeurs de consommations ultimes obtenues à l'aide du « solveur » (« théo ») ont parfois été légèrement supérieures à celles effectivement atteintes en fin d'incubation (« exp »). Cela a permis notamment d'obtenir des régressions très proches des valeurs expérimentales.

(2) : les écarts-type mentionnés ont été calculé sur la base de deux résultats seulement, un des triplicats ayant été écarté du fait de sa réponse « chaotique » (cf. § a).

Les pourcentages de dégradation obtenus sur la base du contenu en MV (qui correspondent aux consommations d'oxygène par gramme de matière volatile testée) sont en moyenne de 65 ± 22 % (sur la base des valeurs expérimentales, « DBOS_∞ exp ») et de 72 ± 24 % sur la base des valeurs obtenues à partir du « solveur », « DBOS_∞ théo ».

Les DBOS exprimées en terme de MS présentent une plus grande dispersion et le taux de MV rend donc compte, en partie, du taux de matière dégradable en aérobiose. La Figure 18, illustrant les DBOS (exprimées par gramme de MS) en fonction des taux de MV pour les différents matériaux testés, met clairement en évidence l'existence logique d'une relation linéaire entre les deux paramètres pour un certain nombre de matériaux, de biodégradabilité analogue. Les matériaux BOIS, TIL, TEXTC,

TETRAB et TEXTS ont cependant présenté des potentiels faibles malgré des taux de MV importants (proches de 100 %) et se distinguent des autres par leur faible biodégradabilité.

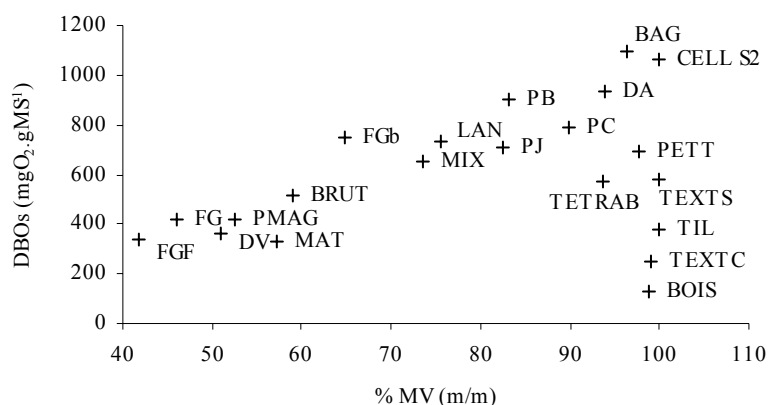


Figure 18 : DBOS en fonction du taux de MV pour chaque matériau testé

Pour ces matériaux spécifiques, les pourcentages de dégradation les plus faibles (< 50 %) ont donc été obtenus (Tableau 14). La nature de leur matière organique explique en tout ou partie ces résultats. Ainsi la nature ligneuse des échantillons BOIS et TIL a probablement été responsable des taux de dégradation observés de 12 et 36 % respectivement. Concernant les fractions TETRAB et TEXTS, la présence de plastiques, non biodégradables mais contribuant pleinement aux taux de matière volatile mesurés, a conduit à de faibles taux également, de 30 et 46 % respectivement. Enfin, la fraction TEXTC présente un taux de dégradation de 24 % du fait d'une inhibition particulière déjà abordée au paragraphe précédent.

Pour trois des matériaux, FGb, PB et BAG, des pourcentages de dégradation supérieurs à 100 % ont été obtenus (*cf.* Tableau 29). Deux hypothèses peuvent être avancées :

- 1- selon le type de matière, le potentiel peut être plus important que celui considéré pour calculer le % de dégradation où la matière a été assimilée à du glucose ;
- 2- une part de la consommation d'oxygène peut être imputée à une autre respiration bactérienne que celle liée au carbone telle que la dénitrification (l'utilisation d'un inhibiteur de la dénitrification est d'ailleurs recommandée, *cf.* Partie bibliographique). Bien qu'il soit possible d'établir une respiration théorique liée au contenu en azote du matériau à partir de la caractérisation matière, l'inoculum et la solution minérale ont également été sources d'azote et les teneurs des inocula n'ont pas été déterminées. PB et BAG présente plutôt une carence en azote tandis que FGb, un ratio C/N très faible et aucune tendance en fonction du type de matériau ne peut être établie.

Concernant les constantes de vitesses obtenues, les cinétiques de dégradation des cinq déchets complexes testés dans la première expérimentation ont été nettement supérieures ($> 0,2 \text{ j}^{-1}$) à celles obtenues sur l'ensemble des autres matériaux qui se sont avérées toutes inférieures à $0,2 \text{ j}^{-1}$ mis à part

TETRAB. Les déchets MAT et BRUT ont présenté des vitesses de dégradation similaires ($0,237 \pm 0,025$ et $0,233 \pm 0,008 \text{ j}^{-1}$) et ces constantes de vitesse n'ont donc pas reflété leur état de stabilité biologique différent. Ce point peut paraître en désaccord avec la littérature où des vitesses de dégradation sont utilisées afin de caractériser la stabilité biologique en aérobiose (*cf.* Partie bibliographique). Cependant, les vitesses sont alors mesurées sur des intervalles de temps relativement courts (jusqu'à 4 jours pour l'AT4) et exprimées en $\text{mgO}_2.\text{gMV}^{-1}.\text{j}^{-1}$ et non en j^{-1} . Ces vitesses correspondent donc à la vitesse instantanée en début de dégradation et donc, dans notre cas, à la pente de la tangente au point (0,0), soit $\text{DBOS}_\infty \times k$. Ainsi, du fait de leurs potentiels ultimes différents, malgré des vitesses en j^{-1} similaires, les déchets BRUT et MAT ont bien des vitesses initiales de biodégradation différentes, exprimées en $\text{mgO}_2.\text{gMV}^{-1}.\text{j}^{-1}$.

Pour conclure, ces valeurs sont principalement intéressantes en vue d'étudier les corrélations éventuelles existant avec les paramètres mesurés en anaérobiose et notamment du point de vue des potentiels, c'est-à-dire, des taux de matières dégradables déterminés dans les deux conditions. Tout d'abord, la comparaison des dégradations expérimentale et calculée du déchet MIX est présentée.

Série 1 (voir conditions expérimentales au Tableau 18, § I.1.2.d(ii)) :

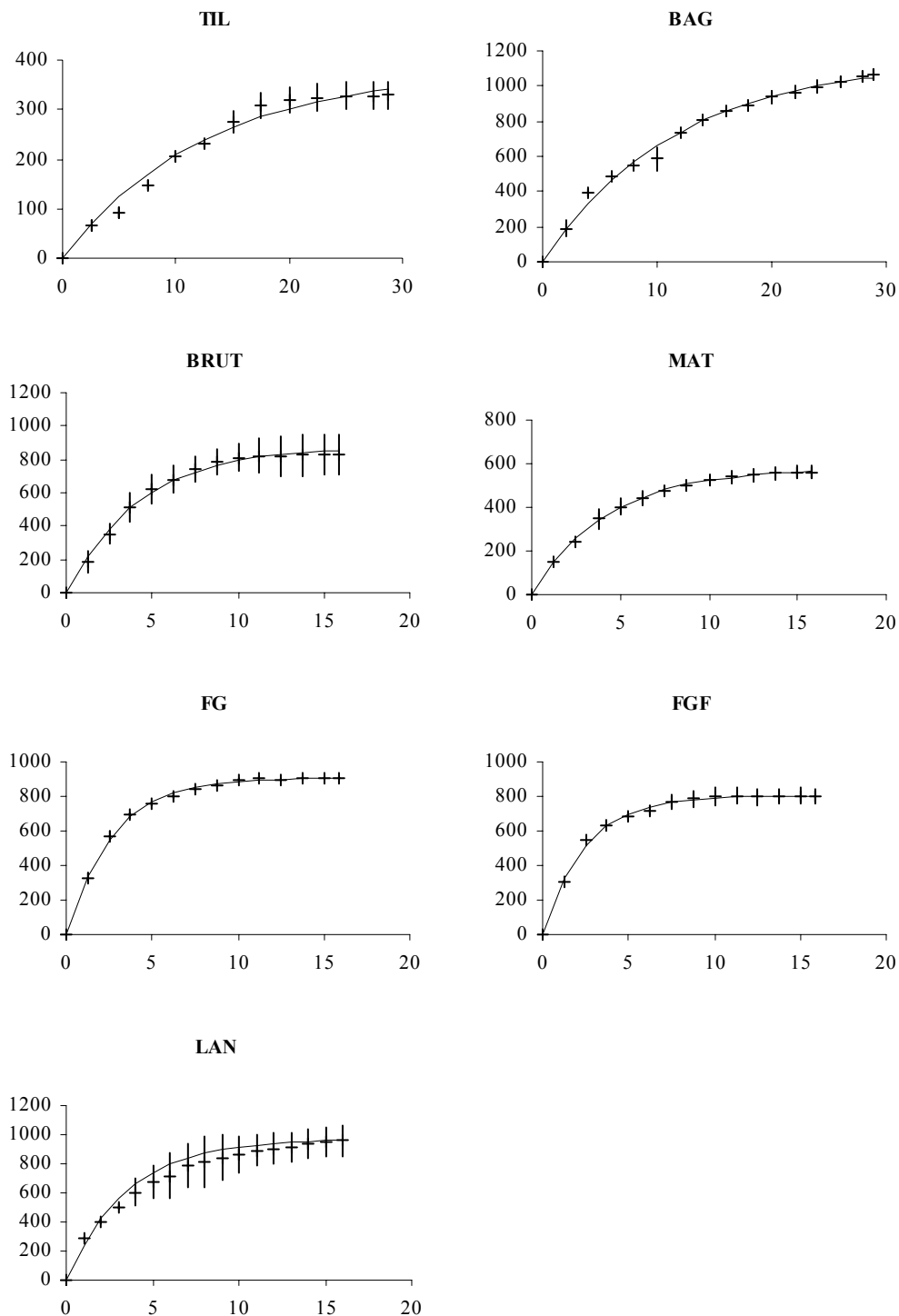


Figure 19 : Consommations cumulées moyennes d'oxygène (mgO₂.gMV⁻¹, les barres verticales représentent l'écart type des valeurs des triplicats) et régressions exponentielles associées en fonction du temps (jours) pour chacun des matériaux testés dans la série 1.

Série 2 (voir conditions expérimentales au Tableau 18, § I.1.2.d(ii)) :

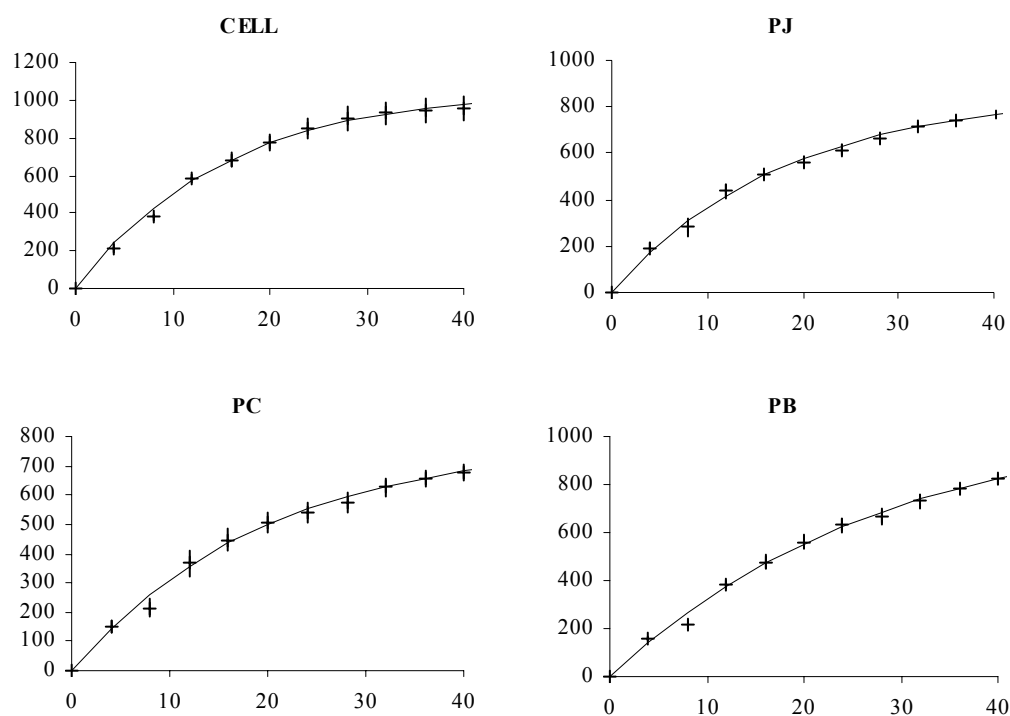


Figure 20 : Consommations cumulées moyennes d'oxygène (mgO₂.gMV⁻¹, les barres verticales représentent l'écart type des valeurs des triplicats) et régressions exponentielles associées en fonction du temps (jours) pour chacun des matériaux testés série 2.

Série 3 (voir conditions expérimentales au Tableau 18, § I.1.2.d(ii)) :

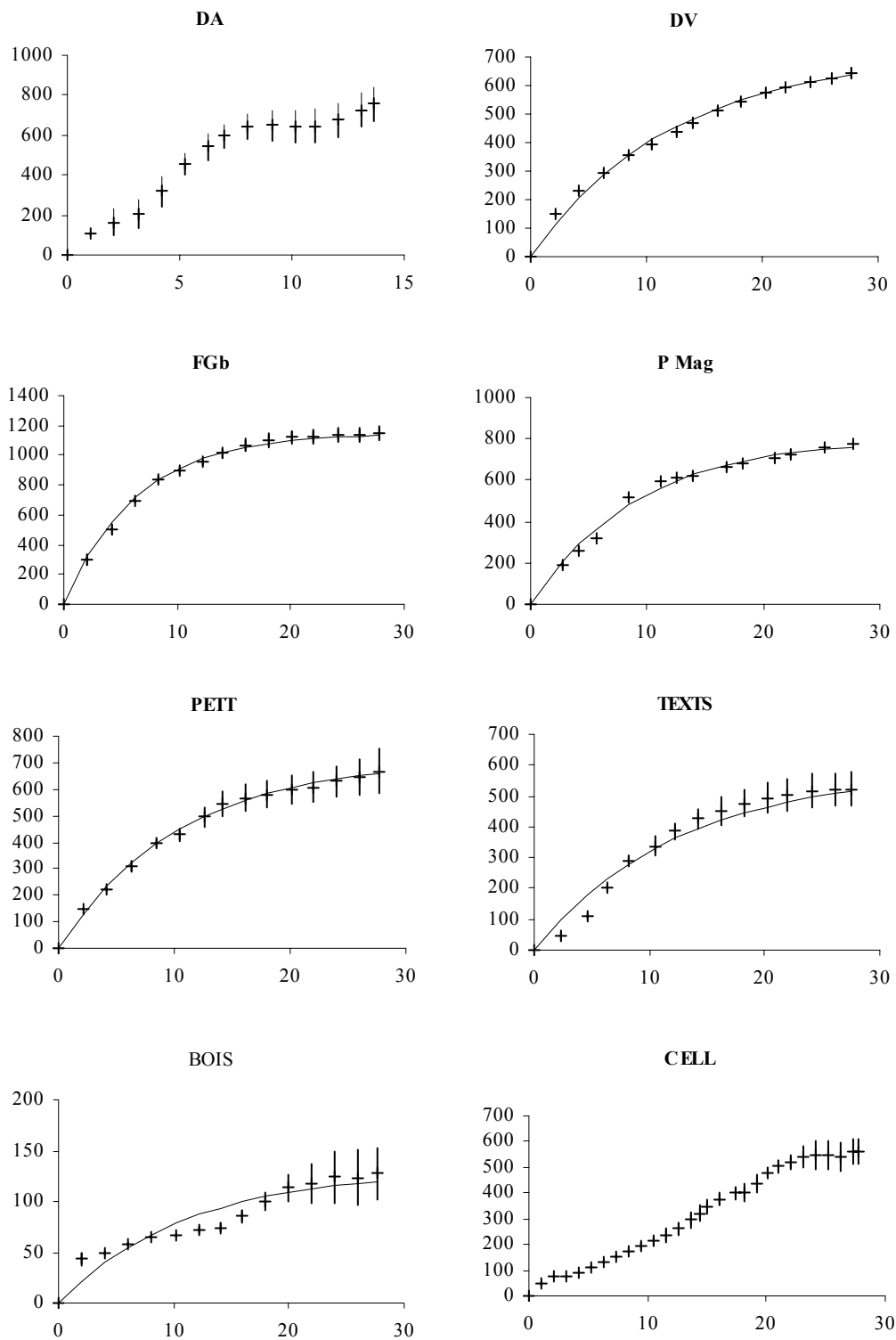


Figure 21 : Consommations cumulées moyennes d'oxygène (mgO₂.gMV⁻¹, , les barres verticales représentent l'écart type des valeurs des triplicats) et régressions exponentielles associées en fonction du temps (jours) pour chacun des matériaux testés série 3 (pour DA et CELL, les régressions n'ont pas été réalisées de part l'allure des consommations obtenues).

Série 4 (voir conditions expérimentales au Tableau 18, § I.1.2.d(ii)) :

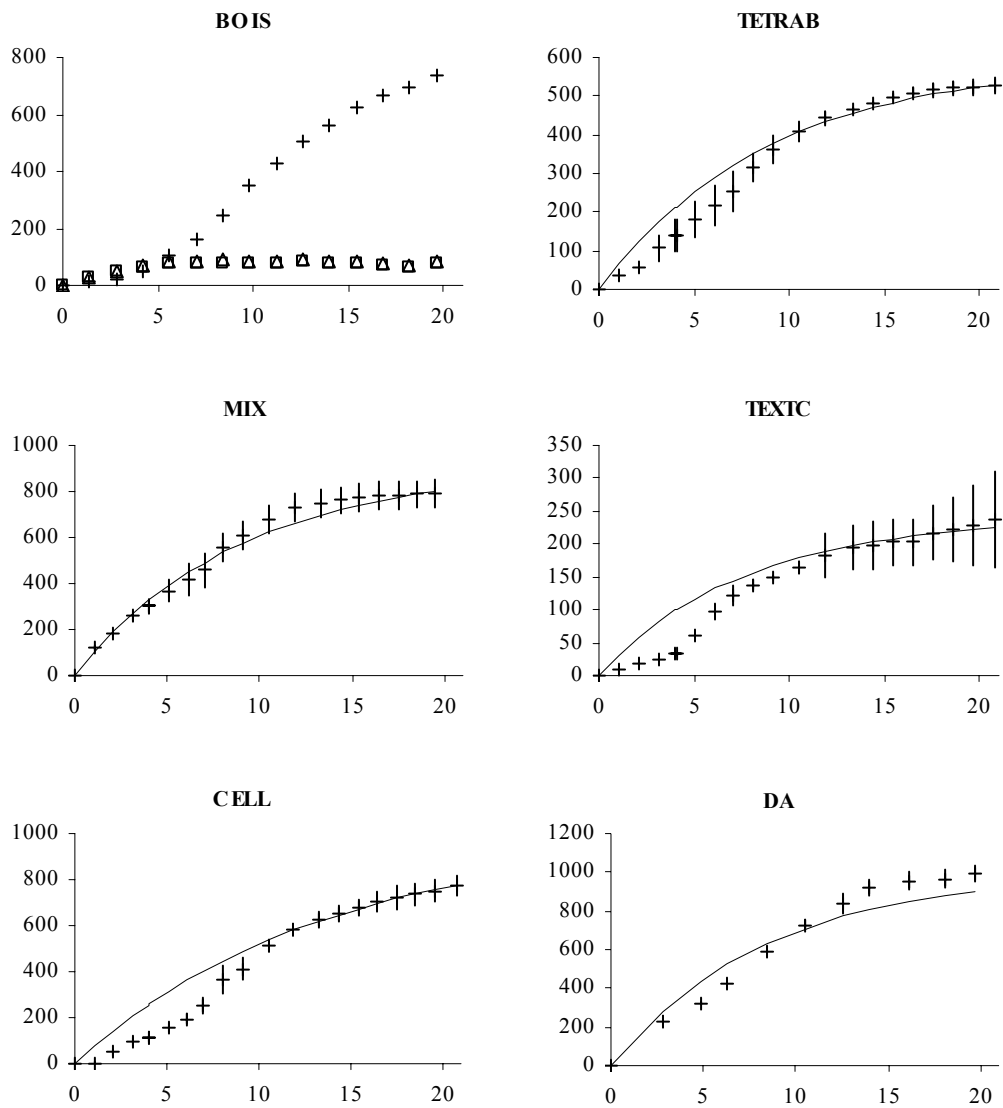


Figure 22 : Consommations cumulées moyennes d'oxygène ($\text{mgO}_2.\text{gMV}^{-1}$, les barres verticales représentent l'écart type des valeurs des triplicats) et régressions exponentielles associées en fonction du temps (jours) pour chacun des matériaux testés série 4 (pour BOIS, les résultats de chaque triplicats est illustré sans régression du fait des résultats inhomogènes)

c. Déchet MIX : comparaison des dégradations expérimentale et calculée

A partir des mesures de DBOS effectuées sur chacune des fractions composant le déchet MIX et des proportions massiques de ces fractions au sein de ce déchet reconstitué, une dégradation « théorique » peut être calculée selon la formule suivante :

$$DBOS_{MIX}^{calc}(t) = \sum_i \%_i \cdot DBOS_{\infty_i} \cdot (1 - e^{-k_i \cdot t})$$

avec - i : fractions composant le déchet MIX

- $\%_i$: pourcentage massique de la fraction considérée (en terme de MS)

- $DBOS_{\infty_i}$ et k_i : potentiel (exprimé en gMS) et constante de vitesse (j^{-1}) de la fraction considérée

La Figure 23 illustre les consommations d'oxygène en fonction du temps, obtenues expérimentalement et par le calcul. Hormis un léger décalage, la tendance est similaire indiquant une très bonne additivité des propriétés déterminées en aérobiose.

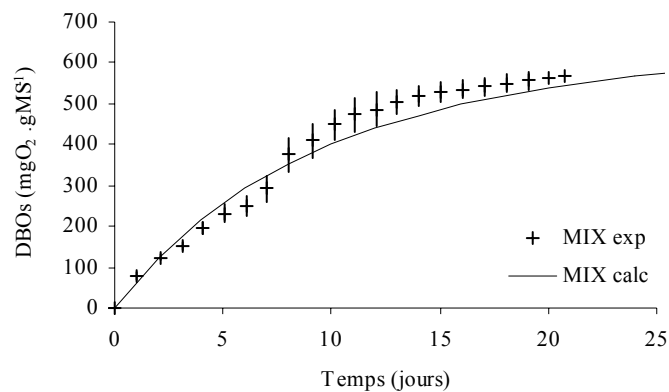


Figure 23 : Consommations cumulées d'oxygène expérimentale et calculée du déchet reconstitué MIX

.Ce premier résultat révèle :

- l'additivité des propriétés de biodégradation mesurées sur les fractions individuellement
- la robustesse du test malgré certaines réponses chaotiques qui ont nécessité d'incuber certains matériaux à plusieurs reprises
- le protocole satisfaisant de reconstitution du déchet MIX

Ce dernier point est d'ailleurs également confirmé par le taux de MV expérimental du déchet MIX de 73,6 % vis-à-vis du taux calculé (de la même manière que pour la DBOS) de 73,8 %...

Une démarche similaire sera établie pour le déchet MIX testée en anaérobiose (cf. § II.2.4)

II.2. Incubations anaérobies

Les résultats des incubations de mise au point sont présentés dans un premier temps. Les conclusions de ces expériences préliminaires ont permis la mise au point du protocole optimisé mis en œuvre sur la majorité des matériaux dont les résultats sont présentés en seconde partie. Enfin, les expérimentations réalisées pour l'étude de différents facteurs d'influence spécifiques, telles que la taille des particules, la nature de l'inoculum et la teneur en eau, sont discutées dans une dernière partie.

II.2.1. Incubations de mise au point

Ces incubations ont permis d'évaluer l'impact de différentes conditions de mise en œuvre des tests PBM (présence de Na_2S dans la solution minérale, agitation, concentration en inoculum) sur deux matériaux : un déchet complexe (les fines grises) et un matériau « simple », la cellulose. Du fait de leurs réponses significativement différentes, les expérimentations réalisées respectivement sur les fines grises (FG) et sur la cellulose Avicel (CELL) ont été abordées une à une.

Les blancs (inoculum seul, sans matière ajoutée), avec ou sans solution minérale, ont produit des quantités négligeables de biogaz et de méthane vis-à-vis des autres essais. Les quelques millilitres produits ont été retranchés aux productions mentionnées ci après mais représentent moins de 0,1 % du biogaz (du méthane) produit dans les essais.

a. Essais avec les fines grises :

Le Tableau 30 propose un résumé des productions de biogaz obtenues. Les conditions de mises en œuvre détaillées de chaque essai ont été présentées en partie Matériels et méthodes, § I.2.2.a, et les principales conditions opératoires sont rappelées Tableau 30.

Tableau 30 : Résultats moyens et écart-types des potentiels ultimes en biogaz et paramètres cinétiques des productions de méthane

Essai	Conditions opératoires			Pot CO_2 (ml.gMV ⁻¹)	Pot H_2S (ml.gMV ⁻¹)	Pot CH_4 (ml.gMV ⁻¹)	Rm		λ	
	Na_2S ¹	Agitation ²	% Inoc ³				(ml.gMV ⁻¹ .j ⁻¹)	(jours)		
FG 1	oui	-	10	173 (3)	3,86 (1,39)	212 (4)	9,6 (0,1)	15,6 (0,7)		
FG 2	non	-	10	170 (8)	5,41 (1,03)	213 (11)	10,4 (0,8)	15,8 (0,7)		
FG 3	oui	-	50	189 (2)	0,39 (0,09)	217 (1)	13,0 (0,7)	11,5 (0,4)		
FG 4	oui	-	100	203 (7)	0,10 (0,02)	222 (6)	13,5 (1,1)	11,4 (0,5)		
FG 5	oui	⊕	50	181 (4)	0,17 (0,00)	203 (4)	17,5 (1,5)	8,0 (0,2)		
FG 6	oui	⊕	100	210 (8)	0,08 (0,01)	213 (8)	14,6 (1,9)	9,5 (0,3)		
Ajout FG	-	⊕	-	145 -	0,00 -	225 -	25,8 -	1,6 -		

1 : présence de Na_2S dans la solution minérale

2 : mode d'agitation : -, manuelle et quotidienne ou ⊕, magnétique et permanente

3 : proportion d'inoculum utilisé en % (v/v) du volume total, inoculum et solution minérale

La Figure 24 illustre graphiquement les productions cumulées moyennes de dioxyde de carbone et de méthane en fonction du temps ainsi que les régressions de Gompertz associées aux productions de méthane pour chacun de ces essais. Des figures spécifiques illustreront, dans la suite de la discussion, certaines comparaisons entre les différents essais.

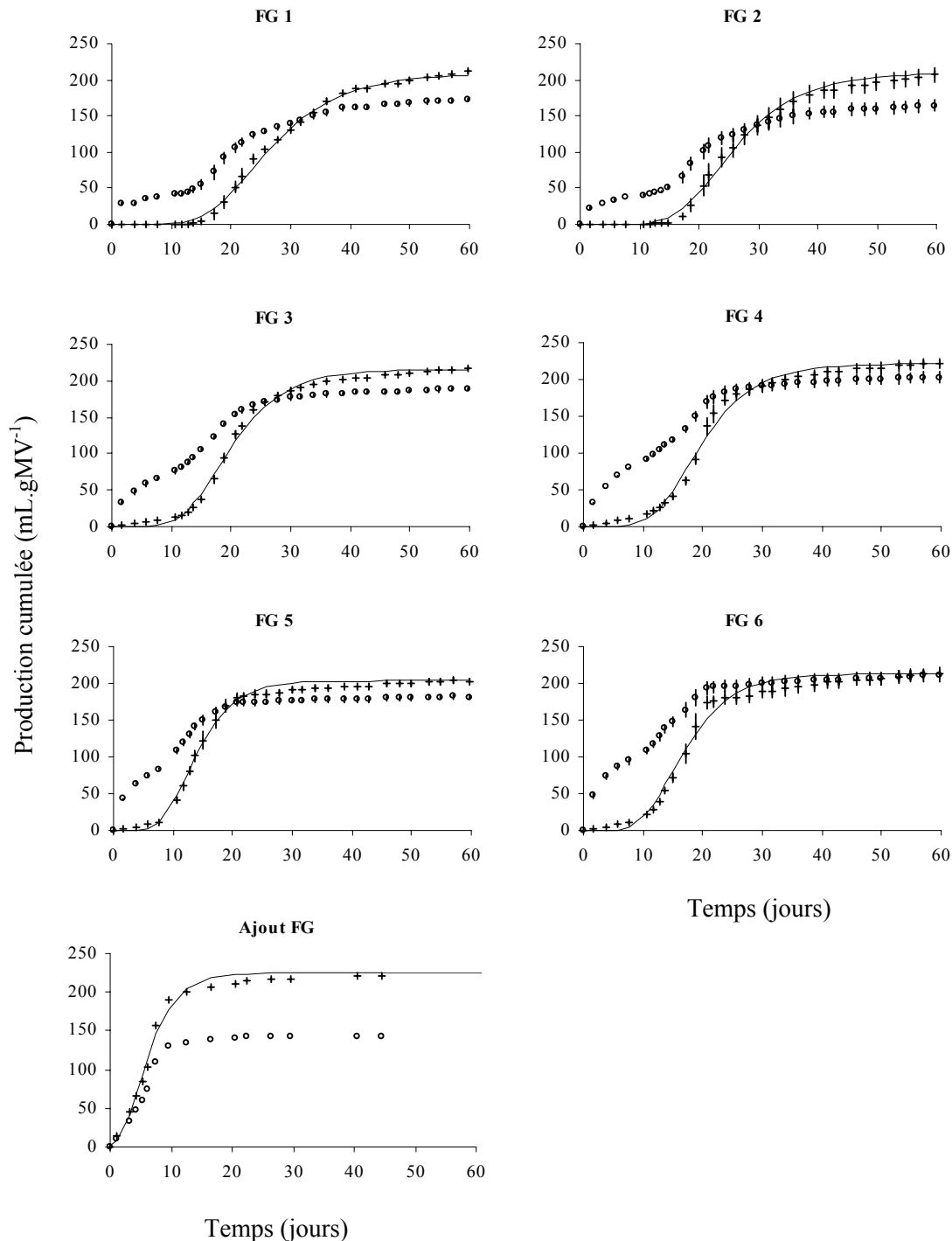


Figure 24 : Productions cumulées moyennes de biogaz (mL.gMV^{-1}) et écart-types associés en fonction du temps (jours) pour les incubations de fines grises, avec pour symboles : (o), CO_2 ; (+), CH_4 ; (—), régression selon l'équation de Gompertz (cf. Tableau 30 le rappel des conditions de mise en œuvre)

Les productions cumulées de biogaz des six expérimentations initiales (FG 1 à 6) ont présenté une allure globalement similaire. Contrairement au dioxyde de carbone, des temps de latence ont été observés sur la production de méthane. Du fait du décalage ainsi induit entre les productions de CO₂ et CH₄ durant les premiers jours, la production cumulée totale (des deux gaz) a présenté une allure globale « biphasique » comme l'illustre la Figure 25. Cette allure générale est également rapportée dans la littérature, notamment lorsque le suivi de la production est réalisé sur le biogaz total sans distinction du méthane et du dioxyde de carbone tel que dans les travaux de Chen *et al.* (1995 Sardinia), Gartiser *et al.* (1998) ou encore de Adani *et al.* (2001 Sardinia...) par exemple.

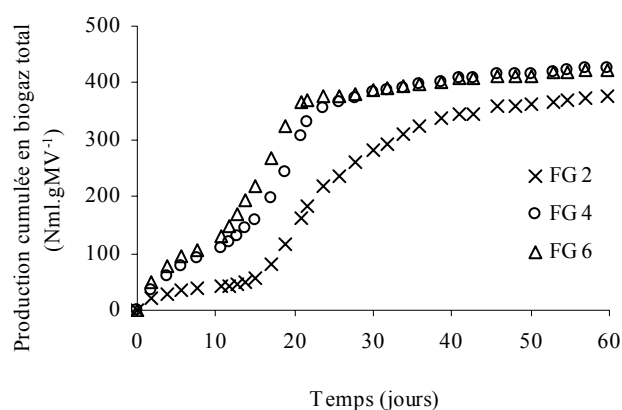


Figure 25 : Illustration des productions cumulées de biogaz total obtenues lors des essais de mise au point

Malgré une allure générale commune, les cinétiques de production ainsi que certains potentiels ultimes obtenus diffèrent selon les expérimentations et une approche gaz par gaz a facilité la discussion des résultats obtenus.

Avant tout, la comparaison des résultats des expérimentations FG 1 et 2 (*cf.* Tableau 30) indique l'absence d'effet de Na₂S dans la solution minérale. Tous les paramètres mesurés qu'ils soient cinétiques ou stoechiométriques ont globalement été similaires. Seul les potentiels ultimes moyens en H₂S présente une légère différence (sans utilisation de Na₂S, plus d'H₂S a été produit) mais la différence n'est pas significative. Le Na₂S étant ajouté afin d'assurer des conditions réductrices, il s'avère que le dégazage des flacons a été suffisant afin d'obtenir des conditions anaérobies satisfaisantes.

(i). Productions de méthane

La moyenne et écart-type des productions cumulées ultimes en méthane obtenues sur l'ensemble des 19 incubations (FG 1 à 6, en triplicats, et ajout) a été de 215 et 7 mL.gMV⁻¹, correspondant à un coefficient de variation relativement faible, de 3 %. Ce potentiel moyen concorde avec les valeurs mentionnées dans la littérature. Vavilin *et al.* (2004) ont estimé un potentiel de 245 ± 15 mL(CH₄).gMV⁻¹ pour la fraction fine d'un « déchet gris » et Owens et Chynoweth (1993) rapportent des valeurs comprises entre 205 et 222 mL (CH₄).gMV⁻¹ pour des fractions fines organiques de DMA. Les différences entre les potentiels des six groupes de triplicats (FG 1 à 6) ne

sont statistiquement pas significatives (test de Kruskal-Wallis, $\alpha = 0,05$) et le potentiel obtenu lors de la seconde incubation par ajout a été cohérent (seuls les potentiels ultimes en méthane n'ont d'ailleurs pas présenté de différences significatives, *cf.* ci-après). Ainsi, chacune des conditions mises en œuvre a permis l'obtention, au terme de soixante jours d'incubation, d'un potentiel ultime en méthane similaire. Pour l'ensemble des essais, le biogaz produit en fin d'incubation présentait un rapport CH_4/CO_2 de 70/30. Proportion d'inoculum et agitation manuelle ou magnétique n'ont donc pas eu d'effets stoechiométriques sur la production de méthane mais principalement des effets cinétiques.

Comme l'illustre la Figure 26, l'agitation magnétique a globalement accéléré la production de méthane en diminuant les temps de latence et en augmentant légèrement les vitesses maximales de production (*cf.* Tableau 30). L'agitation magnétique permanente a donc amélioré la dégradation probablement en favorisant le contact entre substrats et microorganismes ainsi que leurs enzymes. L'effet a été plus important et significatif sur les expérimentations réalisées avec 50 % d'inoculum.

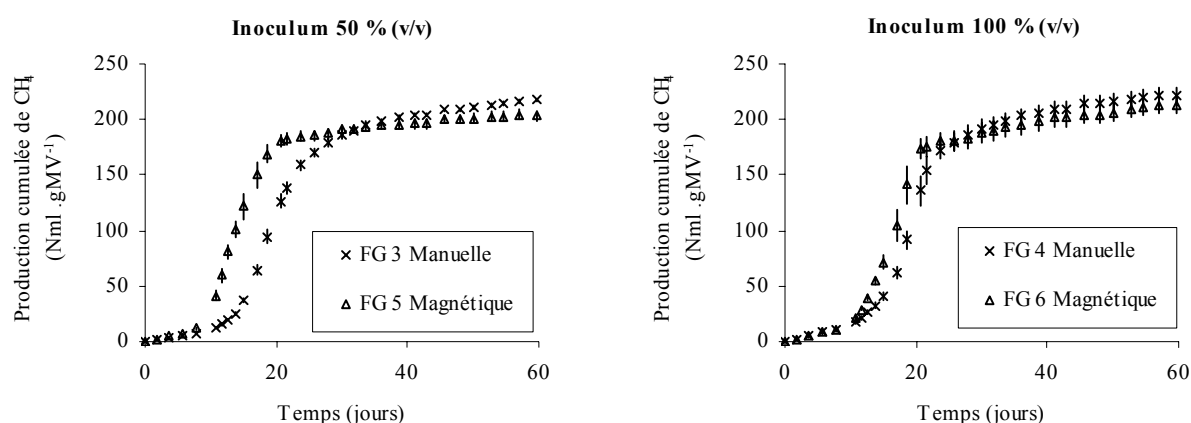


Figure 26 : Effet de l'agitation manuelle ou magnétique sur les productions cumulées moyennes de méthane avec utilisation de 50 et 100 % d'inoculum

Les résultats des essais FG 1 (10 % inoculum), FG 3 (50 % inoculum) et FG 4 (100 % inoculum), tous agités manuellement, illustrent les effets de la proportion d'inoculum. Le passage de 10 % à 50 ou 100 % d'inoculum a fortement réduit les temps de latence et augmenté la vitesse maximale de production (*cf.* Tableau 30). Ainsi, entre 10 et 50 % d'inoculum, les vitesses maximales de production de méthane ont augmenté de 35 %, passant de 9,6 à 13 mL $(\text{CH}_4).\text{gMV}^{-1}.\text{j}^{-1}$ respectivement, et les temps de latence ont diminués de 25 %, de 15 à 11 jours. Avec l'utilisation d'une concentration de 100 % d'inoculum (FG4), les taux maximums et temps de latence moyens ont respectivement augmenté et diminué faiblement mais la différence avec FG 3 à 50 % n'a pas été significative (*cf.* Tableau 30). Les résultats obtenus sur les expérimentations avec agitation magnétique (FG 5 à 50 % et FG 6 à 100 % d'inoculum) révèlent même que la cinétique de production de méthane la plus rapide a été observée pour la concentration initiale en inoculum de 50 % (*cf.* Tableau 30), impliquant deux possibilités : présence d'un composé légèrement toxique dans l'inoculum ou carence particulière comblée grâce à l'utilisation de la solution minérale. Cette deuxième possibilité paraît plus probable. Les effets de la proportion d'inoculum utilisé et donc de la concentration initiale en bactéries ont donc pu être partiellement masqué par ce phénomène de carence.

L'expérience réalisée par ajout complémentaire de substrat après les premières incubations (Ajout FG) permet une comparaison plus représentative des impacts cinétiques. Cependant, cet essai ayant été mené à une concentration de MV plus faible que les incubations initiales, la juxtaposition des cinétiques observées présente, de manière plus générale, les effets du ratio inoculum / substrat (I/S). La Figure 27 illustre graphiquement les différences observées.

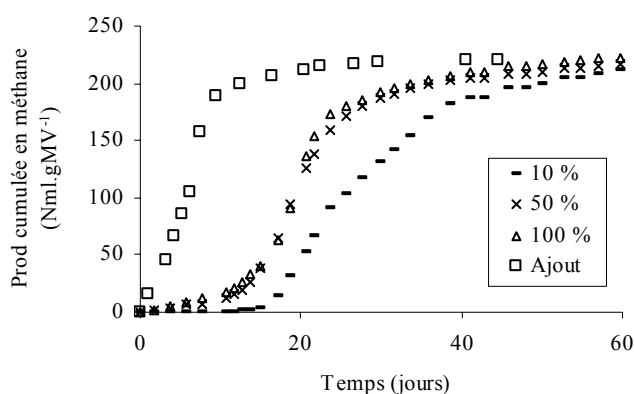


Figure 27 : Productions cumulées de méthane en fonction du temps selon la quantité d'inoculum utilisée (10, 50 ou 100 % v/v) et après ajout complémentaire de substrat

Les temps de latence sont probablement dus à l'acclimatation des microorganismes aux conditions environnementales et aux substrats (Nopharatana *et al.*, 2007) mais peuvent être aussi imputés à la croissance lente des bactéries méthanogènes, en accord avec leur taux de croissance faible (Chynoweth et Pullammanappallil, 1996), et par là même à leur concentration initiale.

Les temps de latence obtenus sur les premières incubations (FG 1 à 6) se sont étalés de 8 à près de 16 jours, les phases les plus longues étant associées aux expérimentations réalisées avec le moins d'inoculum (10 %). Ces temps relativement importants peuvent s'expliquer par les très faibles ratios I/S employés dans les conditions mises en œuvre. D'après les caractéristiques de l'inoculum (présentées plus loin, Tableau 31) et la concentration de déchet utilisée, les ratios I/S associés aux expérimentations réalisées avec 10, 50 et 100 % d'inoculum ont été respectivement de 0,04, 0,18 et 0,37 ($MV_{Inoculum}/MV_{Substrat}$) alors que les ratios recommandés dans la littérature sont de un et plus (Gunaseelan, 1997) sur la base des taux de MV également. Hashimoto (1987, cité par Gunaseelan, 1997) a rapporté que, pour des ratios inférieurs à 0,25, les potentiels méthanogènes peuvent être largement minorés. Cet effet n'a pas été observé ici avec les fines grises puisque, quel que soit le ratio mis en œuvre, les potentiels ont été similaires. Du fait que la matière volatile de FG ne soit pas intégralement dégradable et également que le déchet soit susceptible de contenir des microorganismes endogènes, les ratios I/S réels ont été probablement plus élevés que ceux calculés ci-dessus. D'ailleurs, en considérant un potentiel théorique maximal de 415 mL (CH₄).gMV⁻¹ pour des composés de type cellulosique, seule la moitié de la matière volatile de FG peut être considérée comme dégradable, impliquant des ratios I/S deux fois plus importants que ceux calculés et expliquant en partie l'absence d'effets stoechiométriques. Quoi qu'il en soit, les effets cinétiques ont été significatifs lors des

premières incubations et le sont d'autant plus au regard des résultats obtenus par ajout. Du fait de l'ajout d'une quantité moindre (3 gMV.L^{-1}) et de la croissance supposée des microorganismes lors de la première incubation, le ratio I/S impliqué lors de l'ajout a du être beaucoup plus élevé et cette incubation a ainsi permis une production de méthane sans phase de latence avec une allure quasi-exponentielle (*cf.* Figure 27).

Enfin, il est apparu notable que plus la phase de latence a été longue plus la vitesse maximale de production du méthane a été faible. Ce résultat a été observé sur l'intégralité des expérimentations et la corrélation significative obtenue entre les deux paramètres est présentée Figure 28.

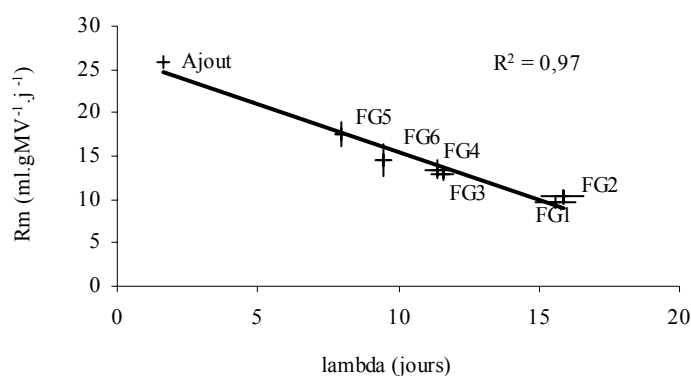


Figure 28 : Corrélation entre les vitesses maximales et les temps de latence des productions de méthane de l'ensemble des expérimentations de mise au point sur les fines grises (voir Tableau 30 pour les conditions opératoires)

Selon Cho *et al.* (1995), la diminution du taux de production de méthane associée à une diminution du ratio I/S peut être imputée à la présence accrue d'AGV, conséquence du déséquilibre de la balance acidogénèse / méthanogénèse. Ainsi, la diminution des vitesses de production du méthane observée dans nos essais est donc très vraisemblablement due à une légère inhibition de la méthanogénèse due à une accumulation d'AGV. Cette accumulation n'a par ailleurs été que transitoire notamment puisque les potentiels ultimes en méthane ont été similaires (de plus, FG 2 et 5 ont présenté en fin d'incubation des pH et teneurs en COT en solution similaires (*cf.* Tableau 31, présenté ci après).

(ii). Productions de CO₂

Du fait de l'hydrosolubilité très élevée du dioxyde de carbone en comparaison avec celle du méthane, les productions de CO₂ obtenues lors de tests de potentiel méthanogène ne sont, la plupart du temps, pas mentionnées dans la littérature. De plus, en cas d'acidification, ce dernier est gazéifié causant potentiellement des surestimations (Shelton et Tiedje, 1984). Contrairement aux potentiels de méthane, les potentiels ultimes de CO₂ obtenus sur la série des six incubations initiales ont présenté des différences significatives (test de Kruskal-Wallis, $\alpha = 0,05$). Ces dernières sont apparues directement liées à la proportion d'inoculum utilisée. Sur les expérimentations réalisées avec 10, 50 et 100 % d'inoculum, les productions cumulées moyennes de CO₂ ont été de 169, 185 et 207 mL.gMV⁻¹ respectivement. Ainsi, la quantité de CO₂ gazéifiée a été plus faible lorsque la solution minérale était

présente en plus grande proportion, très probablement du fait de sa capacité de solubilisation plus importante que l'inoculum, d'ores et déjà chargé en carbone inorganique dissous. Les analyses de carbone inorganique total en solution ont, en partie, confirmé cette hypothèse (cf. Tableau 31). A partir des teneurs en CIT de l'inoculum utilisé, il est possible de calculer des teneurs initiales de 43 et 217 mgCIT.L⁻¹ pour les expérimentations FG 2 et FG 5 respectivement (en supposant des teneurs nulles dans la solution minérale). Malgré ces différences de teneurs initiales, en fin d'incubation, les teneurs en CIT ont été très proches, de 434 mgC.L⁻¹ pour FG 2 et de 446 pour FG 5c (réplicat sans ajout) et l'accumulation du CIT en solution a donc été légèrement supérieure pour les essais FG 2, contenant une plus forte proportion de solution minérale.

Tableau 31 : Résultats des analyses de carbone en solution de l'inoculum utilisé et de différents essais de la mise au point en fin d'incubation

Inoculum* et essai	pH	CT mg.L ⁻¹	COT mg.L ⁻¹	CIT mg.L ⁻¹	% C gaz	% C liquide		
						Org.	Inorg.	Total
Is ₁	7,8	559	125	434	-	-	-	-
FG 2	8,4	537 (53)	117 (6)	420 (50)	32	2	7	9
FG 5	a	745	187	558	32	2	5	6
	b	608	144	465	44	1	4	5
	c	587	141	446	33	1	4	6
CELL 3	6,9	1696 (149)	1691 (151)	5 (2)	48	38	-5	33
CELL 4	8,0	954 (99)	252 (21)	703 (84)	78	3	6	9

Avec : % C gaz = % carbone testé gazéifié = mgC(biogaz)/L sur mgC(substrat)/L *100

% C liquide = % carbone testé accumulé en solution

= (mgC_{fin}.L⁻¹ - mgC_{initial}.L⁻¹) / (mgC_{substrat}.L⁻¹)*100

* : inoculum avec 7,5 gMS.L⁻¹ et 3,4 gMV.L⁻¹

(iii). Productions de sulfure d'hydrogène

Les productions d'H₂S obtenues ont illustré en quelque sorte le phénomène de compétition existant entre les bactéries sulfato-réductrices et méthanogènes (Batstone *et al.*, 2002). Plus les phases de latence sur la production de méthane ont été longues plus les productions cumulées ultimes en sulfure d'hydrogène ont été importantes (cf. Tableau 30). Le gaz n'a été produit que durant les quinze premiers jours avant le début des productions stables de méthane. Lors de la seconde incubation de FG (ajout), avec une concentration *a priori* supérieure en bactéries méthanogènes, le gaz n'a pas été détecté. L'absence de différences significatives entre les potentiels en méthane permet cependant de conclure que la réduction des sulfates n'a pas eu d'effets considérables sur la dégradation anaérobie comme le rapportent également Wang *et al.* (1994) lors d'incubations anaérobies de DM également (sa prise en compte semble nécessaire dans des environnements spécifiques, riches en sulfates). Malgré l'absence de compétition pour le substrat (potentiels identiques), une légère inhibition due à l'H₂S est tout de même probable pour les essais réalisés à 10 % d'inoculum où la quantité totale moyenne de gaz produit a été importante, d'environ 5 mL.gMV⁻¹. En supposant qu'avant d'être gazéifiés, la totalité se trouvait dissous en solution, une concentration de presque 70 mg.L⁻¹ aurait été atteinte, les valeurs inhibitrices (CI 50%) de la littérature se situant vers 50 mg.L⁻¹ et d'inhibition totale à 200 mg.L⁻¹, pour la forme libre du composé (Wens *et al.*, 2001). Cette inhibition potentielle et transitoire a peut être

joué également un rôle dans les temps de latence de la production de méthane très importants de FG 1 et 2.

b. Essais avec la cellulose

Le Tableau 32 présente un résumé des productions de biogaz obtenues. Les conditions de mise en œuvre détaillées de chaque essai ont été présentées en partie Matériels et méthodes, § I.2.2.a, et les principales conditions opératoires sont rappelées Tableau 32. La Figure 29 illustre graphiquement les productions cumulées moyennes de dioxyde de carbone et méthane en fonction du temps ainsi que les régressions de Gompertz associées aux productions de méthane de chaque essai.

Tableau 32 : Résultats moyens et écart-types des potentiels ultimes en biogaz et paramètres cinétiques des productions de méthane obtenus lors des essais de mise au point avec la cellulose

Essai	Conditions opératoires			P CO ₂		P H ₂ S		P CH ₄		Rm		λ	
	Na ₂ S ¹	Agitation ²	% Inoc ³	(ml.gMV ⁻¹)	(ml.gMV ⁻¹)	(ml.gMV ⁻¹)	(ml.gMV ⁻¹ .j ⁻¹)	(ml.gMV ⁻¹ .j ⁻¹)	(ml.gMV ⁻¹ .j ⁻¹)	(ml.gMV ⁻¹ .j ⁻¹)	(jours)	(jours)	(jours)
CELL 1	oui	-	50	279 (21)	0,42 (0,04)	160 (14)	9,0 (1,1)	27,8 (1,7)					
CELL 2	oui	-	100	383 (5)	0,24 (0,01)	289 (2)	15,4 (0,5)	29,3 (0,5)					
CELL 3	oui	⊕	50	267 (15)	0,13 (0,01)	132 (10)	4,9 (0,3)	22,2 (0,2)					
CELL 4	oui	⊕	100	381 (3)	0,11 (0,00)	269 (3)	17,0 (0,1)	25,8 (0,6)					
Ajout CELL	-	⊕	-	404 -	0,12 -	250 -	18,1 -	0,6 -					

1 : présence de Na₂S dans la solution minérale

2 : mode d'agitation : -, manuelle et quotidienne ou ⊕, magnétique et permanente

3 : proportion d'inoculum utilisé en % (v/v) du volume total, inoculum et solution minérale

Les productions cumulées obtenues lors des incubations de cellulose ont révélé différents phénomènes d'inhibition. La teneur en inoculum a été, de loin, le facteur d'influence prépondérant. Pour les expérimentations CELL 1 et 3, réalisées avec 50 % d'inoculum, les productions cumulées de biogaz total (CO₂ + CH₄) ont eu une allure similaire à celles observées sur le déchet FG. Du fait des temps de latence sur la production de méthane, la production cumulée en biogaz total a présenté une allure globale « bi phasique » comme présentée Figure 25 pour les expérimentations FG (*cf.* Figure 29, les productions de CO₂ et CH₄ de la cellulose). Cependant, les productions de biogaz de ces essais ont présenté une inhibition importante. Tout d'abord, les proportions en CH₄ du biogaz produit n'ont pas dépassées 50 %. De plus, les productions volumiques cumulées ultimes atteintes, au terme de 90 jours d'incubation, ont été très faibles au regard des potentiels théoriques maximums de la cellulose ($P_{CH_4} = P_{CO_2} = 415 \text{ mL.gMV}^{-1}$, *cf.* Partie bibliographique) puisqu'elles ont été de 160 et 130 mL(CH₄).gMV⁻¹ et de 279 et 267 mL(CO₂).gMV⁻¹ pour les essais CELL 1 et CELL 3 respectivement (*cf.* Tableau 32). Les résultats des analyses post incubations réalisées sur CELL 3 témoignent d'un phénomène d'accumulation d'acides au sein de ces expérimentations. La teneur finale moyenne en COT dissous a été de 1691 mgCOT.L⁻¹ contre des teneurs de 100 à 200 mgCOT.L⁻¹ dans l'inoculum utilisé tout comme au sein des phases liquides finales des expérimentations FG. Conjointement, la teneur finale en CIT liquide de CELL 3 a été très faible, de 5 mgCIT.L⁻¹, à cause de

l'« acidification » du milieu (*cf.* Tableau 31). Ainsi, sur les 3800 mgCOT.L⁻¹ testés (9,5 g.L⁻¹ de cellulose), près de 50 % ont été gazéifiés et 40 % se sont accumulés en solution (*cf.* Tableau 31). La quasi-totalité de la cellulose a donc été hydrolysée, solubilisée, et l'inhibition observée a principalement concernée la méthanogénèse. Le pH final est cependant proche de la neutralité (6,9) très certainement du fait du pouvoir tampon du milieu et l'inhibition observée a donc, *a priori*, été principalement due aux AGV accumulés et non aux ions H⁺. À partir de 50 jours d'incubation, la production de biogaz a été quasi nulle (*cf.* Figure 29) et n'a pas repris du fait de cette inhibition aux acides.

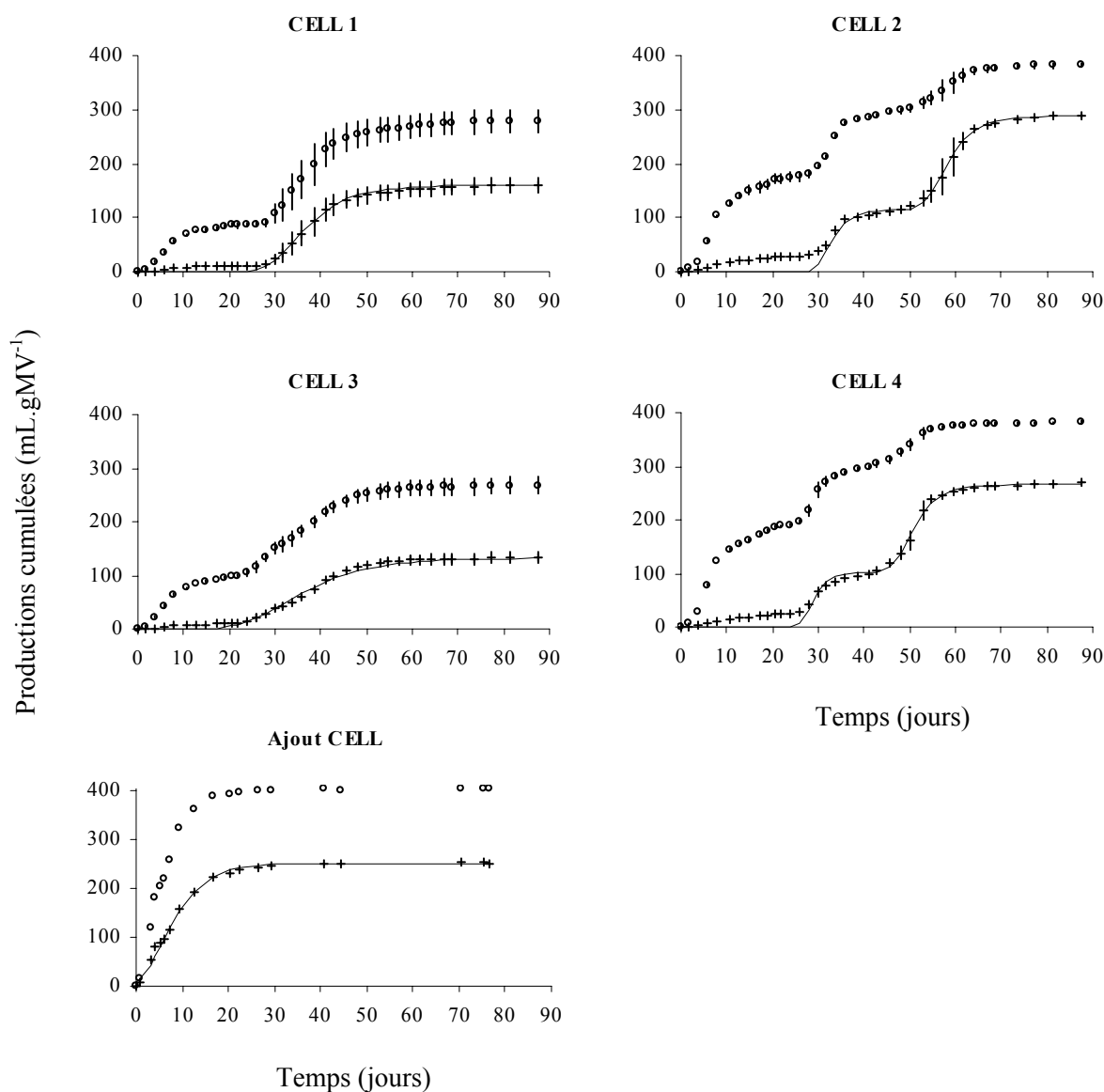


Figure 29 : Productions cumulées moyennes de biogaz (mL.gMV⁻¹) et écart-types associés en fonction du temps (jours) pour les incubations de cellulose, avec pour symboles : (o), CO₂ ; (+), CH₄ ; (—), régression selon l'équation de Gompertz (*cf.* Tableau 32, le rappel des conditions de mises en œuvre)

Durant les 50 premiers jours, les productions cumulées obtenues sur les expérimentations CELL 2 et 4, réalisées dans 100 % d'inoculum, ont présenté un profil quelque peu similaire malgré une légère production initiale de méthane et une production de dioxyde de carbone plus importante que sur CELL 1 et 3. (cf. Figure 29). Après 50 jours approximativement, la production de méthane a cependant repris conduisant à une allure générale « tri modale » de la production de biogaz total cumulé sur CELL 2 et 4 (et une allure bi modale sur les productions respectives de CO₂ et CH₄, cf. Figure 29). Les 50 % d'inoculum supplémentaires ont donc évité une accumulation irréversible d'acides et ont visiblement permis la reprise de l'activité méthanogène. Les teneurs en méthane du biogaz ont dépassé 50% autour du 45^{ème} jour pour atteindre des proportions de 70 % à la fin des incubations (au-delà du 60^{ème} jour). Les analyses post incubation de CELL 4 confirment que la majeure partie de la matière solubilisée a été minéralisée car les teneurs finales en COT dissous sont faibles, d'environ 250 mgCOT.L⁻¹. L'inoculum de départ avait une teneur de 125 mgCOT.L⁻¹ donc approximativement 125 mgCOT.L⁻¹ se sont accumulés en phase liquide lors de la dégradation sur les 3800 mgCOT.L⁻¹ testés soit moins de 4 % (cf. Tableau 31). Malgré tout, les productions volumiques cumulées ultimes, et notamment celles en méthane, ont présenté également un écart significatif avec les potentiels théoriques puisque sont de 289 et 269 mL(CH₄).gMV⁻¹ et de 383 et 381 mL(CO₂).gMV⁻¹ pour CELL 2 et CELL 4 respectivement (cf. Tableau 30). Même en considérant les limites de « l'approche stoechiométrique » présentées partie bibliographique, les potentiels méthanogènes ont été faibles (en supposant que 5 % du méthane est solubilisé et que 20 % du carbone est utilisé pour la synthèse bactérienne, le potentiel « minimal » de la cellulose est de 315 mL.gMV⁻¹).

Si l'accumulation de carbone inorganique en solution est prise en compte, les potentiels ultimes en CO₂ s'avèrent même supérieur au potentiel théorique. En effet, 269 mgCIT.L⁻¹ se sont accumulés en solution lors de l'incubation de CELL 4. Ces 269 mgCIT.L⁻¹ représentent un potentiel de 53 mL.g⁻¹ de cellulose testée d'où un potentiel ultime en CO₂ de 433 mL(CO₂).gMV_{testée}⁻¹. Ainsi, le défaut de CH₄ au regard de la forte production de CO₂ obtenue peut s'expliquer en partie par l'influence des bactéries hydrogénophiles qui « convertissent » le dioxyde de carbone en méthane (à l'aide de dihydrogène, cf. Partie bibliographique). Les dégazages réalisés afin d'éviter l'occurrence de pressions trop élevées peuvent avoir détourné du système une partie du dihydrogène, ce qui a induit un potentiel ultime en méthane plus faible. Cependant, le dihydrogène produit n'a pas été analysé et cette hypothèse ne peut être confirmée. L'impact de l'activité de ces microorganismes est également avancé par Gartiser *et al.* (1998) afin d'expliquer des rendements faibles et des cinétiques retardées lors d'incubation de polymères cellulosiques en test PBM (les auteurs présentent des impacts importants sur les productions de biogaz des teneurs initiales en CIT liquide).

Ainsi, les effets stoechiométriques induits par l'utilisation de faibles ratios I/S, rapportés par Hashimoto (1987, cité par Gunaseelan, 1997, cf. § II.2.1.a(i)), ont été observés sur les incubations de cellulose. Pour des ratios I/S de 0,2 et 0,4 pour les essais avec 50 et 100 % d'inoculum respectivement, les potentiels méthanogènes ont été largement minorés, dans le premier cas à cause d'une accumulation irréversible d'acides et dans le second, d'un autre phénomène.

Bien que la concentration en inoculum ait donc été le facteur primordial pour les incubations de cellulose, l'impact de l'agitation a été tout de même visible comme l'illustre la Figure 30.

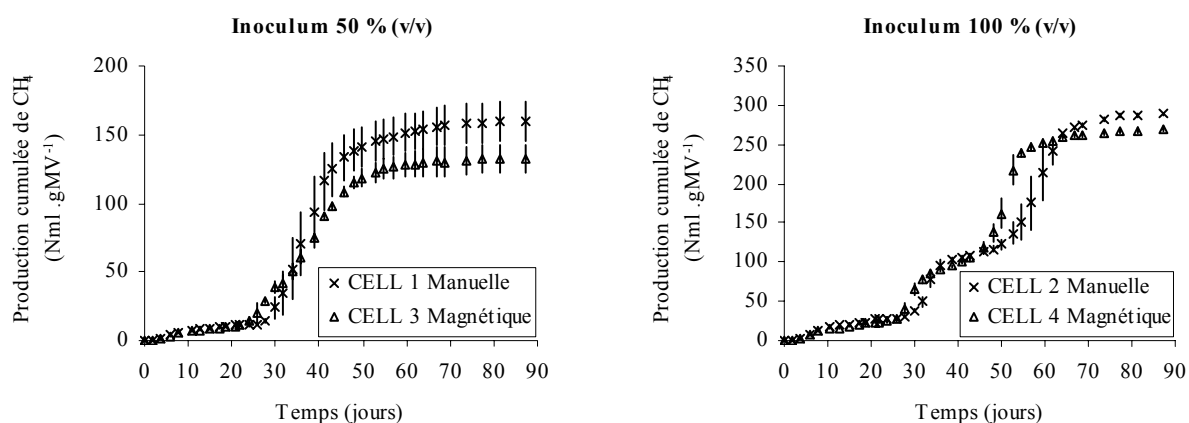


Figure 30 : Effet de l'agitation manuelle ou magnétique sur les productions cumulées moyennes de méthane avec utilisation de 50 (à gauche) et 100 % (à droite) d'inoculum

Ainsi, l'effet d'accélération de la production de biogaz et plus particulièrement de méthane observée sur les expérimentations FG a été également observé sur les incubations de cellulose. Les productions cumulées des essais avec agitation magnétique ont, en effet, présenté une petite avance sur ceux agités manuellement (*cf.* Figure 30). En fonction de la proportion d'inoculum, les effets globaux ont cependant été différents. Dans les essais réalisés avec 100 % d'inoculum, l'avance induite par l'agitation magnétique a été conservée jusqu'à la fin des productions (*cf.* graphique de droite). Pour les expérimentations CELL 1 et 3, réalisées avec 50 % d'inoculum, la vitesse moyenne de production de méthane a été considérablement réduite avec l'utilisation de l'agitation magnétique et les productions volumiques cumulées ultimes atteintes ont été significativement plus faibles (*cf.* graphique de gauche). Dans ce cas, étant donnée l'accumulation d'acides, l'agitation a accéléré le phénomène d'inhibition en favorisant le contact entre ces acides et les microorganismes.

L'agitation peut donc avoir des effets contradictoires : dans des conditions satisfaisantes, elle accélère la production de méthane mais, en cas d'inhibition, elle peut défavoriser la méthanogénèse.

Enfin, l'ajout de cellulose, réalisée par introduction complémentaire de substrat à la fin des incubations de FG (FG 5b), a révélé un impact cinétique important des conditions initialement mises en œuvre (et donc principalement du ratio I/S). La production de méthane a présentée un temps de latence très faible, de 0,6 jours (*cf.* Tableau 30), ainsi qu'une cinétique d'allure quasi exponentielle (*cf.* Figure 29). Toutefois, la production volumique cumulée ultime de méthane a présenté, à nouveau, un écart important par rapport au potentiel méthanogène théorique de la cellulose.

c. Conclusions des essais de mise au point

Concernant chaque facteur d'influence étudié, les conclusions des essais de mise au point sont les suivantes :

- l'absence de Na_2S dans la solution minérale n'influence pas la méthanogenèse lors de tests du type PBM.
- l'agitation permanente présente, vis-à-vis de l'agitation quotidienne, des effets différents selon les conditions du milieu : dans le cas où les phases d'acidogenèse et de méthanogenèse sont en équilibre, évitant ainsi l'accumulation d'acides, elle permet d'accélérer la dégradation en favorisant le contact entre microorganismes et substrats. Dans le cas contraire, elle est susceptible de ralentir la dégradation et de réduire les productions ultimes de méthane en accélérant les phénomènes d'inhibitions dues à une présence excessive d'acides.
- la proportion d'inoculum, et donc la concentration initiale en microorganismes, est un facteur d'influence majeur dont les effets dépendent également des conditions du milieu et notamment de la balance acidogenèse / méthanogenèse : dans le cas d'un équilibre des deux processus, les conséquences sont principalement cinétiques. Une plus grande proportion d'inoculum réduit les temps de latence de la méthanogénèse mais l'utilisation d'inoculum uniquement peut conduire à des carences particulières diminuant la vitesse de la dégradation. En présence d'une forte charge organique initiale (cas des essais avec la cellulose), l'utilisation de 100 % (v/v) d'inoculum peut toutefois augmenter la stoechiométrie ultime de la dégradation car permet d'éviter une accumulation irréversible d'acide.
- la nature de la substance testée a également une influence considérable car conditionne la charge initiale de matière organique biodégradable. Ainsi, malgré des concentrations quasi identiques ($\approx 9 \text{ gMV.L}^{-1}$), les incubations de cellulose ou de fines grises ont impliqué des conditions très différentes, la totalité de la MV de la cellulose étant biodégradable contrairement au déchet complexe FG. Une concentration de l'ordre de 10 gMV.L^{-1} apparaît donc, dans les conditions utilisées ici et dans le cas où la totalité de cette MV s'avère biodégradable, comme une limite maximale à partir de laquelle des phénomènes d'accumulation d'acides sont susceptibles de perturber la dégradation, la balance acidogenèse / méthanogenèse.

Concernant les objectifs de l'essai, seules les incubations réalisées par ajout complémentaire de substrat en fin d'une première incubation ont permis l'obtention de cinétiques exponentielles de production de méthane, avec des phases de latence très réduites.

II.2.2. Etude en conditions d'incubations optimisées

Au regard des résultats obtenus lors des essais de mise au point et des conclusions précédentes, le protocole « optimisé » présenté § I.2.2.b a été mis en œuvre sur la majorité des matériaux d'étude. Ainsi, notamment à cause des nuisances olfactives qu'entraîne l'utilisation de Na_2S (principalement lors de la préparation de la solution minérale), son emploi a été abandonné dans les incubations en conditions optimisées. Pour l'ensemble de celles-ci, l'agitation permanente a été réalisée grâce à une

table d'agitation. Une proportion de 50 % d'inoculum et 50 % de solution minérale a été utilisée afin d'éviter d'éventuels phénomènes de carences. Dans ces conditions, les déchets complexes ont été testés à une concentration proche de 10 gMV.L⁻¹ et les fractions organiques de DMA, à 5 gMV.L⁻¹, afin d'éviter toutes accumulations irréversibles d'acides. Des ajouts complémentaires de substrat ont été opérés à des concentrations de 3 à 4 gMV.L⁻¹ à la fin des premières incubations afin d'obtenir des cinétiques exponentielles de production de biogaz, sans phase de latence initiale.

Les résultats de ces essais et leur discussion ont ainsi été séparés en deux : tout d'abord, les productions obtenues lors des premières incubations (c'est-à-dire avant ajout) sont présentés puis, dans un second paragraphe, les résultats obtenus par ajout complémentaire sont abordés avant de conclure.

a. Premières incubations

Le Tableau 33 présente les potentiels ultimes en dioxyde de carbone, sulfure d'hydrogène et méthane ainsi que les paramètres cinétiques de la production de ce dernier selon l'équation de Gompertz, obtenus à l'issue de la première incubation des différents matériaux. Les graphiques illustrant les productions cumulées en fonction du temps ainsi que les régressions sont présentés en fin de partie, Figure 37, Figure 39 et Figure 38 pour les séries 1, 2 et 3 respectivement.

Tableau 33 : Résultats moyens et écart-types des productions cumulées totales de biogaz et des paramètres cinétiques de la production de méthane selon l'équation de Gompertz obtenus lors des premières incubations en conditions optimisées

Incubations	Matériau	P CO ₂		P H ₂ S		P CH ₄		Rm		λ	
		(mL.gMV ⁻¹)	(4)	(mL.gMV ⁻¹)	(0,00)	(mL.gMV ⁻¹)	(4)	(mL.gMV ⁻¹ .j ⁻¹)	(1,5)	(jours)	(0,2)
Série 1	FG*	181	(4)	0,17	(0,00)	203	(4)	17,5	(1,5)	8,0	(0,2)
	LAN	254	(6)	0,18	(0,02)	279	(1)	9,4	(0,7)	10,2	(0,5)
	FGF	188	(2)	0,18	(0,01)	227	(5)	11,9	(0,8)	10,2	(0,6)
	BRUT	226	(5)	0,42	(0,03)	210	(2)	7,9	(0,2)	11,7	(0,3)
	MAT	106	(2)	0,07	(0,01)	112	(3)	8,6	(0,3)	7,6	(0,3)
	T1 Cell	262	(1)	0,12	(0,02)	159	(2)	7,6	(0,6)	18,2	(0,2)
Série 2	DV	100	(4)	0,00	(0,00)	136	(10)	10,3	(0,7)	0,9	(0,2)
	FGb	221	(7)	0,04	(0,04)	306	(9)	26,6	(0,5)	2,3	(0,2)
	DA	316	(10)	0,17	(0,06)	285	(11)	11,1	(1,8)	7,0	(0,5)
	PETT	278	(7)	0,00	(0,00)	272	(2)	22,0	(0,5)	2,5	(0,0)
	PMAG	331	(5)	0,00	(0,00)	299	(16)	24,7	(1,2)	3,3	(0,0)
	TEXTS	271	(5)	0,00	(0,00)	221	(21)	19,0	(1,9)	3,3	(0,2)
	T2 Cell	188	(7)	0,09	(0,02)	92	(4)	6,8	(0,2)	2,5	(0,1)
Série 3	MIX	185	(10)	0,00	(0,00)	197	(3)	13,5	(0,5)	3,8	(0,4)
	BOIS	38	(1)	0,00	(0,00)	16	(2)	0,9	(0,1)	0,0	(0,0)
	TEXTC	336	(10)	0,01	(0,00)	278	(10)	24,0	(1,9)	5,0	(0,3)
	TETRAB	182	(18)	0,01	(0,00)	158	(25)	19,2	(2,2)	2,3	(0,2)
	YE	329	(12)	0,12	(0,02)	302	(7)	25,8	(2,0)	0,6	(0,4)
	T3 Cell	374	(7)	0,02	(0,03)	271	(4)	23,4	(0,8)	4,5	(0,3)

* : rappel des résultats présentés § II.2.1.a

(i). Aspects stoechiométriques

Une corrélation significative a été observée entre les productions cumulées ultimes (exprimées en mL.gMV⁻¹) en méthane et en biogaz total, selon $P \text{ CH}_4 = 0,48 \times P \text{ Biogaz}$ (cf. Figure 31). En moyenne 48 % du biogaz total produit a donc été composé de méthane pour l'ensemble des matériaux testés. Ainsi, seul l'un de ces deux paramètres a été utile afin de comparer entre elles les biodégradabilités des différents matériaux.

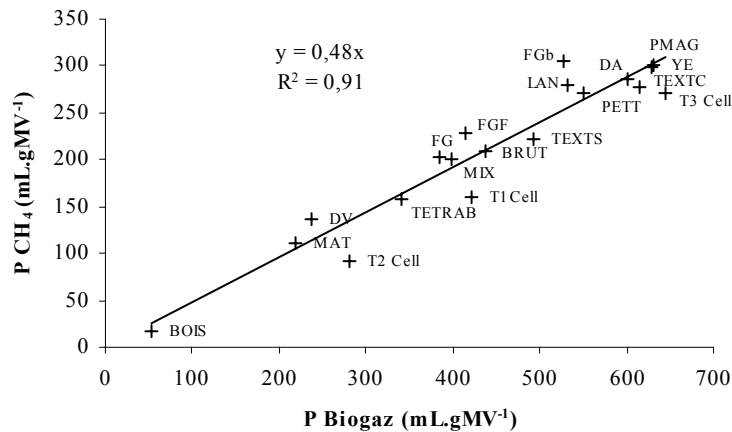


Figure 31 : Relation entre les potentiels ultimes moyens en méthane et en biogaz total pour les différents matériaux testés (voir § I.1.1 la signification des sigles et § I.2.2.b les conditions opératoires des différents essais)

De manière générale, ces potentiels n'ont pas présenté de corrélation significative avec les caractérisations chimiques classiques telles que le contenu en MV ou en CT. En effet, des potentiels très distincts, malgré des taux de MV ou de carbone similaires, ont été mesurés pour de nombreux matériaux. La Figure 32 illustre l'absence de corrélation nette en représentant les potentiels de biogaz obtenus (exprimés en terme de MS) en fonction du taux de CT ou de MV respectivement.

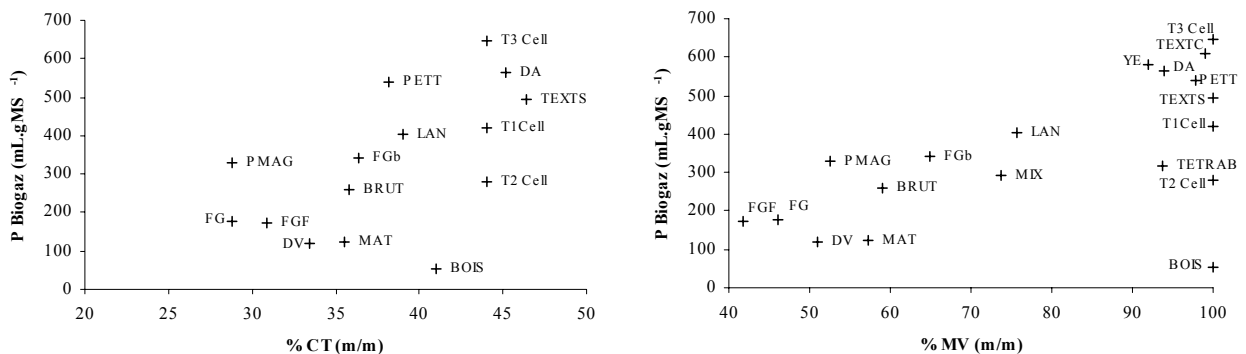


Figure 32 : Potentiels en biogaz (mL.gMS⁻¹) en fonction des caractéristiques chimiques (teneur en CT à gauche et en MV à droite) pour les différents matériaux testés (la teneur en CT de certains matériaux n'a pas été analysée et le nombre de points est donc plus faible que pour la MV)

Ainsi, à titre d'exemple, les potentiels en biogaz des matériaux MAT, BRUT, FGb, LAN et PETT se sont échelonnés de 125 à 403 mL.gMS⁻¹ malgré des teneurs en carbone toutes comprises entre 35 et 39 % m/m. Concernant les taux de MV, les exemples les plus parlants ont été les nombreux matériaux exhibant des taux de MV de près de 100 % et des potentiels en biogaz s'échelonnant de 54 (pour BOIS) à 645 (pour CELL) mL.gMS⁻¹.

Les mesures de biodégradabilité aérobie (DBOS, *cf.* § II.1.2.b) ont présenté, de loin, la corrélation la plus significative avec les potentiels mesurés en anaérobiose. La Figure 33 illustre le lien existant entre DBOS et potentiels en biogaz pour les matériaux analysés dans la présente partie. Mise à part la fraction des textiles coton (TEXTC) qui a exhibé une DBOs très faible et qui a été exclue de la relation linéaire, la corrélation entre biodégradabilité aérobie et anaérobie s'avère significative (*cf.* Figure 33).

Remarque : la corrélation générale, avec l'ensemble des matériaux, est présentée au § II.2.4 car la caractérisation anaérobie de plusieurs matériaux est présentée ci-après (§ II.2.3.a), lors de l'étude de facteurs d'influence spécifique (cas des matériaux PC, PB, PJ, BAG et TIL).

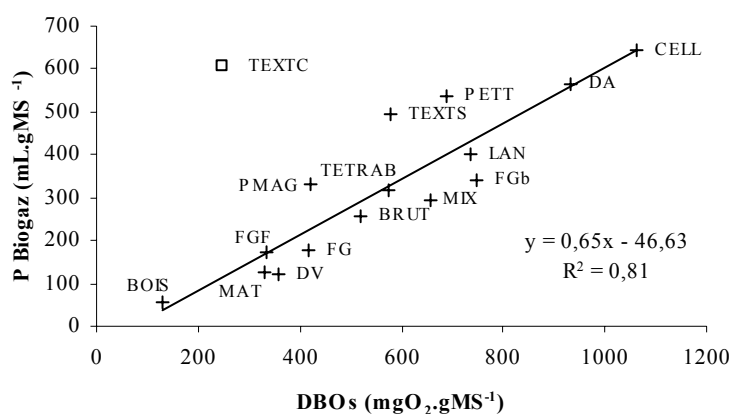


Figure 33 : Potentiels en biogaz (mL.gMS⁻¹) en fonction des DBOs (mL.gMS⁻¹) pour les différents matériaux testés (seul T3 Cell est représenté ici et est noté CELL)

Les potentiels d'H₂S obtenus ont confirmé le phénomène de compétition existant entre les bactéries méthanogènes et sulfato-réductrices observé en partie mise au point du protocole. Les productions cumulées ultimes d'H₂S les plus élevées (> 0,1 mL.gMV⁻¹) ont, en effet, été obtenues lors des incubations où des inhibitions plus ou moins importantes de la méthanogenèse ont eu lieu (*cf.* ci après, aspects cinétiques) et notamment où les phases de latence sur la production de méthane ont été les plus longues (*cf.* Tableau 33). Le potentiel le plus élevé (P H₂S = 0,47 mL.gMV⁻¹) a été obtenu pour le matériau BRUT qui est un des déchet contenant le plus de soufre (S = 1,07 %, *cf.* Tableau 26). Le contenu du matériau semble donc joué un rôle. Cependant, en prenant en compte les résultats de la partie précédente « mise au point » (§ II.2.1.a), les potentiels jusqu'ici obtenus confirment l'influence prépondérante des conditions de mise en œuvre du test plutôt que de la matière testée dans la production d'H₂S. Les potentiels les plus élevés, et de loin (> 5 mL.gMV⁻¹), ont en effet été mesurés sur le déchet FG (contenu en S de 0,7 %) incubé dans 10 % d'inoculum (*cf.* essai FG 1 et 2 de la partie précédente).

Les témoins cellulose des séries 1 et 2 ont été fortement inhibés. Ce sont les seuls essais où la proportion de méthane n'a pas dépassée 50 % (v/v) du biogaz produit au cours de l'incubation. Ils présentent une très faible stoechiométrie et une accumulation de COT en solution (*cf.* Tableau 36), tout comme les essais précédemment réalisés avec la cellulose incubée à 10 gMV.L⁻¹ avec une proportion d'inoculum de 50 %. Le témoin de la troisième série (T3 Cell) a présenté un comportement proche des autres matériaux d'un point de vue cinétique (*cf.* partie suivante) et en terme de qualité du biogaz produit (proportion finale de CH₄ de 60 %), malgré une stoechiométrie dévoilant toujours un écart important avec une dégradation totale.

(ii). Aspects cinétiques

Les trois séries d'incubations réalisées se sont caractérisées par des comportements différents quant à la production de méthane notamment. La première série s'est distinguée par des temps de latence relativement importants, de 11 jours en moyenne (de 8 jours pour les matériaux MAT et FG à 18 pour la cellulose). Lors des deuxième et troisième séries, ces phases de latence ont été fortement réduites puisqu'elles ont été de 2,6 jours en moyenne et se sont échelonnées de 0 (pour BOIS) à 7 jours (pour DA). Sur les expérimentations ayant présenté des temps de latence de plusieurs jours, les productions cumulées totales de biogaz ont présenté une allure globale « bi phasique » à cause du décalage induit entre les productions de CO₂ et CH₄ durant les premiers jours, comme cela a été observé lors des premières incubations du déchet FG, présentées en mise au point (*cf.* § Figure 25).

Ces temps de latence sont peu discutés dans la littérature car ils sont la plupart du temps annulés par l'utilisation d'un ratio I/S élevé (*cf.* biblio) et l'adaptation du consortium bactérien aux conditions environnementales du test ainsi qu'au substrat est la principale explication avancée dans la littérature. Comme nous le verrons dans la partie modélisation, selon la charge organique appliquée à une quantité de bactéries donnée, les temps de latence apparaissent variables.

Ainsi, les temps de latence relativement importants de la première série ont été probablement conditionnés par ces deux paramètres. Tout d'abord, les matériaux ont été incubés, dans cette série, à une concentration de 10 gMV.L⁻¹ contre des concentrations d'environ 5 gMV.L⁻¹ dans les suivantes. Les quantités de matières dégradables ont donc été plus importantes dans la série 1, particulièrement pour les matériaux présentant une forte biodégradabilité. De plus, les boues utilisées dans les séries 2 et 3 avaient été entretenues de manière efficace (à l'aide des dispositifs présentés Annexe 6) tandis que la première l'a été plus ou moins « à l'aveugle » (voire a été « sous nourrie » par peur d'induire une inhibition ou d'augmenter la quantité de matière résiduelle dégradable de l'inoculum au lancement des tests). Les caractérisations matières des différents inoculums utilisés, présentées Tableau 34, témoignent de ces différences puisque le contenu en MV des inoculums 2 et 3 sont de 8,7 et 5 gMV.L⁻¹ respectivement contre 3,5 gMV.L⁻¹ pour l'inoculum de la série 1. Les quantités initiales de bactéries impliquées dans les deux dernières séries ont donc vraisemblablement été plus importantes.

Tableau 34 : Caractéristiques physico-chimiques des boues utilisées en tant qu'inoculum pour les différentes expérimentations

Inoculum	MS (g.L ⁻¹)	%MV (m/m)	CT (mg.L ⁻¹)	CIT (mg.L ⁻¹)	COT (mg.L ⁻¹)	pH
Inoc _{step} 1	7,5 (0,5)	47,0 -	552 (108)	423 (91)	129 (20)	7,8 (0,1)
Inoc _{step} 2	17,0 (0,9)	51,1 (0,5)	791 -	503 -	288 -	7,5 -
Inoc _{step} 3	10,0 (0,5)	50,0 -	721 (64)	445 (52)	275 (12)	7,9 (0,1)

Concernant les vitesses maximales de productions du méthane, une corrélation linéaire significative a été observée avec les potentiels méthanogènes ultimes pour une majorité des matériaux testés. La Figure 34 illustre graphiquement la relation obtenue.

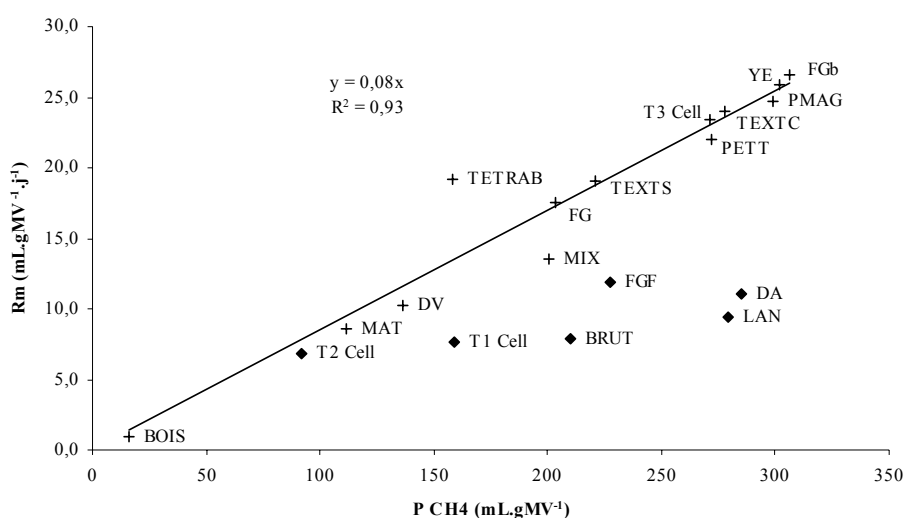


Figure 34 : Relation entre potentiels ultimes moyens en méthane (mL.gMV⁻¹) et taux maximum de production de méthane (mL.gMV⁻¹.j⁻¹) pour les différents matériaux testés (les points (♦) ont été exclus de la régression linéaire)

Ainsi, les vitesses maximales de production (R_m) sont apparues, dans de nombreux cas, liées aux potentiels méthanogènes ultimes atteints et, pour une majorité des incubations, la relation suivante a été observée : $R_m(\text{CH}_4) = 0,08 \times P(\text{CH}_4)$ ($r^2 = 0,93$). Les vitesses de productions maximales « apparentes » ont donc été différentes selon les matériaux mais la vitesse de la méthanogenèse a , en quelque sorte, été sensiblement identique. La vitesse spécifique, exprimée en j⁻¹, a été constante. (Nopharatana *et al.*, 2007).

Les matériaux BRUT, LAN, FGF et DA ainsi que les témoins cellulose (T1 Cell et T2 Cell) ont été exclus de la relation car ils ont témoigné d'un comportement différents. Les vitesses spécifiques de productions de méthane ont en effet été plus faibles pour ces matériaux (T2 Cell aurait pu ne pas être exclu, mais le potentiel mesurée est très loin du potentiel théorique de 415 mL.gMV⁻¹ et ces deux témoins cellulose ont clairement été fortement inhibés).

Afin d'intégrer, à la relation présentée Figure 34, les différences de concentrations en matériaux testés et, plus précisément, les différences de concentrations impliquées dans chaque incubation en matière

dégradable par litre de suspension, les deux paramètres R_m et P peuvent être exprimés dans d'autres unités telles que des $\text{mL}(\text{CH}_4).\text{L}^{-1}$ pour les potentiels méthanogènes et des $\text{mL}(\text{CH}_4).\text{L}^{-1}.\text{j}^{-1}$ pour les vitesses de production.

En supposant que toute la matière dégradabile a été effectivement dégradée, ces unités permettent d'intégrer les différences entre les concentrations de matière volatile mises en œuvre dans chaque série ainsi que celles liées aux biodégradabilités variables des différents matériaux. La figure suivante illustre la relation entre les R_m exprimés en $\text{mgC}(\text{CH}_4).\text{L}^{-1}.\text{j}^{-1}$ et les potentiels méthanogènes en $\text{mgC}(\text{CH}_4).\text{L}^{-1}$ (unités choisies car ce sont celles utilisées par la suite dans le modèle).

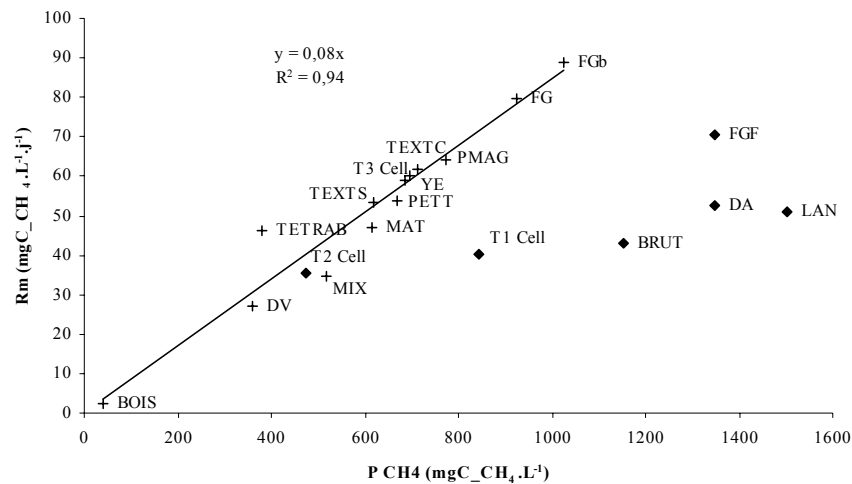


Figure 35 : Relation entre potentiels ultimes moyens en méthane ($\text{mgC}(\text{CH}_4).\text{L}^{-1}$) et taux maximum de production de méthane ($\text{mgC}(\text{CH}_4).\text{L}^{-1}.\text{j}^{-1}$) pour les différents matériaux testés (les points (\blacklozenge) ont été exclus de la régression linéaire)

Etant données les différences de concentrations utilisées et de biodégradabilité des matériaux, l'ordre des matériaux est modifié par rapport à la première relation présentée Figure 34 mais la relation linéaire est toujours significative. Il apparaît ainsi que les vitesses de production de méthane ont globalement augmenté proportionnellement à l'augmentation de la concentration en carbone minéralisé *in fine* pour des concentrations en $\text{C}(\text{CH}_4)$ de 0 à un peu plus de 1000 $\text{mgC}(\text{CH}_4)$ (i.e. approximativement jusqu'à 2000 $\text{mgC}_{\text{dégradable}}.\text{L}^{-1}$, le CH_4 représentant la moitié du carbone total minéralisé, cf. Figure 31). Au-delà de cette concentration initiale en carbone dégradabile, les vitesses de productions ont été réduites indiquant probablement un phénomène d'inhibition. Les témoins de cellulose T1 et T2 ne rentrent pas dans ce cadre général mais si l'on considère que la production de méthane à partir de cellulose aurait du être de $373 \text{ mL}_{\text{CH}_4}.\text{gMV}^{-1}$ soit un potentiel d'environ 1900 $\text{mgC}_{\text{CH}_4}.\text{L}^{-1}$ pour T1 et T2 (testé à $10 \text{ gMV}.\text{L}^{-1}$), la représentation suivante est obtenue :

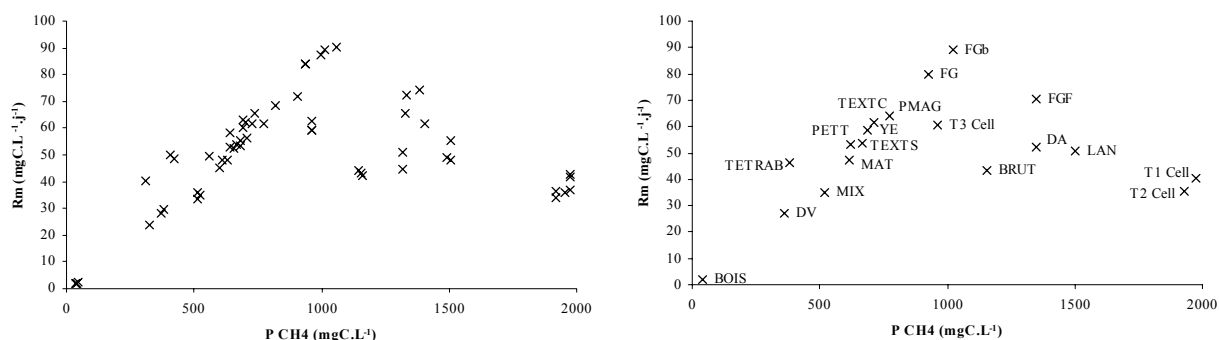


Figure 36 : Relation entre potentiels ultimes en méthane ($\text{mgC}(\text{CH}_4).\text{L}^{-1}$) et taux maximum de production de méthane ($\text{mgC}(\text{CH}_4).\text{L}^{-1}.\text{j}^{-1}$) pour les différents matériaux testés (à gauche, ensemble des résultats et à droite, valeurs moyennes des triplicats et noms des matériaux)

Il apparaît ainsi clairement qu'au-delà de potentiels ultimes de $1100 \text{ mgC_CH}_4.\text{L}^{-1}$ (i.e. de concentration en carbone « gazéifiable » de 2200 mgC.L^{-1}), les vitesses spécifiques de productions du méthane ont été affectées démontrant un développement différent des microorganismes méthanogènes pour certains essais, très probablement dû à une accumulation temporaire d'acides.

Remarque : l'emplacement graphique des témoins cellulose T1 et T2 a été modifié car ils ont été réalisés à 10 gMV.L^{-1} . T3 Cell est resté dans la relation linéaire car a été testé à 5 gMV.L^{-1} soit $\approx 900 \text{ mgC_CH}_4.\text{L}^{-1}$.

Pour la plupart des matériaux testés, à l'issue de ces premières incubations, des ajouts complémentaires ont été réalisés et les résultats de ces secondes incubations font l'objet de la partie suivante (voir § b suivant).

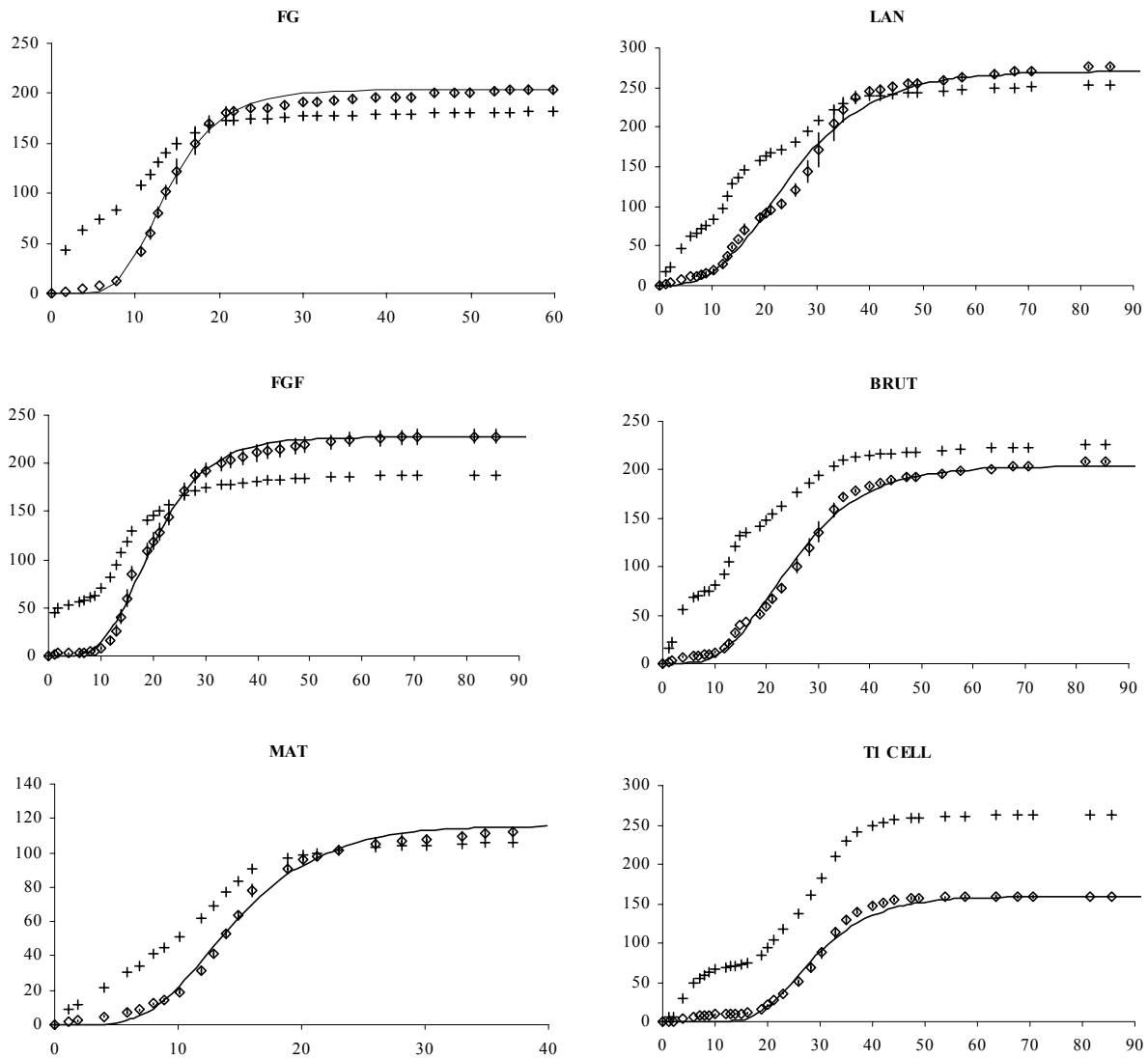


Figure 37 : Productions cumulées moyennes (mL.gMV⁻¹) en CO₂ (+) et CH₄ (◇) et régressions de Gompertz associées à la production de méthane en fonction du temps (jours) pour les essais de la série 1 (voir § I.1.1 pour la signification des sigles et § I.2.2.b pour les conditions opératoires). Les écart-types ne sont indiqués que sur les productions de méthane.

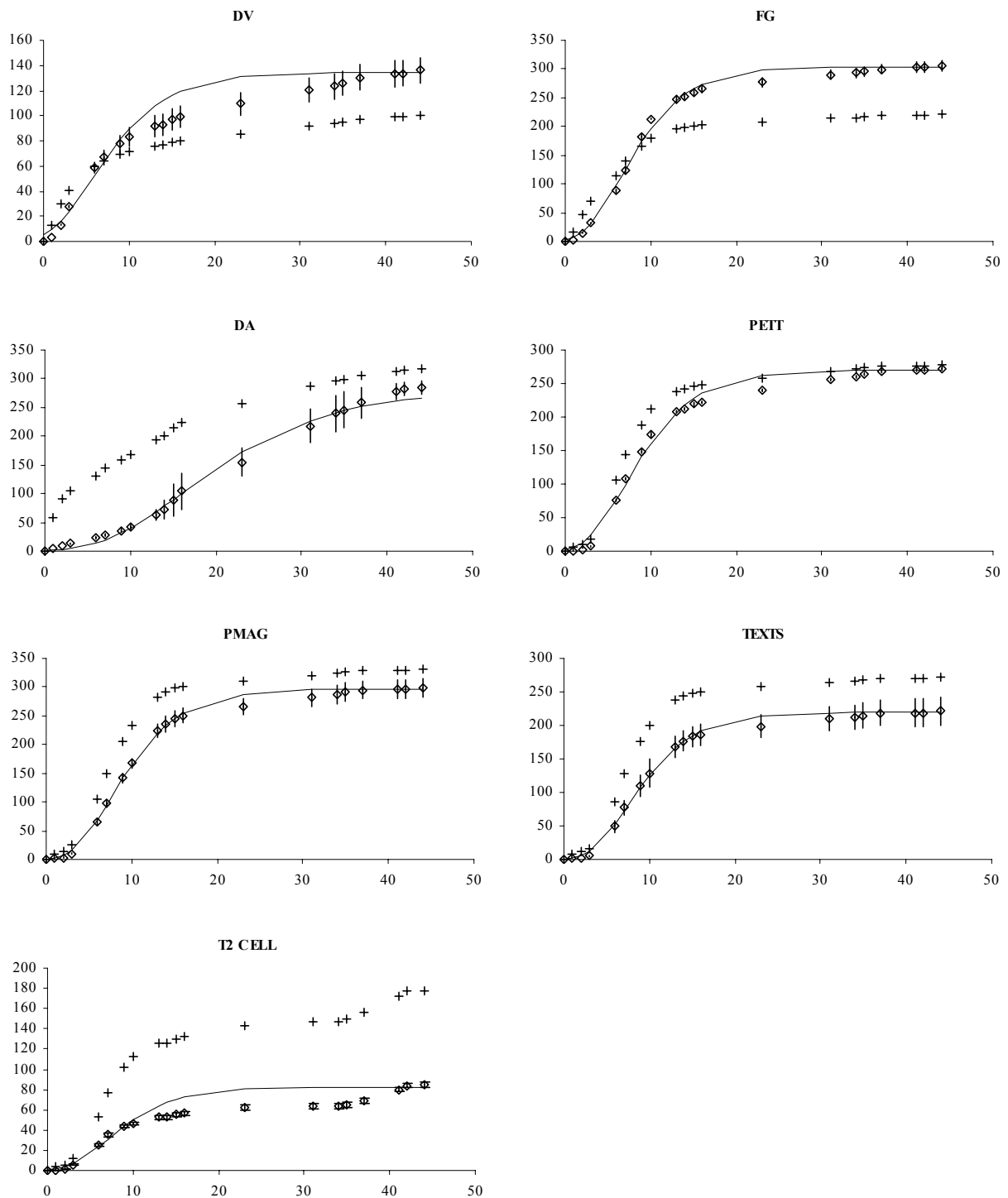


Figure 38 : Productions cumulées moyennes (mL.gMV⁻¹) en CO₂ (+) et CH₄ (◇) et régressions de Gompertz associées à la production de méthane en fonction du temps (jours) pour les essais de la série 2 (cf. § I.1.1 pour la signification des sigles et § I.2.2.b pour les conditions opératoires). Les écart-types ne sont indiqués que sur les productions de méthane

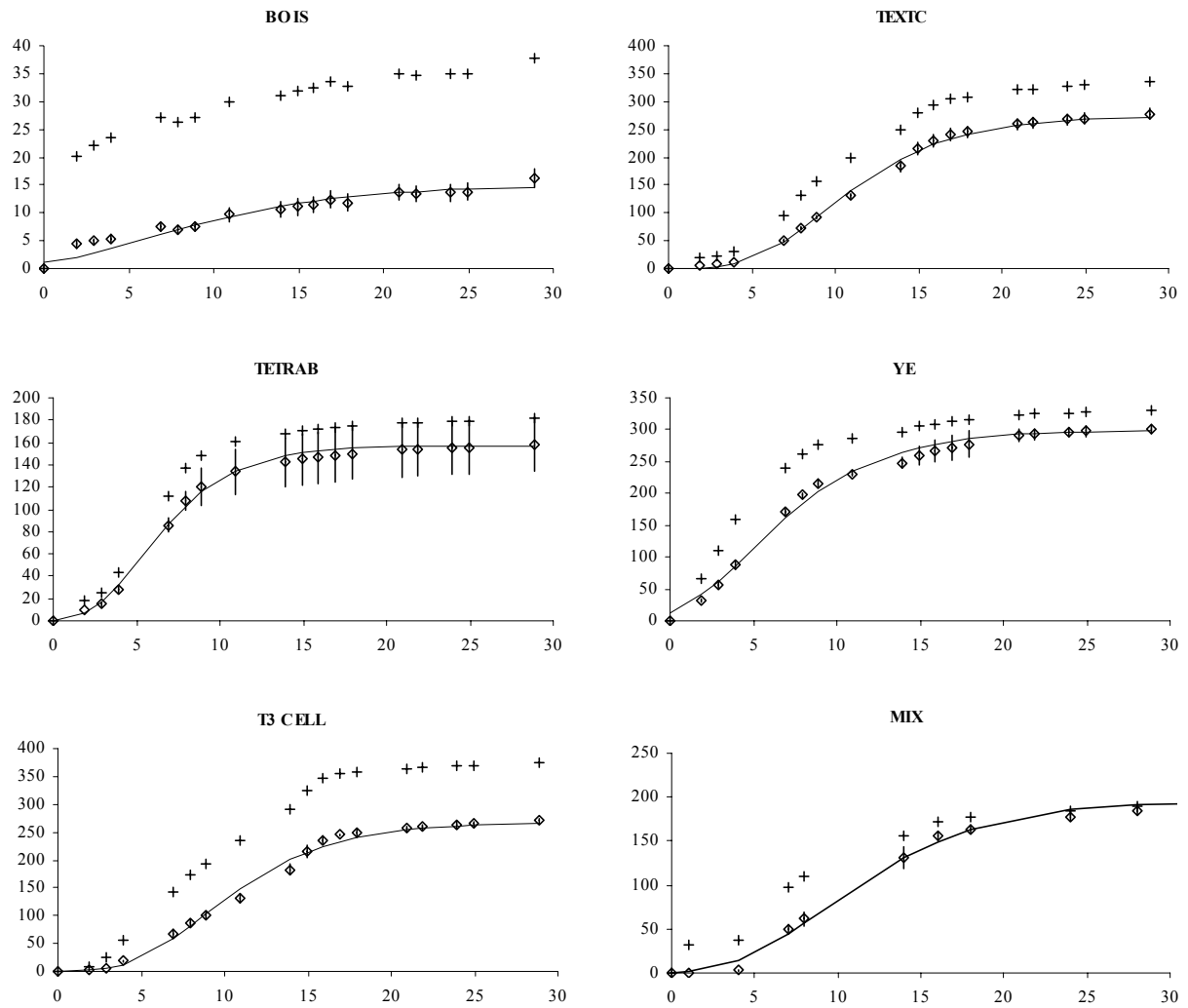


Figure 39 : Productions cumulées moyennes (mL.gMV⁻¹) en CO₂ (+) et CH₄ (◇) et régressions de Gompertz associées à la production de méthane en fonction du temps (jours) pour les essais de la série 3 (cf. § I.1.1 pour la signification des sigles et § I.2.2.b pour les conditions opératoires). Les écart-types ne sont indiqués que sur les productions de méthane

b. Secondes incubations : ajouts de substrat

Le Tableau 35 présente les potentiels ultimes en dioxyde de carbone, sulfure d'hydrogène et méthane ainsi que les paramètres cinétiques de la production de ce dernier selon l'équation de Gompertz, obtenus à l'issue des secondes incubations des différents matériaux, réalisées par ajouts complémentaires des matériaux à la fin des premières incubations.

Tableau 35 : Potentiels ultimes en biogaz et paramètres cinétiques de la production de méthane selon l'équation de Gompertz obtenus à l'issue des secondes incubations

Exp.	Incub. 1	Incub. 2	P CO ₂	P H ₂ S (ml.gMV ⁻¹)	P CH ₄	Rm (ml.gMV ⁻¹ .j ⁻¹)	λ (j)
	Essai	Ajout de					
Série 1	FG	FG	145	0,00	225	25,82	1,63
	LAN	LAN	278	0,00	271	15,40	2,53
	FGF	FGF	198	0,06	242	21,10	1,40
	BRUT	BRUT	278	0,00	263	10,92	0,02
	MAT	MAT	76	0,00	149	16,84	0,34
	T1 Cell	-					
Série 2	DV	DV	198	0,00	183	7,86	0,00
	FGb	FGb	291	0,00	373	32,06	0,00
	DA	DA	420	0,16	435	23,02	0,00
	PETT	PETT	326	0,00	252	18,21	3,68
	PMAG	PMAG	397	0,00	294	33,35	2,82
	TEXTS	TEXTS	330	0,07	225	13,03	5,16
Série 3	T2 Cell	-					
	MIX	-					
	BOIS	BOIS	13	0,00	4	0,68	0,56
	TEXTC	TEXTC	366	0,00	244	36,59	2,94
	TETRAB	TETRAB	179	0,00	134	29,14	2,44
	YE	YE	318	0,00	281	35,93	1,19
T3 Cell	CELL	390	0,00	285	36,46	3,17	

Ces incubations ont globalement permis de répondre aux objectifs fixés puisque les productions cumulées de méthane (et de biogaz total) obtenues ont présenté des phases de latence très réduites ainsi qu'une allure globalement exponentielle. Même pour les déchets sur lesquels des phases de latence importantes avaient été observées en première incubation, les ajouts ont permis l'obtention de cinétiques exponentielle. La Figure 40 présente, à titre d'exemple, la superposition des productions de méthane entre les deux incubations successives pour trois matériaux, BRUT, LAN et DA ; matériaux pour lesquels des différences particulièrement significatives ont été observées (l'ensemble des graphiques n'est pas présenté ici, les productions cumulées de biogaz total étant présentées Partie C).

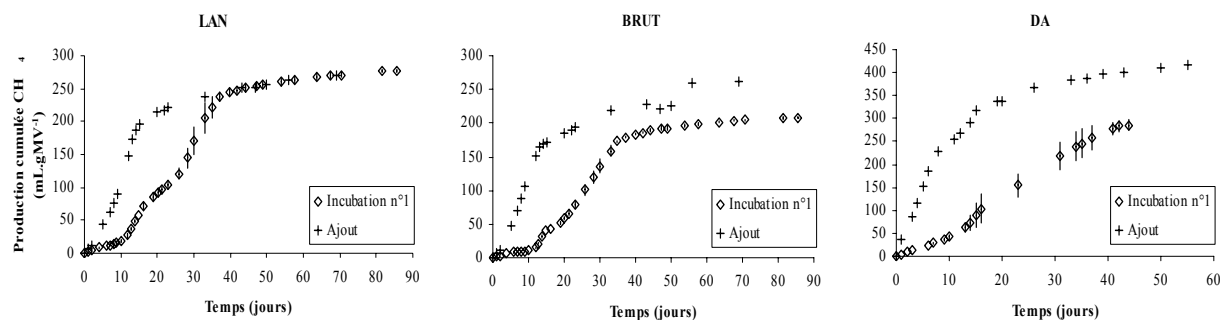


Figure 40 : Superposition des productions cumulées de méthane (mL.gMV^{-1}) en fonction du temps (jours) obtenues lors des premières incubations et lors des ajouts pour trois matériaux (LAN, BRUT et DA)

(i). Aspects stoechiométriques

Comme l'illustre la Figure 41 (graphiques du haut), les productions cumulées ultimes de méthane et de dioxyde de carbone obtenues lors des premières et des secondes incubations ont été cohérentes (corrélations linéaires significatives), mais légèrement supérieures lors des ajouts de matière. Les productions des blancs, flacons sans substrat pour les premières incubations et flacon sans ajout de matière pour les secondes, ont été retranchées à toutes les productions mentionnées, comme cela a été précisé en partie « matériels et méthodes ». Ces dernières ont par ailleurs été très faibles pour toutes les incubations ($< 2 \text{ mL.gMV}_{\text{testée}}^{-1}$). Ainsi, les potentiels ultimes en CO_2 , $P_{\text{Incub 1}} = 1,13 P_{\text{Incub 2}}$ et pour le CH_4 , $P_{\text{Incub 1}} = 1,08 P_{\text{Incub 2}}$, cf. Figure 41). La différence la plus significative a été observée pour les déchets alimentaires (DA) pour lesquels le potentiel méthanogène a été de 435 mL.gMV^{-1} lors de la seconde incubation contre $285 \pm 11 \text{ mL.gMV}^{-1}$ lors des premières. La production cumulée mesurée lors de la seconde incubation étant plus proche des valeurs citées dans la littérature pour ce type de matériau (déchets alimentaires et putrescibles présentent souvent des potentiels supérieurs à 450 mL.MV^{-1} , cf. Partie bibliographique), le potentiel méthanogène obtenu en première incubation a vraisemblablement été diminué à cause du faible ratio I/S.

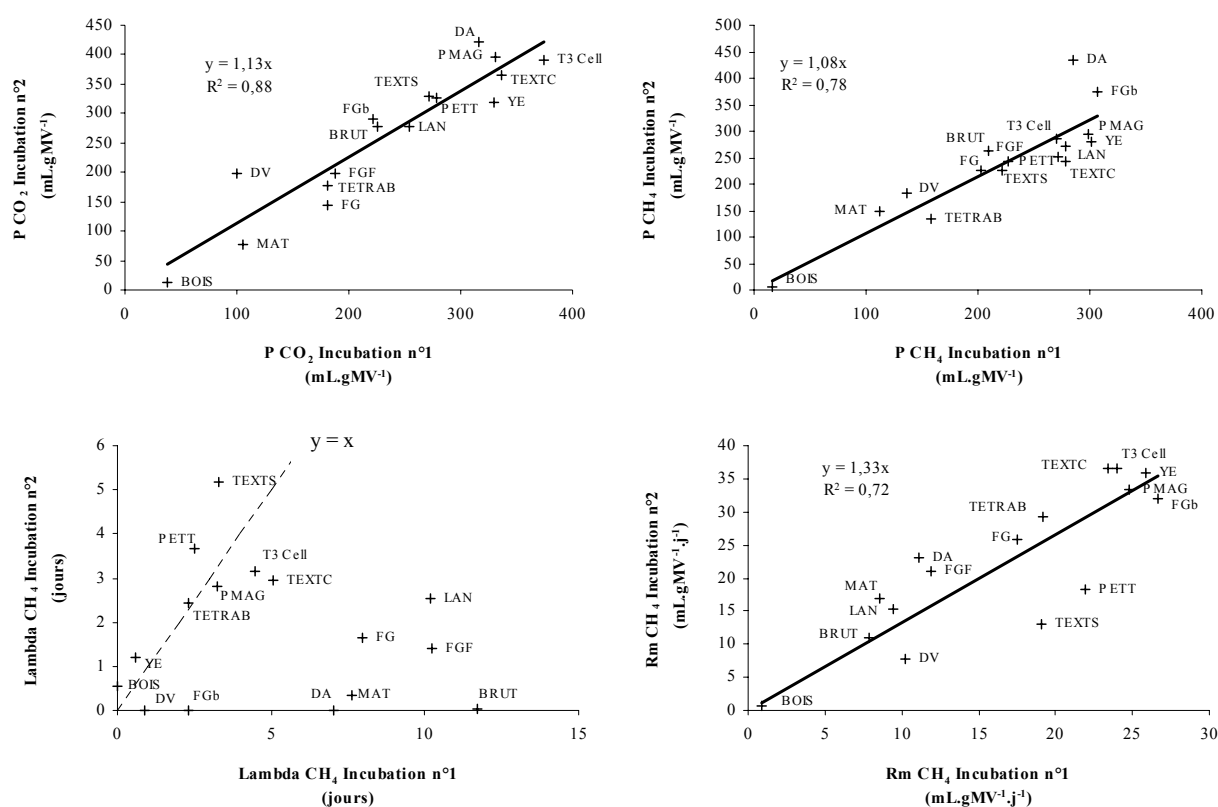


Figure 41 : Relation entre les différents paramètres obtenus à l'issue des deux incubations successives pour les différents matériaux testés

Les potentiels (productions cumulées) d' H_2S obtenus ont confirmé l'amélioration des conditions vis-à-vis des bactéries méthanogènes lors des secondes incubations puisque le gaz n'a été détecté ($P_{\text{max}} = 0,16 \text{ mL}(\text{H}_2\text{S}).\text{gMV}^{-1}$) que pour trois matériaux (FGF, DA et TEXTS) contre 13 lors des premières incubations.

Les résultats des analyses post incubations des phases liquides (teneurs en CIT, COT et pH) sont présentés Tableau 36. Seuls les témoins de cellulose (T1 Cell et T2 Cell) ont présenté des teneurs en COT liquide importantes témoignant de l'important phénomène d'inhibition ayant affecté ces essais. Ceux-ci ont par ailleurs présenté des teneurs en CIT quasi nulles, en accord avec « l'acidification » du milieu (pH de 7 et 6 respectivement). Pour l'ensemble des autres essais, les pourcentages de carbone accumulé sous forme organique et inorganique en phase liquide (exprimé par rapport au carbone total du matériau testé et calculés à partir des teneurs des inoculum mentionnées Tableau 34) ont été relativement faibles. La majorité du carbone hydrolysé, solubilisé, a donc été gazéifié. Les teneurs en COT finales ont même parfois été inférieures aux teneurs initiales (pourcentage d'accumulation négatif). Globalement, les accumulations de CIT ont été un peu plus importantes que pour le COT mais sont restées faibles (accumulation maximale de 12 % pour les extraits de levures, YE, et accumulation moyenne de 3 %). Les essais où des ajouts ont été réalisés n'ont pas présenté de différences significatives avec les essais sans ajout (les différences observées entre les incubations de DA sans ajout et avec n'explique pas les différences de potentiels ultimes en biogaz observées). Les pH finaux ont été compris entre 7,4 et 8,4.

Tableau 36 : Résultats des analyses de carbone en solution en fin d'incubation des différents essais PBM mis en œuvre selon le protocole optimisé

Exp.	Incub. 1 Essai	Incub. 2 Ajout de	CIT (mgC.L ⁻¹)	COT	pH	% C gaz	% C liquide	
							Org.	Inorg.
Série 1	FG	FG	558	187	8,3	32	2	4
		∅	446	141	8,4	33	1	4
	LAN	LAN	477	141	7,9	55	1	4
		∅	291	77	7,7	56	0	2
	FGF	FGF	726	275	8,1	30	2	5
		∅	734	233	8,1	30	2	6
	BRUT	BRUT	589	443	7,9	40	5	5
		∅	482	365	7,8	39	5	4
MAT	MAT	350	260	7,8	19	2	2	
	∅	414	289	7,9	19	4	3	
T1 Cell	∅	12 (5)	1628 (59)	7,0	51	36	-5	
Série 2	DV	DV	539	96	7,9	24	-1	6
		∅	503	94	7,9	18	-1	4
	FGb	FGb	404	25	7,7	56	-2	3
		∅	700	124	7,8	49	0	6
	DA	DA	720	292	7,8	77	2	7
		∅	655	479	7,7	65	4	5
	PETT	PETT	340	80	7,8	78	-2	2
		∅	358	88	7,9	75	-1	2
	PMAG	PMAG	239	48	7,4	62	-2	0
		∅	201	39	7,4	62	-2	-1
TEXTS	TEXTS	255	61	7,6	61	-2	0	
	∅	306	177	7,2	59	0	1	
T2 Cell	∅	5 (2)	2112 (159)	5,9	34	46	-6	
Série 3	MIX	∅	-	-	-	-	-	-
	BOIS	BOIS	236	386	8,0	5	6	0
		∅	230	123	7,8	7	-1	0
	TEXTC	TEXTC	235	136	8,0	74	0	0
		∅	243	127	7,8	76	-1	1
	TETRAB	TETRAB	228	196	8,1	42	1	0
		∅	244	112	8,1	35	-1	1
	YE	YE	674	200	8,1	73	2	11
		∅	452	192	7,8	76	3	12
	T3 Cell	CELL	221	171	8,1	80	1	0
∅		247	113	8,1	80	-1	1	

Avec : % C gaz = % du carbone testé gazéifié = mgC(biogaz)/L sur mgC(substrat)/L *100

% C liquide = % du carbone testé accumulé en solution

= (mgC_fin.L⁻¹ – mgC_initial.L⁻¹) / (mgC_substrat.L⁻¹)*100

∅ : pas de matière ajoutée

Remarque : les teneurs en carbone total des matériaux TEXTC, TETRAB et YE ont été établies de manière empirique selon la relation % TC = 0,26 (% MV) + 17,3, déterminée par corrélation linéaire (R² = 0,75) entre les teneurs en CT et MV des autres matériaux

(ii). Aspects cinétiques

Les phases de latence observées sur les productions de méthane ont été globalement réduites et ont fortement diminué pour les matériaux testés à des concentrations initiales proches de 10 gMV.L⁻¹ (FG, FGF, MAT, LAN, BRUT et DA) contre des concentrations plus faibles lors des secondes incubations, des ajouts. Sur l'ensemble des matériaux testés, seuls les textiles sanitaires (TEXTS) et papiers « essuie-tout » (PETT) ont présenté des phases de latence légèrement supérieures lors des secondes incubations (*cf.* Figure 41), peut-être à cause d'une carence ou de composés inhibiteurs spécifiques (les phases de latence du témoin cellulose, T3 Cell, n'ont pas été affectées donc une carence en azote est peu probable). Il est remarquable que les dégradations des matériaux exclusivement cellulosiques des fractions de DMA tels que les papiers (PETT et PMAG) et les textiles (TEXTS et TEXTC), testées lors des séries 2 et 3, ont présenté des phases de latence de quelques jours même lors des secondes incubations contrairement à différents matériaux de composition complexe pour lesquels les phases de latence ont été annulées lors des ajouts (BRUT, MAT, FGb, DV et DA). La fraction soluble, très certainement non négligeable, de ces derniers matériaux a probablement été responsable de ce phénomène, permettant une production plus rapide de substrats pour la méthanogenèse.

Parallèlement à cette diminution globale des temps de latence, les vitesses de production du méthane ont considérablement augmenté, de 33 % en moyenne (*cf.* Figure 41, $R_{m_{Incub\ 1}} = 1,33 R_{m_{Incub\ 2}}$). Aucune relation générale entre les potentiels ultimes et les cinétiques de production du méthane n'a été soulignée en seconde incubation, contrairement aux premières incubations des matériaux. Les vitesses spécifiques de production du méthane ont donc été différentes, selon les matériaux testés.

c. Bilan des essais en conditions optimisées

Mises à part les incubations de cellulose (T1 Cell et T2 Cell), les essais n'ont pas présenté d'inhibitions importantes, et ont permis la mesure de potentiels méthanogènes (de biogaz) pour l'ensemble des matériaux. Ces potentiels ont présenté une corrélation significative avec les mesures de DBOS pour la majorité des matériaux. Des effets cinétiques des conditions de mise en œuvre du test (1^{ère} et 2^{ème} incubations) ont toutefois été soulignés. Les vitesses de production du méthane obtenues lors des premières incubations ont été en majeure partie conditionnées par la méthanogenèse : les productions cumulées de méthane ont présenté une allure sigmoïdale, typique d'une croissance microbienne en « batch ». Après des temps de latence plus ou moins longs, les productions de méthane ont débuté et ont présenté des vitesses spécifiques similaires pour la plupart des incubations, jusqu'à l'obtention d'un plateau, atteint lorsque toute la matière biodégradable avait été convertie. Lors des secondes incubations, les vitesses de production ne sont pas apparues liées aux quantités de matière dégradée impliquées : les vitesses spécifiques ont été différentes selon les matériaux et les productions cumulées ont présenté une allure exponentielle pour de nombreux matériaux. La méthanogenèse n'était donc probablement plus la phase limitante de la production de biogaz lors des ajouts car les bactéries méthanogènes étaient présentes en plus grand nombre et des quantités plus faibles de matière avaient été ajoutées. Les vitesses obtenues ont alors été principalement conditionnées par la nature des matériaux, la phase cinétiquement limitante étant alors l'hydrolyse des différents matériaux.

Ces considérations confirment l'influence des conditions mises en œuvre, et non des substrats testés, sur les cinétiques obtenues lors des premières incubations. Les secondes incubations ont permis, *a priori*, de s'approcher des vitesses optimales de dégradation de chaque matériau, vitesses correspondant à l'hydrolyse, communément décrite comme la phase limitante de la dégradation anaérobie de matériaux solides.

II.2.3. Facteurs d'influence spécifiques

L'influence de la taille des particules sur la dégradation anaérobie a été étudiée à l'aide de plusieurs matériaux cellulosiques broyés à différentes granulométries. Les résultats de cette étude font l'objet d'une première partie. Afin d'étudier les impacts éventuels de différentes inoculations des tests, des incubations ont été réalisées, à l'aide de deux autres inocula que la boue de STEP utilisée jusqu'alors, sur deux matériaux d'ores et déjà caractérisés, BRUT et MAT. Deux essais ont également été menés sans inoculation. Les résultats sont présentés dans une seconde partie. Enfin, en dernière partie, sont détaillés les résultats obtenus lors de l'incubation du déchet MAT à différentes teneurs en eau initiale.

a. Influence de la taille des particules

Le Tableau 37 récapitule les résultats obtenus lors des deux séries d'incubations pour chacun des matériaux testés à deux granulométries différentes. La série 1 a été réalisée par ajout à des tests PBM achevés des différents papiers (carton PC, de bureau PB et journaux PJ) broyés à 1 et 10 mm. La seconde a été effectuée dans les mêmes conditions que les essais discutés précédemment § II.2.2.a (premières incubations) avec le bois de tilleul (TIL) et la bagasse (BAG) broyés à 1 et 4 mm. Les conditions détaillées ont été présentées en partie matériels et méthodes § 121

Tableau 37 : Résultats moyens et écart-types associés aux incubations

Essai	Pot CO ₂ (mL.gMV ⁻¹)		Pot H ₂ S (mL.gMV ⁻¹)		Pot CH ₄ (mL.gMV ⁻¹)		Rm (mL.gMV ⁻¹ .j ⁻¹)		λ (jours)		
Série 1	PC	276	(17)	0,44	(0,02)	255	(12)	12,1	(1,7)	1,3	(0,2)
	PC 10	239	(6)	0,66	(0,12)	245	(7)	12,6	(0,7)	2,3	(1,4)
	PB	361	(30)	0,29	(0,04)	322	(7)	18,4	(3,1)	3,5	(3,1)
	PB 10	333	(30)	0,19	(0,07)	322	(29)	14,1	(1,6)	6,6	(3,4)
	PJ	188	(20)	0,89	(0,46)	173	(13)	10,0	(1,8)	2,6	(1,1)
	PJ 10	160	(6)	0,00	(0,00)	176	(14)	9,6	(1,2)	5,2	(0,6)
Série 2	TIL	132	(6)	0,00	(0,00)	177	(9)	1,8	(0,1)	23,0	(2,3)
	TIL 4	137	(10)	0,00	(0,00)	161	(7)	1,3	(0,2)	28,1	(4,6)
	BAG	176	(2)	0,17	(0,02)	124	(5)	2,2	(0,0)	5,5	(0,4)
	BAG 4	173	(2)	0,18	(0,00)	129	(2)	2,1	(0,2)	3,2	(1,3)

Pour chaque type de matériaux testés, on constate que les potentiels méthanogènes ultimes (au terme des 50 jours d'incubation pour les papiers, série 1, et de 250 jours pour la série 2) n'ont pas été significativement différents selon les granulométries testées. La réduction de la taille des particules par broyage n'a donc pas donné accès, *in fine*, à de la matière inaccessible à une taille supérieure, contrairement aux résultats de Palmowski et Muller (2000) notamment. Les conditions mises en œuvre par ces derniers étaient en effet plus « extrêmes » : les matériaux utilisés étaient des graines de tournesol entières ou broyées grossièrement, des morceaux de feuilles d'érable de 2 × 2 cm ou broyées à 120 µm et encore des « tiges de foin » de 1,5 cm de long ou broyées et mixées pendant une heure dans de l'eau. Dans leurs travaux, les potentiels méthanogènes obtenus ont présenté des différences significatives, les productions ultimes les plus faibles étant associées aux granulométries les plus élevées, notamment du fait de la résistance à la dégradation des parties ligneuses, bloquant l'accès à des matières dégradables à une granulométrie inférieure. Dans nos essais, la réduction de granulométrie, par broyage dans les fourchettes étudiées (1 ou 10 mm et 1 ou 4 mm), n'a pas eu d'effets stoechiométriques, à long terme, comme en témoignent d'autres travaux (Chynoweth *et al.*, 1996). Dans ces derniers, la réduction de la taille des particules de déchets organiques de 8 à 1 mm n'a pas eu d'effet sur les potentiels méthanogènes ultimes.

Des effets cinétiques ont, en revanche, été observés dans nos essais. La Figure 42 présente graphiquement les productions moyennes cumulées obtenues (CH₄ et biogaz total) en fonction du temps pour les différentes expérimentations. Mis à part pour BAG où, globalement, aucun effet significatif n'a été observé, pour tous les autres matériaux, la réduction de la taille des particules a engendré une augmentation des cinétiques de productions de biogaz. Ce résultat s'explique probablement par l'augmentation de la surface disponible pour l'hydrolyse (étape extracellulaire) et le fait que cette dernière ait constitué effectivement l'étape cinétiquement limitante de la production de biogaz, de méthane. Les cinétiques obtenues ont présenté d'ailleurs une allure exponentielle typique de cette étape.

Une variabilité relativement importante a été observée entre les productions de gaz des triplicats sur les incubations de papiers de bureau (PB) et, dans une moindre mesure, des journaux (PJ, *cf* Figure 42). L'incubation par ajout à des tests PBM achevés a été très certainement à l'origine de ce phénomène, entraînant des conditions initiales légèrement différentes en terme de concentrations initiales en microorganismes et en matières résiduelles faiblement dégradables. Ce protocole, ainsi que l'emploi de concentrations faibles (6 gMV.L⁻¹), s'est toutefois avéré bénéfique puisque les phases de latence moyennes sur les productions de méthane ont été relativement faibles, témoignant de conditions satisfaisantes vis-à-vis du ratio I/S notamment. Au troisième jours d'incubation, les rapports CH₄/CO₂ étaient d'ores et déjà de 30/70 et, au 14^{ème} jour, le biogaz formé était en majeure partie composé de méthane (ratios de 60/40 en moyenne). Pour les matériaux TIL et BAG, la variabilité inter-triplicats a été beaucoup plus réduite (*cf* Figure 42), du fait de leur incubation de manière « classique », c'est-à-dire dans un mélange inoculum et solution minérale constitué au lancement des essais. Les productions cumulées en méthane à partir de la bagasse ont présenté des phases de latence du même ordre que celles des papiers, malgré des concentrations initiales en matériaux testés de 9 gMV.L⁻¹. Les temps de latence de la production de méthane mesurés pour le bois

de tilleul ont été relativement importants (*cf.* Tableau 37) mais n'ont pas semblé liés à un déséquilibre de la méthanogénèse car n'ont pas été caractérisés par une forte production concomitante de CO₂. Au 6^{ème} et 12^{ème} jours d'incubation respectivement, le CH₄ représentait d'ores et déjà 40 et 47 % (v/v) du biogaz total produit. Les vitesses de dégradation (d'hydrolyse) beaucoup plus lentes de ces matériaux par rapport aux déchets complexes testés à 9 gMV.L⁻¹ (*cf.* § II.2.2.a) ont donc visiblement permis à la balance acidogénèse / méthanogénèse de ne pas être déséquilibrée et, par-là même, d'étudier spécifiquement l'impact de la taille des particules via les productions de biogaz.

Les différences de cinétiques observées pour les différentes granulométries testées ont été interprétées de manière plus approfondie en partie modélisation (*cf.* partie suivante, § I.2).

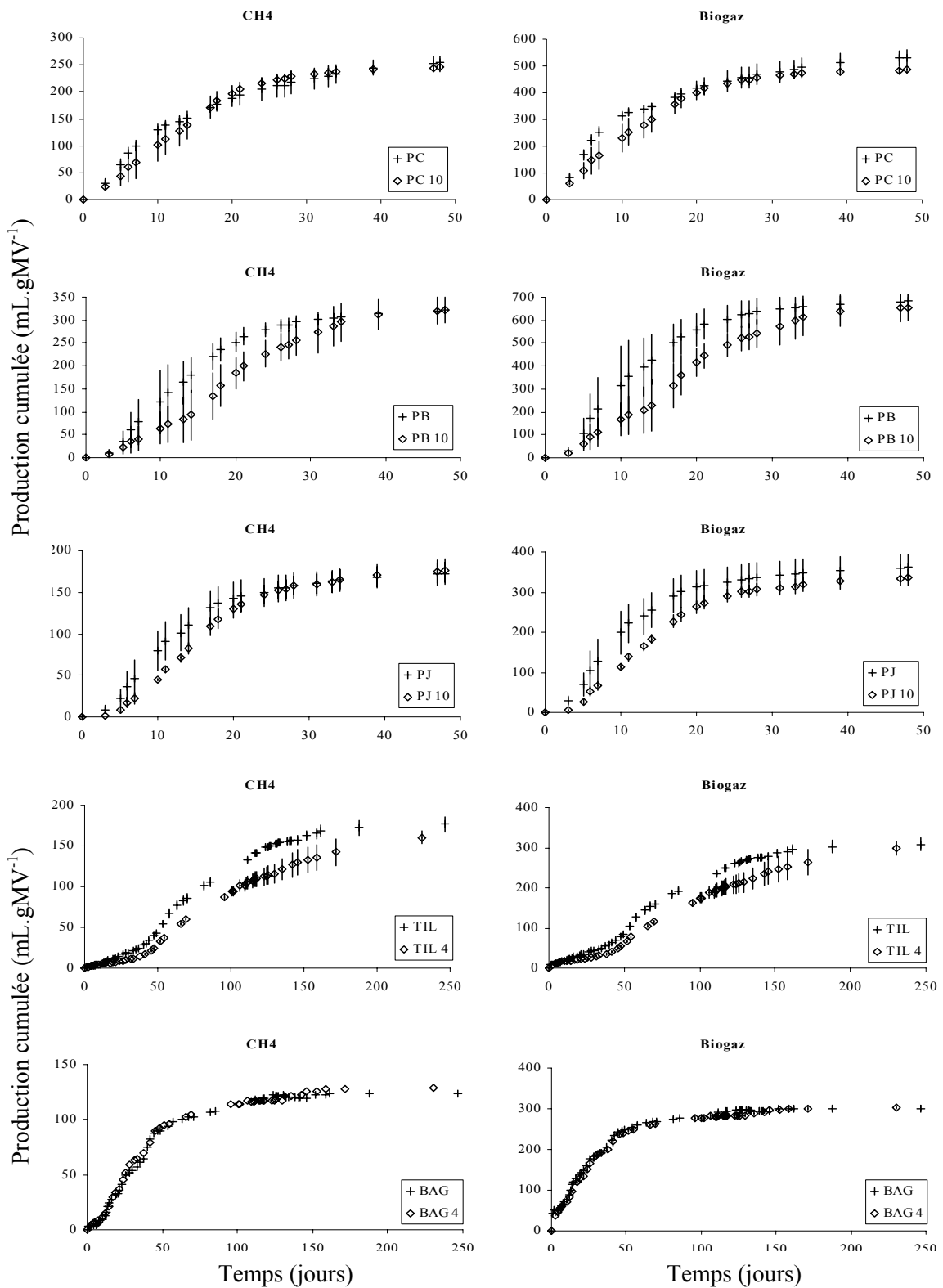


Figure 42 : Productions cumulées moyennes (et écart-types) en méthane (à gauche) et en biogaz total (à droite) en mL.gMV⁻¹ en fonction du temps en jours et de la taille des particules employées (1 ou 10 mm et 1 ou 4 mm) pour les cinq substrats testés (signification des sigles § I.1.1, conditions opératoires présentées Tableau 22)

b. Influence de la nature de l'inoculum

L'objectif de ces expérimentations a été de comparer les productions de biogaz (aspects cinétiques et stoechiométriques) obtenues lors de test type PBM à l'aide de quatre inoculations différentes sur un nombre restreint de matériaux (déchets BRUT et MAT). En plus de la boue anaérobie de station d'épuration utilisée précédemment (Is₁), deux autres inocula, l'un constitué à partir de fumier de vache (If) et l'autre d'un lixiviat de déchets en phase de méthanogenèse (Id), ont été testés. Des essais ont également été mis en œuvre sans inoculation (∅). Les conditions précises de chaque essai ont été présentées partie matériels et méthodes § I.2.3.b.

Le Tableau 38 présente les résultats de la caractérisation des trois inocula utilisés en terme de contenus en matière sèche (exprimé en gMS.L⁻¹) et volatile ainsi que les teneurs en carbone organique et inorganique de leur phases liquides.

Tableau 38 : Caractéristiques des différents inoculums utilisés

Inoculum	Nom	MS (g.L ⁻¹)	% MV (m/m)	CT (mg.L ⁻¹)	CIT (mg.L ⁻¹)	COT (mg.L ⁻¹)
Inoculum Ferme	If	16,3	51,6	857	558	299
Inoculum Déchet	Id	13,0	44,1	-	-	-
Inoculum Step	Is	7,4	47,1	552	423	129

Les trois inocula ont présenté des différences significatives en terme de contenus en MS et MV notamment et, donc, *a priori*, en terme de concentrations en microorganismes. Ainsi, au lancement des essais, les contenus en matière volatile des trois inocula étaient de 8,4 ; 5,7 et 3,5 gMV.L⁻¹ pour If, Id et Is respectivement (soit, en normalisant par rapport à Is, 2,4 / 1,6 / 1).

Les résultats moyens des productions ultimes de biogaz obtenues et des paramètres associés à la production de méthane sont présentés Tableau 39 avec les écart-types associés (mis à part pour l'expérience sans inoculation, réalisée sans réplicat).

Tableau 39 : Productions de biogaz et paramètres cinétiques obtenus à l'issue des incubations des déchets BRUT et MAT selon les trois types d'inoculum If, Id et Is et sans inoculation (∅)

Inoculum Déchet		Pot CO ₂ (ml.gMV ⁻¹)	Pot H ₂ S ⁺ (ml.gMV ⁻¹)	Pot CH ₄ (ml.gMV ⁻¹)	Rm (ml.gMV ⁻¹ .j ⁻¹)	λ (jours)
If	BRUT	240 (6)	0,70 (0,09)	337 (5)	12,9 (0,5)	0,0 (0,0)
	MAT	142 (4)	0,10 (0,06)	212 (8)	8,8 (0,4)	0,0 (0,0)
Id	BRUT	209 (5)	0,12 (0,05)	221 (6)	10,8 (0,5)	5,5 (0,3)
	MAT	110 (2)	0,05 (0,00)	127 (9)	8,4 (0,6)	4,8 (0,3)
Is*	BRUT	226 (5)	0,42 (0,03)	210 (2)	7,9 (0,2)	11,7 (0,3)
	MAT	106 (2)	0,07 (0,01)	112 (3)	8,6 (0,3)	7,6 (0,3)
∅	BRUT	177	-	176	9,6	12,9
	MAT	92	-	106	6,0	11,0

* : rappel des résultats présentés partie mise en œuvre § II.2.2.a

+ : pour les essais sans inoculation, la mesure du sulfure d'hydrogène n'a pas été réalisée à cause d'un problème d'étalonnage de l'appareil.

Les résultats obtenus révèlent une influence considérable de la nature de l'inoculum tant au niveau stoechiométrique que cinétique.

Les potentiels méthanogènes obtenus témoignent d'**impacts stoechiométriques** importants de la nature de l'inoculum. Ainsi, par rapport aux inocula Is et Id, avec lesquels des potentiels ultimes proches ont été mesurés pour les deux matériaux testés, ceux-ci ont été considérablement augmentés avec l'utilisation de If et, sans inoculation, les productions cumulées ultimes atteintes ont été légèrement plus faibles (*cf.* Tableau 39).

Concernant les potentiels méthanogènes obtenus à l'aide de l'inoculum If, il est notable que ce dernier a présenté une activité très importante au regard des deux autres inocula : les blancs (essais avec inoculum et solution minérale seuls) réalisés avec If ont produit des quantités non négligeables de biogaz ($2,2 \text{ mL}(\text{biogaz}) \cdot \text{mL}(\text{inoculum})^{-1}$) contre des productions cumulées nulles voire légèrement négatives (légères dépressions au terme d'une dizaine de jours) pour les autres blancs (avec Id et Is). L'inoculum If contenait donc très certainement une proportion importante de matières biodégradables résiduelles au lancement des tests, matières résiduelles dont la dégradation peut être à l'origine des potentiels de production ultimes significativement supérieurs. Comme précisé en partie matériels et méthodes, les productions des blancs ont cependant été retranchées aux productions cumulées de chaque essai et aux potentiels ultimes de production mentionnées au Tableau 39. Afin d'expliquer les différences observées, il est donc probable que la production due à l'inoculum seul au sein des flacons contenant également les déchets ait été plus importante que celle de l'inoculum seul au sein des blancs à cause d'effets synergiques tels que ceux rapportés par différents auteurs en cas de co-digestion notamment (Mata-Alvarez *et al.*, 2000). Ainsi, la présence d'un co-substrat, en l'occurrence les déchets testés, est susceptible d'avoir augmenté le potentiel méthanogène des matières résiduelles contenues dans l'inoculum If.

Les essais réalisés sans inoculation confirment l'existence d'effets ayant majoré les productions à l'aide de If puisque, bien que légèrement plus faibles, les potentiels méthanogènes obtenus ont été cohérents avec ceux mesurés à l'aide des deux autres inocula, Id et Is. La légère diminution des productions cumulées ultimes peut être attribuée aux ratios I/S probablement très faibles induits par les conditions de mise en œuvre de ces essais, sans inoculation autre que les microorganismes endogènes aux déchets testés. Concernant ces impacts stoechiométriques associés aux ratios I/S, d'ores et déjà mentionnés dans les parties précédentes (conditions optimisées), deux phénomènes peuvent notamment être distingués. La diminution de la « biodégradabilité » en relation avec une diminution des ratios I/S peut être tout simplement due à l'inhibition de la méthanogenèse par une accumulation irréversible d'acides gras volatils comme le soulignent Neves *et al.* (2004) par exemple et comme cela a été observé sur de nombreux essais de la présente étude réalisés avec de la cellulose. Cela n'a pas été le cas ici car de fortes proportions de méthane ont été mesurées à la fin des incubations synonymes d'un développement satisfaisant des bactéries méthanogènes. Un autre phénomène potentiellement à l'origine de diminution de la biodégradabilité est un changement du taux d'utilisation du substrat ou plus précisément des flux destinés à l'anabolisme et au catabolisme énergétique comme le rapportent Michaud *et al.* (2004). Les conditions diffèrent toutefois fortement avec nos essais puisqu'elles concernent un réacteur à biofilm méthanogène.

Concernant les **aspects cinétiques**, les productions cumulées de méthane ont présenté des différences quelque peu similaires à celles relevées dans la partie mise au point lors de l'étude de l'impact de la concentration initiale en inoculum (*cf.* Figure 27). La Figure 43 présente graphiquement une comparaison des productions de méthane et de dioxyde de carbone des différents essais pour chacun des déchets testés. Les temps de latence sur les productions de méthane ont été d'autant plus réduits que l'inoculum utilisé contenait une forte proportion de MV. Ainsi, le déchet BRUT analysé avec Is a présenté des temps de latence de près de 12 jours contre 5 jours avec Id et aucun à l'aide de If. De même pour le déchet MAT, les temps sont passés de 8 à 6 jours pour Is et Id et aucune phase de latence n'a été observée lors de son incubation avec If. Par ailleurs, les essais réalisés sans inoculation ont présentés les temps de latence les plus longs, de 13 et 11 jours pour les déchets BRUT et MAT respectivement (*cf.* Tableau 39), en accord avec les concentrations initiales en microorganismes potentiellement très faibles qu'ils contenaient (population endogène aux déchets testés). Les vitesses maximales de production du méthane ont présenté des différences moindres, notamment pour le déchet MAT où quel que soit l'inoculum utilisé, les vitesses ont été sensiblement identiques. Toutefois, pour le déchet BRUT, plus les phases de latence ont été réduites plus les vitesses maximales atteintes ont été importantes, comme cela a été observé en partie « mise au point » avec les fines grises, FG, pour les différentes concentrations en inoculum testées.

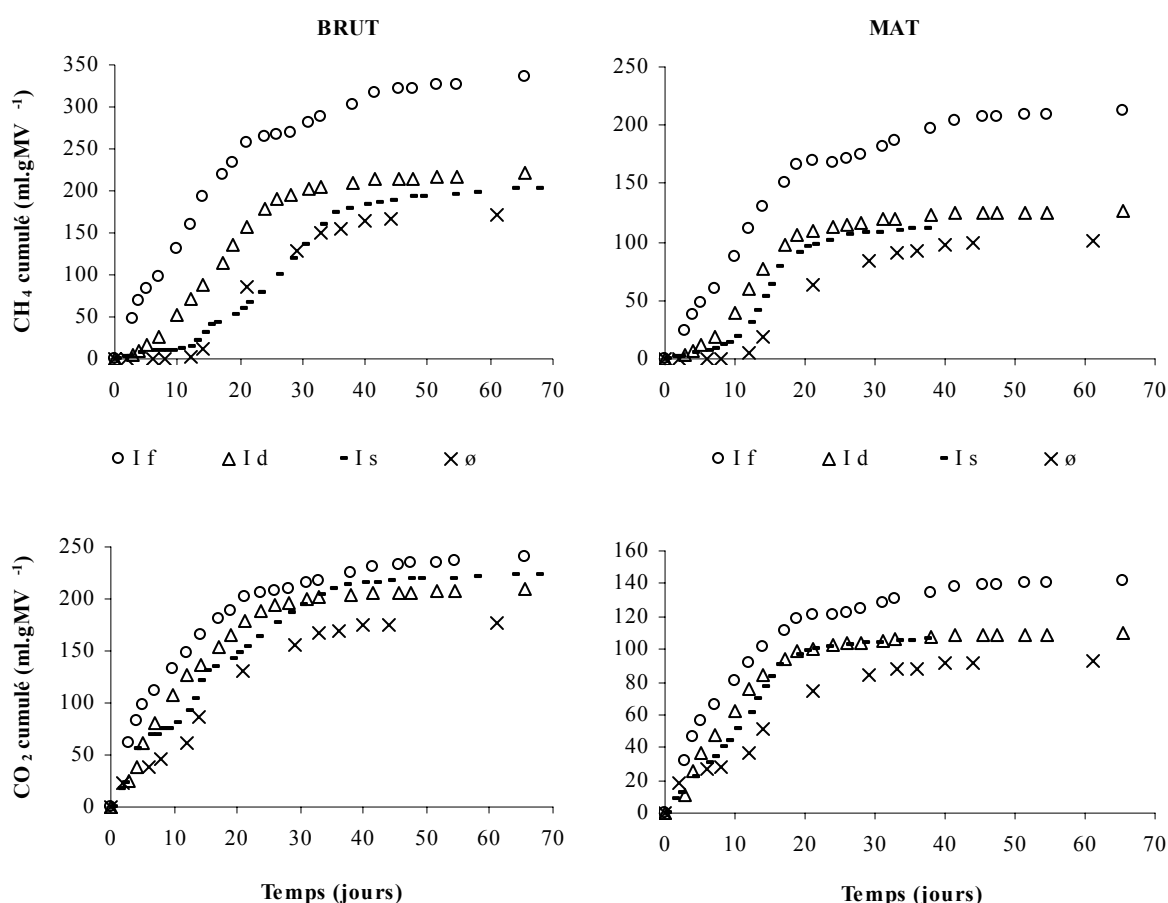


Figure 43 : Productions cumulées de CH₄ (en haut) et en CO₂ (en bas) obtenues pour les déchets BRUT (à gauche) et MAT (à droite) selon le type d'inoculum employé : fumier If (o), lixiviat de déchets Id (Δ), boue de STEP Is (-) et sans inoculation ø (×).

c. Influence de la teneur en eau

L'objectif de cette série d'essais a été d'étudier l'influence de la teneur en eau initiale du déchet sur la production de biogaz tout en s'assurant que d'autres facteurs d'influence n'aient pas conditionné eux aussi les réponses. Des essais préliminaires (non présentés), réalisés avec différents papiers (PC, PB et PJ) à différentes teneurs en eau, avaient présenté des réponses très chaotiques et inhomogènes entre triplicats rendant délicate toute exploitation des résultats. L'étude a donc été renouvelée avec le déchet MAT. Ce matériau a été choisi car il a présenté dans les expérimentations précédentes une bonne aptitude à la dégradation du fait de son faible taux de matière dégradable (*cf.* son potentiel méthanogène au regard des autres déchets testés, § II.2.2.a(i)) ainsi que son contenu non négligeable en microorganismes endogènes (*cf.* § b). Ce déchet était donc un « candidat » adéquat afin d'assurer l'équilibre de la balance acidogénèse / méthanogénèse, et ainsi d'éviter les influences du pH et des acides, dans les conditions mise en œuvre ici (très forte concentration de gMV.L^{-1}). Par ailleurs, ce matériau est susceptible de contenir d'avantage de minéraux essentiels que des substrats simples de type cellulosique. Le déchet a été incubé à différentes teneurs initiales en eau ainsi qu'en inoculum.

Le déchet BRUT a également été incubé, mais à une seule teneur en eau, afin de valider l'impossibilité d'étude de l'influence de la teneur en eau (et uniquement de ce facteur) à l'aide de ce matériau, trop réactif.

Le Tableau 40 rappelle les principales conditions de mise en œuvre de chaque essai (présentées en détail § I.2.3.c) et résume les potentiels en dioxyde de carbone et en méthane ainsi que les paramètres cinétiques de la production de méthane obtenus lors des différentes expérimentations.

Tableau 40 : Production de biogaz et paramètres cinétiques pour le déchet MAT à différentes teneurs en eau

n°	Essai Nom	Conditions			Pot CO ₂		Pot CH ₄		Rm		λ	
		Déchet	H ₂ O	Inoc.	(ml.gMV ⁻¹)	(ml.gMV ⁻¹)	(ml.gMV ⁻¹ .j ⁻¹)	(journs)				
1	W _{300%}	MAT	3	0,3	116	(2)	119	(4)	4,3	(0,3)	10,8	(0,7)
2	W _{130%}	MAT	1,3	0,3	111	(1)	111	(3)	2,9	(0,1)	13,8	(1,3)
3	W _{500%}	MAT	5	0,3	113	(3)	124	(2)	4,3	(0,3)	9,6	(1,3)
4	B ₀ ×3	MAT	3	0,9	120	(2)	122	(1)	4,2	(0,1)	10,1	(0,7)
5	B ₀ ×5	MAT	3	1,5	118	(5)	117	(8)	3,9	(0,1)	11,7	(0,3)
6	BRUT solide	BRUT	3	0,3	59	(5)	0	(0)	-	-	-	-

Entre parenthèses : écart-types calculés sur les réponses des triplicats

H₂O : teneur en eau initiale (solution minérale, eau et inoculum), exprimée en mL(H₂O).gMS⁻¹

Inoc. : teneur initiale en inoculum, exprimée en mL(Inoculum).gMS⁻¹

Il apparaît clairement que l'augmentation de la teneur initiale en inoculum sur les incubations du déchet MAT n'a pas eu d'impact dans ces conditions : l'ensemble des paramètres (stoechiométriques et cinétiques) sont similaires pour les essais 1, 4 et 5, ces deux derniers contenant cependant trois et cinq fois plus d'inoculum respectivement que l'essai 1. La balance acidogénèse / méthanogénèse a donc été assurée à l'aide de la concentration initiale en inoculum B₀.

La Figure 44 illustre les productions cumulées en méthane obtenues pour les essais 1, 2 et 3 réalisés à la même concentration initiale en inoculum et aux différentes teneurs en eau initiales.

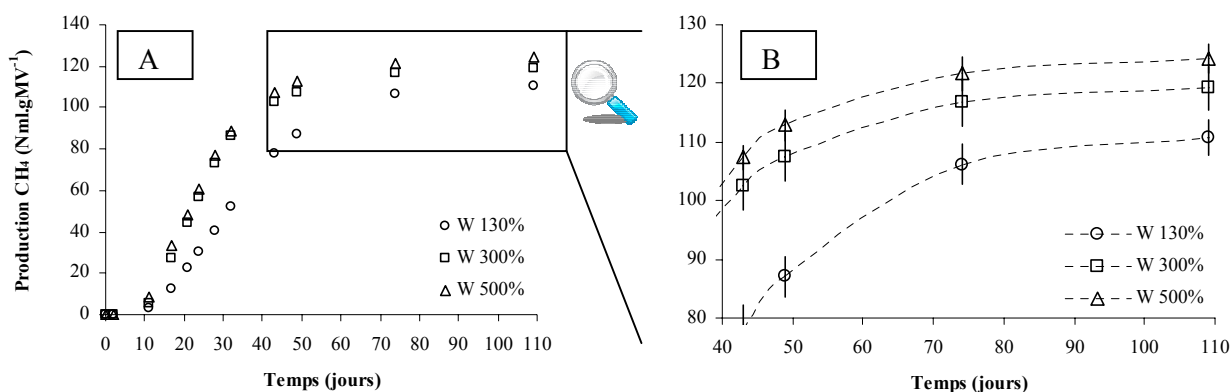


Figure 44 : Productions cumulées de méthane (mL.gMV⁻¹) en fonction du temps des expérimentations réalisées sur le déchet MAT à différentes teneurs en eau initiales ($W = 130, 300$ et $500 \text{ mL(H}_2\text{O).gMS}_{\text{initiale}}$)

Au-delà d'une certaine teneur en eau (la capacité de rétention en eau selon Pommier et al., 2007), la teneur en eau initiale n'a pas eu d'impact sur la dégradation : les productions des essais réalisés à des teneurs en eau de 300 % et 500 % ont été quasi similaires (cf. Figure 44, A). La production de méthane a présenté, en moyenne, un potentiel ultime (à 110 jours) de 120 mL.gMV^{-1} , une vitesse maximale de production de $4,3 \text{ mL CH}_4.\text{gMV}^{-1}.\text{j}^{-1}$ et une phase de latence de 10 jours (cf. Tableau 40). À une teneur en eau de 130 %, à la fois cinétique et stoechiométrie de la réaction ont été modifiées. Les temps de latence sont graphiquement très proches mais potentiels ultimes et vitesses de production ont été réduits de 8 et 33 % respectivement. La Figure 44 (B) présente un zoom des productions cumulées en méthane obtenues sur les trois essais où la différence significative entre les potentiels méthanogènes ultimes est illustrée à l'aide des écart-types sur les productions des triplicats.

L'influence de la teneur en eau a donc été globalement similaire à celui rapporté par Pommier *et al.* (2007). Cependant, dans nos essais, un léger mais significatif impact de la teneur en eau a été observé dès la teneur identifiée comme la capacité de rétention en eau ($C_{\text{RET}2}$ de 133 %). La mesure de cette capacité s'avère toutefois légèrement différente. Dans leurs travaux, le matériau (mélanges de papiers / cartons échantillonné en ISD broyé à 1 cm) a été mélangé avec de l'eau et l'excès d'eau a ensuite été éliminé par filtration sous pompe à vide durant 30 min. Il est probable que notre mesure ait quelque peu minorée la capacité de rétention (pas de phase de mélangeage). Nous reviendrons sur sa valeur en partie modélisation.

Enfin, lors de l'incubation du déchet BRUT (essai n°6, Tableau 40), seul du dioxyde de carbone a été produit. L'activité méthanogène a été totalement inhibée par la présence accrue d'AGV liée à la charge organique impliquée et plus précisément à la charge en matière organique dégradable (car BRUT et MAT ont sensiblement la même teneur en matière organique, en MV).

Ces essais n'ont pas été réalisés en grand nombre car il s'agissait d'une expérience préliminaire dont l'objectif était de vérifier la possibilité d'étudier la teneur en eau sans que des phénomènes d'inhibitions dus aux acides, au pH ou au manque de nutriments par exemple interviennent de manière prépondérante. Bien que ni le pH ni les concentrations en AGV n'aient été mesurés en cours d'incubation (ce qui s'avère d'ailleurs être problématique, en milieu solide et en conditions anaérobies), les essais semblent avoir permis des conditions relativement satisfaisantes au regard du développement des bactéries méthanogènes notamment et ont permis l'analyse de l'influence de la

teneur en eau principalement. Non seulement les essais réalisés avec des quantités initiales supérieures en inoculum en témoignent mais également les teneurs en méthane du biogaz produit sur les essais aux trois teneurs en eau, quasi-similaires tout au long de l'incubation et de 60 % (v/v) à partir du 30ème jour jusqu'à la fin des mesures. Il serait donc intéressant de renouveler cette expérience en évaluant l'influence d'un plus grand nombre de teneurs en eau initiales sur ce déchet.

Ces quelques résultats ont été exploités sous un autre angle en partie modélisations et la discussion y est plus approfondie, notamment les valeurs de la capacité en eau. Avant d'aborder la partie modélisation, deux bilans sont présentés :

- la comparaison des biodégradations anaérobies expérimentale et calculée du déchet MIX ;
- la comparaison des mesures de biodégradabilités aérobie et anaérobie sur l'ensemble des matériaux testés.

II.2.4. Déchet MIX : comparaison des biodégradations expérimentale et calculée

Comme cela a été présenté pour les dégradations aérobies, les régressions réalisées sur les productions cumulées de méthane pour chacune des fractions composant le déchet MIX ont permis le calcul d'une production cumulée « théorique ». La Figure 45 suivante illustre la comparaison des productions cumulées expérimentales et calculées, en méthane et en biogaz total, pour le déchet. La production « $\text{CH}_4_{\text{calc}}$ » a été calculée à partir des paramètres des régressions de Gompertz obtenus lors des premières incubations. La production théorique de biogaz a été calculée à partir de paramètres de régressions exponentielles réalisées sur les productions cumulées de biogaz total obtenues lors des premières incubations également (dont les résultats n'ont pas été présentés).

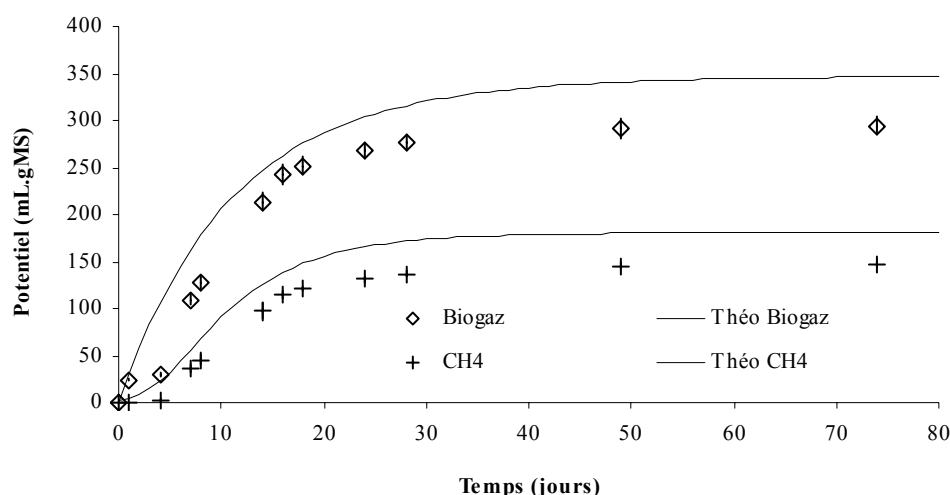


Figure 45 : Comparaisons des productions cumulées de méthane et de biogaz, expérimentales et calculées, pour le déchet MIX, à partir des mesures réalisées sur chacun de ses composants

Une tendance similaire est observée entre les productions expérimentale et calculée. Le temps de latence et la vitesse de production de méthane sont relativement bien représentés mais le résultat est cependant moins bon qu'en aérobiose. Les potentiels calculés pour le méthane et le biogaz sont de xx et xx mL.gMS⁻¹ respectivement, contre des potentiels expérimentaux de xx et xx mL.gMS⁻¹. L'inverse aurait pu apparaître plus logique notamment du fait d'une éventuelle synergie entre substrats (la codigestion améliore parfois le potentiel en comblant notamment des carences en minéraux d'un matériau spécifique). Une hypothèse probable de l'écart observé est une surestimation des potentiels des trois papiers (PB, PC et PJ), pour lesquels les incubations ont été réalisées par ajout dans des essais PBM achevés contenant potentiellement des matières résiduelles faiblement biodégradables et qui ont pu participer au potentiel de manière non négligeable... De plus, ces trois papiers représentent une proportion très importante du déchet MIX...

II.2.5. Corrélation entre biodégradabilité aérobie et anaérobie

Les graphiques suivants (Figure 46) présentent les potentiels mesurés en anaérobiose en fonction des DBOS mesurées en aérobiose pour l'ensemble des matériaux testés.

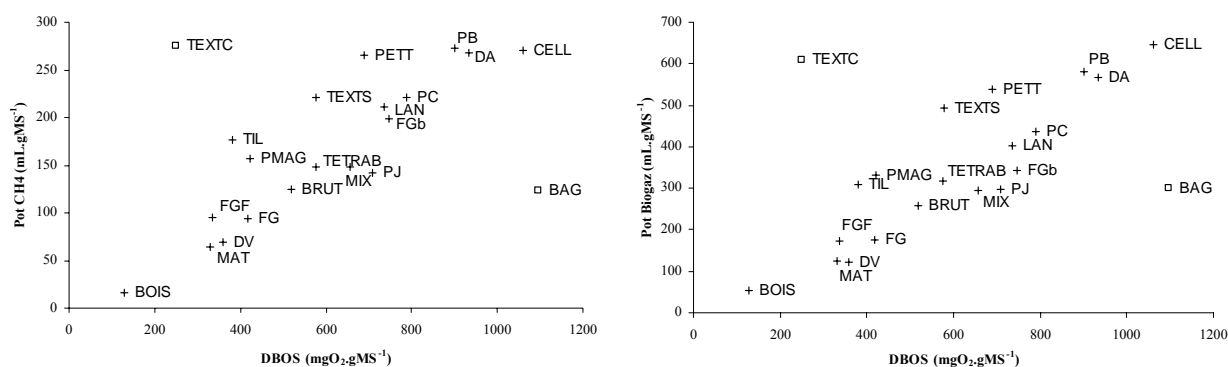
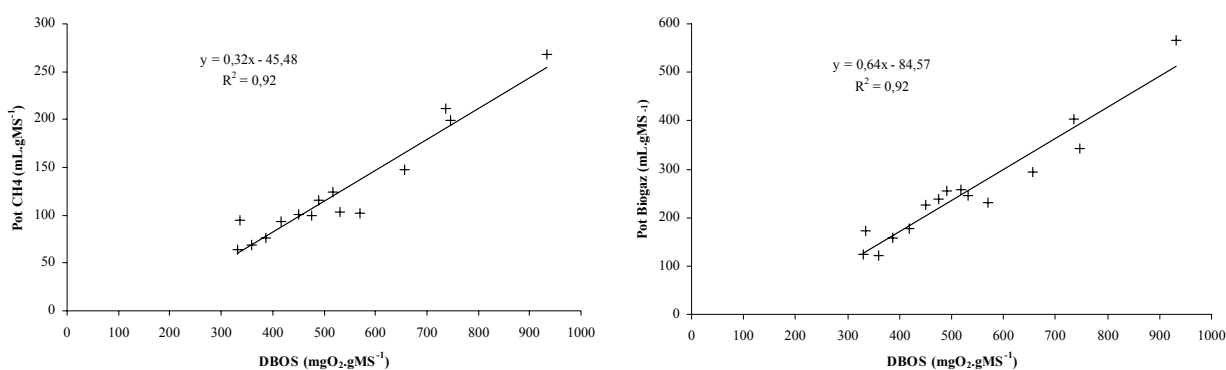


Figure 46 : Relations entre biodégradabilités anaérobies (Pot CH₄ à gauche et Pot Biogaz, à droite) et aérobie (DBOS) pour l'ensemble des matériaux testés à 1 mm dans des conditions optimales.

Mis à part pour deux matériaux (TEXTC et BAG), les mesures de biodégradabilités aérobie et anaérobie de l'ensemble des matériaux testés ont présenté une corrélation significative. La relation est importante indépendamment du potentiel utilisé en anaérobiose, Pot CH₄ ou Pot Biogaz, la relation existant entre ces potentiels a été soulignée (Pot CH₄ ≈ 0,5 × Pot biogaz). Cependant, il a également été remarqué que certaines conditions (le ratio inoculum / solution minérale notamment) ont des impacts sur la production de CO₂ et donc sur la production de biogaz total. La relation est donc valide pour des conditions similaires de réalisation du test. Pour les déchets dits complexes, auxquels les fractions complexes de DMA telles que les fines (FGb), les déchets verts (DV), les déchets alimentaires (DA) peuvent être ajoutées, la corrélation linéaire est même très significative (*cf.* Figure 47). Six autres déchets complexes, analysés dans le cadre d'un autre programme de recherche, ont été ajoutés aux données présentées. Ce résultat confirme l'existence d'une très bonne relation entre les deux méthodes de mesure de la biodégradabilité pour ces matériaux.

En limitant la corrélation aux « déchets complexes », la droite passe plus difficilement par (0 ;0) (cf. Figure 47) et il est d'ailleurs visible Figure 46 que ces déchets présentent un écart avec de nombreuses fractions cellulosiques (telles que TIL, PMAG, TEXTS et PETT). Une surestimation de leur DBOS est probable du fait de la dénitrification qui n'a pas été maîtrisée (l'utilisation d'un inhibiteur est recommandée dans la littérature). Cette possibilité apparaît plus probable qu'une surestimation des potentiels anaérobies des matériaux cellulosiques car globalement les potentiels obtenus avec la cellulose ont été faibles vis-à-vis de son potentiel théorique.

Figure 47 : Corrélations linéaires entre biodégradabilités anaérobies (Pot CH₄ à gauche et Pot Biogaz, à droite) et aérobie (DBOS) pour l'ensemble des déchets complexes testés à 1 mm dans des conditions optimales



Concernant les deux matériaux présentant des écarts importants, les hypothèses suivantes peuvent être avancées :

- la dégradation aérobie du textile coton (TEXTC) a été inhibée, vraisemblablement par un composé spécifique présent dans le matériau, car la cellulose, même cristalline, a présenté une dégradation satisfaisante (cf. § II.1.2). La mesure a été renouvelée à plusieurs reprises et la DBOS ultime en « conditions optimales » est mentionnée ici.
- la bagasse de canne à sucre (BAG) a présenté un comportement opposé : sa biodégradabilité aérobie s'est avérée très importante vis-à-vis de son potentiel anaérobie. Etant donné que les autres matériaux ligneux testés (le bois de tilleul, TIL, et le papier journal, PJ) n'ont pas présenté cette caractéristique, l'effet provient peut être de la nature de la lignine de la bagasse ou de la configuration du complexe ligno-cellulosique. Les mesures de fractionnement biochimique (Van Soest) réalisées ont indiquée un très faible contenu en lignine, d'approximativement 5 % (/MS). C'est donc d'avantage la nature du complexe que la quantité de lignine qui a influencé les mesures.

Ainsi, malgré des différences très importantes, en terme de métabolisme notamment, les biodégradabilités aérobie et anaérobie se sont avérées fortement liées pour la majorité des matériaux testés et en étroite relation pour les fractions complexes de DMA.

III. Conclusions

Dans cette étude expérimentale, les teneurs en MV et en CT ainsi que les DBOS des différents déchets, fractions de déchets et matériaux spécifiques ont été mesurées. En parallèle, des essais d'incubations anaérobies ont été mis en œuvre afin d'analyser l'impact de certaines conditions opératoires du test dans le but d'obtenir une dégradation optimisée (« mise au point »). Le protocole, défini à l'issue de cette expérimentation, a été appliqué à la majorité des matériaux (« mise en œuvre »). En parallèle, des essais spécifiques ont permis l'étude de facteurs d'influence particuliers.

A l'issue de cette étude expérimentale, deux résultats apparaissent remarquables :

◇ les biodégradabilités anaérobies ont présenté une bonne corrélation avec celles déterminées en aérobiose pour 26 des 28 matériaux testés (22 ont été présentés dans l'étude et 6, caractérisés dans le cadre d'autres travaux, ont été ajoutés au bilan). Mises à part les fractions cellulosiques spécifiques, la relation linéaire obtenue pour les matériaux « complexes » s'avère même très significative.

→ Les DBOS peuvent donc permettre une prédiction convenable des potentiels anaérobies, contrairement aux mesures chimiques de type % MV, % CT ou COT. Les DBOS étant relativement plus simples de mise en œuvre que les tests anaérobies (conditions aérobies, pas d'analyses de biogaz), ce résultat est très intéressant.

◇ en aérobiose et en anaérobiose, les biodégradabilités mesurées sur 12 fractions organiques de DMA ont permis de calculer la biodégradabilité, de points de vue cinétique et stoechiométrique, d'un déchet reconstitué avec ces fractions. Les comparaisons des dégradations expérimentales et calculées de ce déchet se sont avérées satisfaisantes, quoiqu'un léger écart ait été observé en condition anaérobie.

→ L'analyse de différentes catégories de MO composant les DMA a démontré la variabilité des biodégradabilités de ces matériaux et donc l'importance d'une approche « multi-substrats » pour la prédiction de la biodégradabilité d'un déchet complexe. Cette approche a été validée par les résultats obtenus sur le déchet reconstitué.

Par ailleurs, les tests d'incubation anaérobie mis en œuvre ont souligné l'influence de nombreux facteurs reconnus sur la dégradation, d'un point de vue cinétique tout particulièrement. Les incubations de « mise au point » ont mis en évidence les aspects suivants :

◇ l'**agitation** présente des effets différents selon les conditions du milieu. Dans le cas où les phases d'acidogenèse et de méthanogenèse sont en équilibre, elle permet d'accélérer la dégradation en favorisant le contact entre microorganismes et substrats. Dans le cas contraire, elle peut ralentir la dégradation et même la stopper en accélérant les phénomènes d'inhibitions dues à une présence excessive d'acides.

◇ la **proportion d'inoculum** par rapport à la solution minérale a également des effets variés dont les conséquences sur la production de méthane sont principalement cinétiques, en cas d'équilibre acidogénèse / méthanogénèse. Une grande proportion d'inoculum accélère la méthanogénèse mais l'utilisation d'inoculum uniquement peut conduire à des carences diminuant la vitesse de la dégradation. Dans le cas d'une forte charge organique initiale impliquant un équilibre instable, l'utilisation d'inoculum uniquement peut toutefois s'avérer positive en évitant une accumulation irréversible d'acide.

◇ la **nature de la substance** testée conditionne la charge initiale de matière organique biodégradable. Ainsi, des concentrations identiques en terme de quantité de MV par litre, par exemple, impliquent des charges très différentes selon la biodégradabilité du matériau testé.

◇ une **cinétique exponentielle** de production de méthane sans phase de latence a été obtenue en réalisant une seconde incubation, par ajout complémentaire de substrat à la fin de la première. Cette méthode est apparue comme un moyen efficace d'y parvenir.

Les essais de « mise en œuvre » ont confirmé ces deux derniers points. Les productions de méthane des matériaux les plus biodégradables et/ou testés aux plus fortes concentrations ont présenté, lors des premières incubations, des phases de latence importantes et des vitesses spécifiques plus faibles que les autres. L'ajout complémentaire de substrat a permis cependant d'obtenir une cinétique de production de méthane exponentielle pour l'ensemble des matériaux. Par ailleurs, l'analyse des productions de méthane selon l'équation de Gompertz a permis de mettre en évidence un phénomène d'inhibition de la méthanogénèse lors des premières incubations. Pour des concentrations en carbone « gazéifiable » testées supérieures à 2200 mgC.L⁻¹, les vitesses spécifiques de production de méthane ont été significativement diminuées.

Enfin, concernant les facteurs spécifiques étudiés, les conclusions suivantes peuvent être formulées :

◇ la **taille des particules** influence la cinétique de dégradation, les particules les plus fines étant dégradées plus rapidement. L'effet observé, plus ou moins marqué pour des papiers broyés à l'aide de grilles de 10 et 1 mm, a été très significatif pour le bois de tilleul, broyé à 1 et 4 mm. A ces deux dernières granulométries, la bagasse de canne à sucre n'a cependant pas présenté de différences significatives, démontrant l'importance conjointe de la nature de la MO du matériau.

◇ la **nature de l'inoculum** utilisé a potentiellement un impact considérable car, tout comme la proportion d'inoculum, elle peut induire des quantités initiales de bactéries différentes. Les effets sont principalement cinétiques et affectent surtout les temps de latence de la production de méthane. Cependant, un inoculum contenant un taux important de matières résiduelles peut visiblement conduire à une surévaluation des potentiels des matériaux testés, même en retranchant sa production, déterminée en l'incubant seul, aux productions mesurées sur les essais contenant les matériaux.

◇ la **teneur en eau** est un paramètre délicat à étudier sans l'influence d'autres facteurs. L'utilisation d'un matériau complexe, contenant des micro-organismes endogènes et peu évolutif facilite son analyse car cela permet d'assurer la présence de minéraux, de bactéries initiales et d'une faible charge organique. Les quelques résultats obtenus ont confirmé ceux d'autres travaux, à savoir, l'impact cinétique et stoechiométrique de la teneur en eau en deçà d'une certaine valeur.

Concernant les conditions opératoires des tests de biodégradabilité, assurer un équilibre au cours de la dégradation apparaît comme un point essentiel de réalisation d'un test de biodégradabilité intrinsèque. Cet équilibre peut être assuré en incubant la quantité la plus faible possible de matériau avec la quantité la plus élevée de micro-organismes.

◇ une concentration de l'ordre de $10 \text{ gMV}_{\text{testée}} \cdot \text{L}^{-1}$ est apparue, dans les conditions mises en œuvre, comme une limite maximale à partir de laquelle des phénomènes d'accumulation d'acides ont perturbés significativement la dégradation, notamment dans le cas où la totalité de cette MV s'avère biodégradable. Une concentration de 3 à $5 \text{ gMV} \cdot \text{L}^{-1}$ paraît un bon compromis afin de garantir une charge organique faible, une production de gaz ou une consommation d'oxygène significative et la représentativité de l'échantillon analysé.

◇ en ce qui concerne l'inoculum, l'utilisation d'une proportion importante tout comme l'entretien de son activité constituent des éléments clé d'une dégradation équilibrée. Cette activité peut être garantie en alimentant l'inoculum régulièrement et en s'assurant de l'absence de matière résiduelle au lancement des essais. Un système de suivi des inoculums anaérobies a été développé pour faciliter cet entretien (*cf.* Annexe 6).

Globalement, cette étude expérimentale a permis de mettre en évidence l'influence de conditions de mises en œuvre et de facteurs spécifiques sur la production de biogaz. A la lumière de ces résultats, il est tentant de vérifier si certains de ces phénomènes sont descriptibles par des modèles. C'est l'objet de la partie suivante.

C. Modélisations de la production de biogaz en conditions de laboratoire

SOMMAIRE

I. Matériels et méthodes	185
I.1. Hydrolyse et méthanogenèse « en conditions optimisées »	185
I.1.1. Modèle d'ordre 1 avec hydrolyse cinétiquement limitante.....	185
I.1.2. Modèle biologique avec hydrolyse et méthanogenèse.....	187
I.1.3. Modèle biologique avec inhibitions de la méthanogenèse.....	192
I.2. Influence de la taille des particules	194
I.2.1. Aspects généraux	194
I.2.2. Structure du modèle	195
I.2.3. Sensibilité du modèle, valeurs et identification des paramètres	196
I.3. Influence de la teneur en eau.....	197
I.3.1. Structure du modèle	197
I.3.2. Sensibilité du modèle, valeurs et identification des paramètres	199
II. Résultats et discussions.....	200
II.1. Hydrolyse et méthanogenèse « en conditions optimisées ».....	200
II.1.1. Modèle d'ordre un avec hydrolyse cinétiquement limitante	200
II.1.2. Modèle biologique « simple » avec hydrolyse suivie de méthanogenèse	203
II.1.3. Modèle biologique avec inhibition de la méthanogenèse.....	210
II.2. Influence de la taille des particules.....	215
II.2.1. Identification des constantes d'hydrolyse.....	215
II.3. Influence de la teneur en eau	219
II.3.1. Identifications préliminaires.....	219
II.3.2. Influence de la teneur en eau	221
III. Conclusions	223

I. Matériels et méthodes

La modélisation a été réalisée en recherchant le niveau minimal de complexité requise pour représenter les productions de biogaz obtenues lors de différentes incubations anaérobies. Comme détaillé dans la partie bibliographique, la plupart des modèles de la littérature adoptent, pour première étape de dégradation de la matière, une cinétique d'ordre 1 représentant la phase d'hydrolyse. Cette phase est communément décrite comme l'étape cinétiquement limitante du processus de dégradation dans son intégralité, en conditions optimales notamment. A partir des expérimentations réalisées dans les conditions optimisées lors des secondes incubations (par ajout, cf. I.2.2.b Partie B), les cinétiques exponentielles de production de biogaz obtenues ont pu être assimilées à celles de l'hydrolyse, la méthanogenèse ne s'avérant alors pas limitante. Un premier modèle très simple a donc été construit à l'aide de régressions exponentielles, réalisées sur les productions cumulées de biogaz, pour chaque matériau testé. Ce modèle a ensuite été complexifié en ajoutant consécutivement à cette étape d'hydrolyse, une phase de méthanogenèse, représentée à l'aide des concepts de croissance microbienne (cf. Partie bibliographique). Les réponses de ce modèle ont été confrontées aux productions de biogaz obtenues lors des premières incubations des essais optimisés (avant ajout) où les productions de méthane ont parfois présenté des temps de latence importants ainsi que des vitesses variables selon les matériaux. La démarche employée est détaillée dans une première partie (§ I.1). L'influence de la taille des particules a ensuite été intégrée à ce modèle afin d'analyser les résultats obtenus lors des incubations des matériaux cellulosiques à différentes granulométries (§ I.2). Enfin, l'impact de la teneur en eau est abordé dans une dernière partie. Les réponses obtenues lors de son étude ont été analysées à l'aide du modèle proposé par Pommier *et al.* (2007), présenté rapidement en partie bibliographique et détaillé dans le présent chapitre au § I.3.

I.1. Hydrolyse et méthanogenèse « en conditions optimisées »

Ce modèle a été construit exclusivement à partir des expérimentations présentées dans la partie expérimentale « incubations en conditions optimisées » à l'aide des premières et secondes incubations des différents matériaux.

I.1.1. Modèle d'ordre 1 avec hydrolyse cinétiquement limitante

a. Structure générale

En considérant la réaction d'un réactif de concentration X, ici la matière organique biodégradable, conduisant à un produit de concentration P, ici le biogaz, le système d'équations différentielles représentant les variations de concentrations des constituants est le suivant :

$$\begin{cases} \frac{dX}{dt} = -k_H X \\ \frac{dP}{dt} = -\frac{dX}{dt} = k_H X \end{cases}$$

avec k_H , la constante d'hydrolyse, homogène à l'inverse d'un temps. Les variables X et P sont, dans la plupart des modèles, exprimées dans des unités différentes nécessitant un coefficient de proportionnalité, un potentiel de biogaz (généralement exprimé en volume de gaz par unité de masse de substrat). Le substrat, la matière organique biodégradable, peut être pris en compte en terme de MS, MV, CT, COT ou encore de DCO par exemple, nécessitant des valeurs de potentiel spécifiques. Ce coefficient peut par ailleurs intégrer le fait qu'une partie du substrat ne produit pas de gaz mais de la biomasse microbienne.

Cependant, les aspects stoechiométriques ont d'ores et déjà été discutés en partie expérimentale et, comme nous l'avons remarqué, mis à part les mesures de DBOs, les caractérisations réalisées n'ont pas reflété les quantités de matières biodégradables des différents matériaux. Aussi, afin de simplifier, il a été considéré que les régressions réalisées correspondaient aux conditions initiales suivantes :

$$\begin{cases} X(0) = P(\infty) \\ P(0) = 0 \end{cases} \quad \text{avec X et P exprimés dans les mêmes unités, en mL(biogaz).gMV}^{-1}.$$

Ainsi, le terme X représente plus précisément la matière « bio gazéifiable » plutôt que la matière biodégradable. Cette concentration en « substrat » a pu être aisément convertie, à l'aide des concentrations mises en œuvre lors des incubations, en $\text{mgC}_{\text{gazéifiable}} \cdot \text{L}^{-1}$, qui sont les unités utilisées dans le modèle biologique suivant.

b. Identification de la vitesse d'hydrolyse

L'identification de la vitesse d'hydrolyse k_H de chaque matériau a été réalisée à partir des productions cumulées de biogaz obtenues « en conditions optimisées », lors des secondes incubations des matériaux (par ajout). En supposant que l'hydrolyse était effectivement l'étape cinétiquement limitante de la production de biogaz de ces dégradations, des régressions exponentielles ont été réalisées sur les productions cumulées selon l'équation suivante :

$$Pot(t) = Pot_{\infty} \cdot (1 - e^{-k_H t})$$

avec : $Pot(t)$, la production cumulée de biogaz (mL.gMV^{-1}) en fonction du temps t (j), Pot_{∞} , le potentiel ultime de biogaz (mL.gMV^{-1}) et k_H , la constante de vitesse, d'hydrolyse, (j^{-1}).

Comme pour les autres méthodes de régression présentées en partie expérimentale, la fonction « solveur » d'Excel a été utilisée, en minimisant la somme du carré des différences entre valeurs expérimentales et valeurs théoriques associées au « modèle », à l'équation précédente.

I.1.2. Modèle biologique avec hydrolyse et méthanogénèse

a. Structure générale du modèle

Le premier modèle d'ordre 1 a été complexifié en considérant la dégradation dans son ensemble comme deux étapes successives. En s'inspirant de différents modèles présentés en partie bibliographique, le processus de méthanogénèse a été décrit de la manière suivante (cf. Figure 48) : une première étape d'hydrolyse / acidogénèse (dont la vitesse est limitée par celle de l'hydrolyse, identifiée ci-dessus) de la matière complexe « gazéifiable » (X) conduit à la formation de dioxyde de carbone (CO_2) et de MO (matière organique) soluble simple (S), composée de divers AGV (acides gras volatils) et assimilée à de l'acétate. Ce dernier est utilisé en tant que substrat par les bactéries méthanogènes (B) qui produisent à leur tour du dioxyde de carbone (CO_2) ainsi que du méthane (CH_4). A leur mort, les bactéries méthanogènes constituent à leur tour un substrat complexe à hydrolyser.

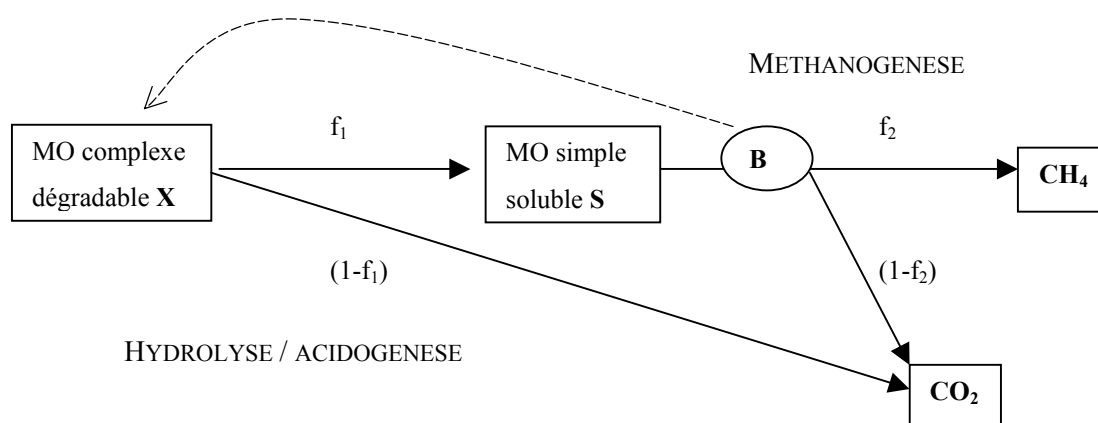


Figure 48 : Schéma général utilisé pour la modélisation de la dégradation anaérobie de matière organique complexe

Les coefficients f_1 et f_2 sont des coefficients stoechiométriques qui représentent les parts de MO transformée en MO simple ou en méthane lors des phases « d'hydrolyse / acidogénèse » ou de méthanogénèse respectivement. Les paramètres $(1-f_1)$ et $(1-f_2)$ représentent, par conséquent, les parts de MO transformée en CO_2 lors de ces deux étapes respectivement. Ces coefficients ont été introduits afin de représenter les productions de dioxyde de carbone et d'analyser les décalages parfois obtenus entre les productions de ce gaz et du méthane. Seul un groupe bactérien a été considéré afin de réduire le nombre de paramètres du modèle et notamment de paramètres biologiques dont l'identification (à la fois expérimentale et calculée) est délicate. La réaction d'hydrolyse / acidogénèse a été considérée comme une réaction de type chimique dont la vitesse a été identifiée pour chaque matériau dans l'étape précédente.

Il est possible d'associer à ce schéma général le système d'équations différentielles suivant en appliquant le principe de conservation de la masse à chaque élément du système et à l'aide de la loi de Monod (cf. Partie bibliographique) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dX}{dt} = -k_H X + k_d B \\ \frac{dB}{dt} = \left(\frac{\mu_m S}{K_S + S} - k_d \right) B \\ \frac{dS}{dt} = f_1 k_H X - \frac{1}{Y} \frac{\mu_m S}{K_S + S} B \\ \frac{dCO_2}{dt} = (1 - f_1) k_H X + (1 - f_2) \frac{1 - Y}{Y} \frac{\mu_m S}{K_S + S} B \\ \frac{dCH_4}{dt} = f_2 \frac{1 - Y}{Y} \frac{\mu_m S}{K_S + S} B \end{array} \right.$$

avec :

Variables dynamiques (toutes exprimées en concentration de carbone par litre de suspension aqueuse, mg C.L⁻¹)

X = matière complexe dégradabile
 B = biomasse méthanogène
 S = matière organique soluble
 CO₂ = dioxyde de carbone
 CH₄ = méthane

Paramètres constants

Biochimiques :

k_H = vitesse d'hydrolyse (j⁻¹)
 f₁ = fraction de carbone organique soluble produit lors de l'hydrolyse (mg C(S).mg C(X)⁻¹)
 f₂ = fraction de méthane produit lors de la méthanogenèse (mg C(CH₄).mg C(S)⁻¹)

Biologiques :

Y = taux d'utilisation du substrat (mg C biomasse. mg C substrat⁻¹)
 K_S = constante de demi saturation (mg C.L⁻¹)
 μ_m = taux de croissance maximal (j⁻¹)
 k_d = taux de mortalité (j⁻¹)

b. Stoechiométrie et choix des unités

Selon ce système, à leur mort, les bactéries sont intégralement « recyclées » en substrat dégradabile (le terme « k_dB » apparaît ainsi positivement dans « dX/dt »). D'autres approches sont cependant adoptées concernant la mortalité bactérienne dans la littérature. Dans le modèle ADM de l'IWA notamment, l'approche est la même à part que seule une fraction de la biomasse bactérienne morte est considérée biodégradable. Une fraction est considérée comme de la matière organique stable, non dégradabile (de type humique). Dans les travaux de El-Fadel *et al.* (1996) ou Vavilin *et al.* (2004), la biomasse inactive, morte, n'est pas recyclée dans une étape particulière. Parfois, la mortalité bactérienne n'est tout simplement pas prise en compte (*cf.* § I.3.1). Ces différentes conceptualisations ont de légers impacts sur la stoechiométrie ultime principalement.

L'avantage de l'approche adoptée ici (« biodégradation intégrale de la biomasse morte ») réside dans le fait qu'*in fine* la totalité de la matière désignée comme initialement dégradabile (X(0)) est effectivement dégradabile (et plus précisément, la matière « bio gazéifiable » est gazéifiée). Les

différences stoechiométriques observées lors des quelques expérimentations ont ainsi été, dans un premier temps, plus facilement éludées.

Concernant le choix des unités, une seule unité a été choisie pour représenter l'ensemble des variables dynamiques, à savoir des milligrammes de carbone par litre de suspension aqueuse (mgC.L^{-1}). Ce choix présente l'avantage de ne nécessiter aucun coefficient de proportionnalité entre les différentes variables. Par là même, il facilite la vérification de la conservation de la masse qui peut être réalisée à l'issue des résolutions numériques en sommant tout simplement les valeurs des variables à chaque pas de temps. Enfin, il est relativement aisé de convertir, si besoin est, la matière dégradée ou le biogaz produit en d'autres unités (telles que des mL(gaz).L^{-1} ou des mL(gaz).gMS^{-1} ou de MV).

c. Résolution du système d'équations différentielles et identification des paramètres

Des simulations réalisées de manière préliminaire, et dans le cadre de l'étude de la sensibilité du modèle notamment, ont souligné l'interdépendance des valeurs des paramètres biologiques choisis et des conditions initiales en microorganismes méthanogènes. Différents jeux de données peuvent être utilisés afin de représenter des productions de biogaz similaires. Ainsi, étant donnée la variabilité des valeurs de la littérature et la difficulté de déterminer expérimentalement ces constantes ainsi que la concentration initiale en microorganismes, la démarche suivante a été adoptée : les valeurs moyennes (ou des valeurs proches) des paramètres biologiques référencées dans la littérature et présentées au Tableau 41 ont été utilisées.

Tableau 41 : Fourchettes de valeurs des paramètres biologiques utilisées dans la littérature pour les bactéries méthanogènes acétoclastes

Auteurs	μ_m (j^{-1})	K_S^* (mg C.L^{-1})	Y (m.m^{-1})	k_d (j^{-1})
Pavlostathis et Giraldo-Gomez (1991)	0,08 - 0,7	4 - 158	0,01 - 0,045	0,004 - 0,036
Kalyuzhnyi, (1996)	0,192 - 0,6 (0,36)	2 - 187 (55)	0,032 - 0,055 (0,041)	0,01 - 0,03 (0,02)
El-Fadel <i>et al.</i> (1996)	0,1 - 0,5 (0,25)	4 - 938 (188)	0,053 - 0,075 (0,064)	0,01 - 0,04 (0,03)
Batstone <i>et al.</i> , 2002	0,05 - 1,4 (0,4)	11 - 349 (56)	0,008 - 0,046 (0,03)	0,004 - 0,2 (0,02)
Garcia Heras (2002)	0,1 - 0,4	20 - 240	0,02 - 0,05	0,02 - 0,04
Mora-Naranjo <i>et al.</i> (2004)	0,1 - 0,5 (0,2)	10 - 320 (20)	0,02 - 0,06 (0,06)	0,005 - 0,02 (10^{-4})
Moyenne	0,37	160	0,05	0,03
Min	0,05	2	0,008	10^{-4}
Max	1,4	938	0,075	0,2

Entre parenthèses figurent les valeurs appliquées ou suggérées par les auteurs (la plupart des données sont valables à 35 °C)
 * différents facteurs ont été utilisés pour la conversion des valeurs dans une unité commune (mg C.L^{-1}) : $\text{g COT.g}_{\text{acétate}}^{-1} = 0,4$; $\text{g DCO.g}_{\text{acétate}}^{-1} = 1,06$

Ces paramètres biologiques ont été considérés invariants et n'ont pas été modifiés par la suite afin d'étudier l'ensemble des réponses obtenues à l'aide d'un seul et unique jeu de données biologiques. La réduction des écarts entre réponses du modèle et productions expérimentales du biogaz a été accomplie en modifiant uniquement les valeurs des coefficients f_1 et f_2 (compte tenu de la stoechiométrie principalement) et les valeurs de concentration initiale en bactéries méthanogènes (dont l'influence est uniquement cinétique avec le formalisme employé ici). Concernant ces dernières, des

valeurs identiques ont été utilisées pour l'analyse des dégradations obtenues lors d'une même série, réalisée avec le même inoculum, en supposant donc que la flore endogène à l'échantillon était faible vis-à-vis des bactéries présentes dans l'inoculum.

L'identification de ces trois paramètres a été réalisée sous Matlab, à l'aide d'une interface réalisée spécifiquement et qui permet la modification de l'ensemble des paramètres, conditions initiales incluses, et la visualisation des réponses correspondantes, de manière pratique. La Figure 49 présente une capture d'écran de cette interface.

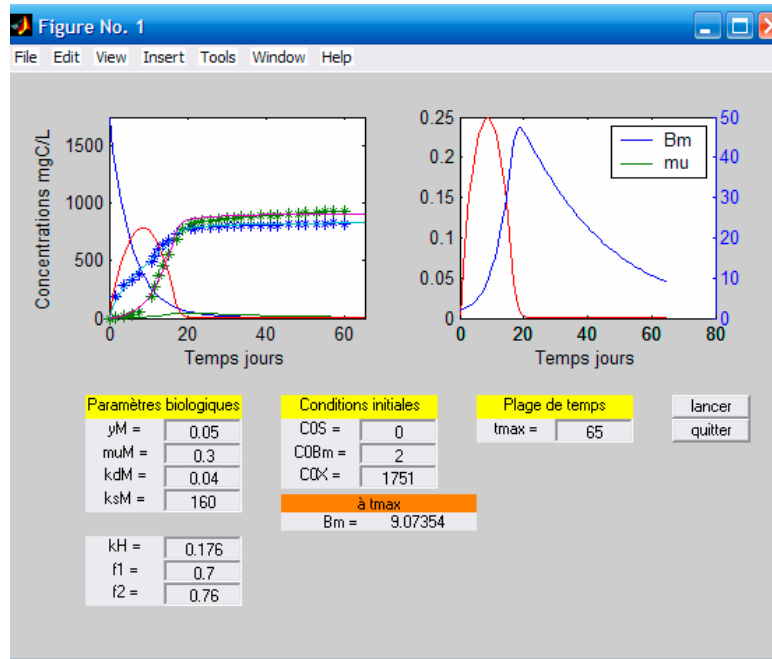


Figure 49 : Interface graphique réalisée pour l'identification des paramètres du modèle biologique

La résolution du système d'équations différentielles a été réalisée à l'aide de la fonction ode15s (algorithme de Runge-Kutta) de Matlab avec les conditions initiales suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} X(0) = CO_2(\infty) + CH_4(\infty) ; \\ B(0) = \text{variable selon les séries d'essais} ; \\ S(0) = 0 ; \\ CO_2(0) = 0 ; \\ CH_4(0) = 0 ; \end{array} \right.$$

Tous les modèles ont par ailleurs été résolus de la sorte, à l'aide de la fonction ode15s et par visualisation des réponses à l'aide d'une interface graphique.

d. Valeurs des paramètres et analyse de sensibilité du modèle

Les valeurs des paramètres biologiques ont été déterminées à partir de la littérature. Le Tableau 41 (paragraphe précédent) mentionne les fourchettes de valeurs citées et/ou utilisées par différents auteurs pour les bactéries méthanogènes acétoclastes.

Ces valeurs présentent une variabilité relativement importante et ont, par conséquent, été utilisées (notamment la moyenne, le minimum et le maximum) afin de réaliser une étude de sensibilité du modèle selon les conditions définies dans le Tableau 42. Par la suite, des valeurs proches des valeurs moyennes présentées Tableau 41 ont été utilisées.

Tableau 42 : Résumé des conditions mises en œuvre lors de l'analyse de sensibilité

Composantes	Variables		Valeurs	
	Nom	Symbole (unités)	de base	de « sensibilité »
Biochimique	Constante d'hydrolyse	k_H (d ⁻¹)	0,15	× (0,1 ; 0,5 ; 2 ; 10)
	Coefficients stoechiométriques	f_1 et f_2^*	0,7	-
Biologique	Taux de croissance	μ_m (d ⁻¹)	0,4	× (0,1 ; 0,5 ; 2 ; 10)
	Constante de demi saturation	K_S (mg C.L ⁻¹)	160	× (0,1 ; 0,5 ; 2 ; 10)
	Taux d'utilisation du substrat	Y (mgC.mgC ⁻¹)	0,05	× (0,1 ; 0,5 ; 2 ; 10)
	Taux de mortalité	k_d (d ⁻¹)	0,03	× (0,1 ; 0,5 ; 2 ; 10)
	Conditions initiales	[C] en MO complexe	X (0)	3000 ¹
(mgC.L ⁻¹)	[C] en microorganismes	B (0)	30 ²	× (0,05 0,1 ; 0,5 ; 2 ; 10 ; 20)
	[C] en MO soluble simple	S (0)	0	-
	[C] en biogaz	CO ₂ (0), CH ₄ (0)	0	-

* : adimensionnels

1 : substrat à 50 % MV, et à 0,4 gC.gMV⁻¹, incubations réalisées de 3 à 15 g MV.L⁻¹, impliquent 1000 < [substrat] < 6000 mgC.L⁻¹. Si toute la MV n'est pas dégradable, à la plus faible concentration, on a X < 1000.

2 : inoculum avec TS = 5 à 10 g MS.L⁻¹, MV = 50 %, incubations réalisées à 50 % v/v inoculum, bactéries avec 0,4 gC.gMV⁻¹, impliquent 500 < [bactéries] < 1000 mg C.L⁻¹. Il faut cependant considérer qu'une certaine proportion de cette biomasse est constituée de bactéries mortes notamment et que les bactéries vivantes ne sont pas toutes des méthanogènes... en supposant que la moitié de la biomasse de l'inoculum est constituée de divers polymères et de bactéries mortes et que 1/10 de ces bactéries sont des méthanogènes, on a 25 < [B] < 50. La plage étudiée pour la sensibilité est plus large afin de représenter l'impact d'une très faible concentration en bactéries (expérimentations sans inoculum notamment) et car ce paramètre est très incertain.

Concernant les autres paramètres du modèle :

La valeur de k_H a été identifiée pour chaque substrat et, globalement, les résultats ont conduit à $0,07 < k_H < 0,2 \text{ j}^{-1}$.

De manière préalable (et pour l'étude de sensibilité notamment), une valeur de 0,7 a été choisie pour les deux coefficients f_1 et f_2 , pour plusieurs raisons. Tout d'abord, ces valeurs ont été satisfaisantes lors de simulations préliminaires et permettent notamment d'obtenir au final $P \text{ CO}_2 \approx P \text{ CH}_4$ et, plus précisément, $P \text{ CH}_4 = 0,49 * X(0)$ i.e. ce qui a été observé expérimentalement de manière générale (cf. § II.2.2.a(i)). De plus, ces valeurs sont également employées dans certaines approches. Concernant l'étape d'hydrolyse / acidogenèse (coefficient f_1), la production d'acétate et de dioxyde de carbone à partir de composés cellulosiques peut être schématisée selon la réaction suivante, à l'aide de glucose comme « substrat standard » (Batstone *et al.* 2002) :



En considérant également une synthèse bactérienne à partir du glucose selon $5C_6H_{12}O_6 + 6NH_3 \rightarrow 6C_3H_9O_3N + 12H_2O$, Nopharatana *et al.* (2007) proposent la réaction globale suivante :



Ces deux relations conduisent à des proportions de CO_2 formé par unité de glucose dégradé (en $mgC_{CO_2} \cdot mgC_{glucose}^{-1}$) de 0,33 et 0,27 respectivement, contre une valeur de 0,3 ici (avec $f_1 = 0,7$).

Concernant la méthanogenèse, en considérant la réaction d'acétoclastie classique (*cf.* partie bibliographique) telle que sous entendue ici (un groupe bactérien produisant du CO_2 et du CH_4 à partir d'acétate), la valeur du coefficient f_1 devrait être de 0,5. Cependant, bien que cette voie de production du méthane soit jugée prédominante, en réacteurs notamment (Mata-Alvarez, 2003), une partie du méthane est formée par réduction des carbonates par les microorganismes hydrogénéophiles. De la même manière que dans les travaux de El-Fadel *et al.* (1996), une valeur de 0,7 a permis ainsi de compenser la non prise en compte de ces bactéries et de représenter ainsi l'étape globale de méthanogenèse à l'aide d'un seul groupe bactérien. Les valeurs de ces coefficients ont été légèrement modifiées par la suite afin de réduire l'écart entre les réponses du modèle et les productions expérimentales pour chaque dégradation.

I.1.3. Modèle biologique avec inhibitions de la méthanogénèse

Le modèle précédent a globalement permis de représenter un certain nombre de productions de biogaz obtenues lors des premières incubations à l'aide de jeux de données homogènes. Cependant, certains matériaux réactifs, pour lesquels les vitesses spécifiques de production de méthane étaient apparues plus faibles que les autres (*cf.* partie résultats expérimentaux, § II.2.2.a(ii)), n'ont pu être modélisés correctement à l'aide de paramètres identiques (et notamment à l'aide d'une concentration initiale en microorganismes similaire pour une même série d'essais). Afin de prendre en compte l'influence d'une accumulation transitoire d'AGV lors de ces expérimentations, un phénomène d'inhibition de la méthanogenèse vis-à-vis de la concentration en AGV a été intégré au modèle. Celui-ci a été introduit de la même manière que Vavilin *et al.* (2004) notamment, à l'aide d'un coefficient d'inhibition I_{AGV} , de la forme suivante :

$$I_{AGV} = \frac{1}{(1 + (S / K_I)^n)}$$

Avec S , la concentration en carbone soluble dégradable ($mgC \cdot L^{-1}$)

K_I , la constante d'inhibition ($mgC \cdot L^{-1}$)

n , le degré de l'inhibition (adimensionnel)

Selon la valeur de $S(t)$, le coefficient I_{AGV} prend ainsi différentes valeurs comprises entre 0 et 1 permettant de représenter une diminution de l'activité méthanogène dans le cas de concentration excessive en acide, en substrat. Ce coefficient a été tout simplement introduit au modèle précédent au

niveau de la loi de Monod décrivant la croissance de la population bactérienne tel que cela a été présenté en partie bibliographique, concernant les coefficients d'inhibition non compétitive. Le système d'équations différentielles décrivant les variables du système est alors le suivant :

$$\begin{cases} \frac{dX}{dt} = -k_H X + k_d B \\ \frac{dB}{dt} = I_{AGV} \cdot \left(\frac{\mu_m S}{K_S + S} - k_d \right) B \\ \frac{dS}{dt} = f_1 k_H X - I_{AGV} \cdot \frac{1}{Y} \frac{\mu_m S}{K_S + S} B \\ \frac{dCO_2}{dt} = (1 - f_1) k_H X + I_{AGV} \cdot (1 - f_2) \frac{1 - Y}{Y} \frac{\mu_m S}{K_S + S} B \\ \frac{dCH_4}{dt} = I_{AGV} \cdot f_2 \frac{1 - Y}{Y} \frac{\mu_m S}{K_S + S} B \end{cases}$$

L'ensemble des paramètres et variable du système sont les mêmes que précédemment auxquels il faut ajouter les paramètres « K_I » et « n » du coefficient d'inhibition I_{AGV} .

La résolution du système d'équations différentielles a été réalisée comme précédemment évoqué à l'aide de la fonction ode15s de Matlab avec les conditions initiales suivantes :

$$\begin{cases} X(0) = CO_2(\infty) + CH_4(\infty) ; \\ B(0) = \text{fixée pour chaque série}^* ; \\ S(0) = 0 ; \\ CO_2(0) = 0 ; \\ CH_4(0) = 0 ; \end{cases}$$

*: fixée pour chaque série lors des indentifications réalisées partie précédente avec le modèle sans inhibitions

Concernant le coefficient d'inhibition, le degré « n » permet de modifier l'intensité de l'inhibition. La constante d'inhibition « K_I » peut être qualifiée de constante de demi inhibition car elle représente la concentration de l'inhibiteur (ici le substrat soluble, S) pour laquelle I_{AGV} prend une valeur de 0,5.

Une valeur de $1400 \text{ mgC(S).L}^{-1}$ a été utilisée de manière préliminaire étant données les observations faites en partie expérimentale sur les essais *a priori* inhibés pour lesquels, à partir de productions de $1000 \text{ mgC_CH}_4.\text{L}^{-1}$, les vitesses spécifiques de production de méthane avaient été réduites (cf. § II.2.2.a(ii) Partie B). Cette dernière valeur correspond à une concentration en MO complexe gazéifiable, $X(0)$, d'environ 2000 mgC.L^{-1} (avec $f_1 = f_2 = 0,7$) impliquant des concentrations de MO soluble (S) maximale de $f_1 \times 2000 = 1400 \text{ mgC.L}^{-1}$. Cette valeur est en accord avec la valeur identifiée par Vavilin *et al.* (2004), sur des incubations de déchets organiques solides, de $4,5 \text{ g(acétate).L}^{-1}$ correspondant à une constante de $1700 \text{ mgC(acétate).L}^{-1}$. Ces auteurs ont identifié par ailleurs une valeur de 3 pour l'ordre de l'inhibition affectant la méthanogénèse.

Ces valeurs ont donc été utilisées préliminairement puis les valeurs des paramètres « K_I » et « n » ont été identifiées afin de réduire les écarts entre prédiction du modèle et productions expérimentales et de

représenter l'ensemble des dégradations à l'aide d'un jeu de paramètres biologiques identiques et des concentrations initiales en microorganismes similaires pour les essais réalisés à l'aide du même inoculum.

I.2. Influence de la taille des particules

Afin d'intégrer l'influence de la taille des particules au modèle et d'étudier les dégradations réalisées sur les matériaux cellulotiques à différentes granulométries (*cf.* § II.2.3.a Partie B), l'approche présentée par Sanders *et al.* (2000) notamment a été adoptée. Présentée succinctement en partie bibliographique, la formalisation mathématique de cette approche est détaillée ci-après avant de présenter le modèle mis en œuvre.

I.2.1. Aspects généraux

L'influence de la taille des particules a été intégrée au modèle au niveau de l'étape d'hydrolyse, celle-ci étant une étape extracellulaire. En supposant que la totalité du matériau dégradé est couverte d'enzymes hydrolytiques, la quantité de substrat hydrolysée peut être alors considérée proportionnelle

à la surface disponible de ce dernier selon :
$$\frac{dM(t)}{dt} = -k_{SBK} \cdot S(t)$$

Avec : - $M(t)$, la masse de substrat au temps t , [M],

- $S(t)$, la surface disponible au temps t , [L]²,

- k_{SBK} , la constante d'hydrolyse relative à la surface [M].[L]².[T]⁻¹, notée SBK (« Surface Based Kinetic ») en référence à Sanders *et al.* (2000)

Cette constante d'hydrolyse est donc invariable pour un substrat donné, et ce, quelle que soit la taille des particules de ce dernier. En assimilant le matériau à n particules de géométrie sphérique (de rayon R et de masse volumique ρ), les variables $M(t)$ et $S(t)$ peuvent être formulées de la manière suivante :

$$M(t) = n \cdot \rho \cdot \frac{4}{3} \pi R(t)^3 \text{ et } S(t) = n \cdot 4\pi R(t)^2$$

En réinjectant ces expressions dans la première équation, la diminution du diamètre des particules au

cours du temps est obtenue : $\frac{dR(t)}{dt} = -\frac{k_{SBK}}{\rho}$ soit $R(t) = R_0 - \frac{k_{SBK}}{\rho} t$ par intégration entre 0 et t , et

avec des particules de rayon initial R_0 . Selon ce modèle, le rayon des particules diminue donc linéairement au cours du temps. Il est par ailleurs possible de reformuler la quantité de matière hydrolysée au cours du temps, toujours à l'aide de la première équation, selon :

$$\frac{dM(t)}{dt} = -k_{SBK} \cdot S(t) = -k_{SBK} \cdot n \cdot 4\pi \left(R_0 - \frac{k_{SBK}}{\rho} t \right)^2$$

Un système de trois équations différentielles permet donc de décrire les variations du rayon des particules et des quantités (ou des concentrations si l'on considère le volume total des particules négligeable devant celui du liquide dans lequel elles se trouvent et en supposant ce dernier constant) de matière hydrolysée et de biogaz formé (à l'aide des mêmes considérations que § I.1.1, c'est-à-dire en supposant l'hydrolyse comme l'étape cinétiquement limitante de la production de biogaz).

I.2.2. Structure du modèle

Ce modèle a été intégré au précédent, au niveau de la phase d'hydrolyse, à l'aide de quelques modifications. Tout d'abord, une variable a été ajoutée afin de représenter la diminution du diamètre des particules (dR/dt). La mortalité bactérienne ($k_d B$) a dû être intégrée au sein d'une autre variable que la matière complexe hydrolysée car cette dernière est alors dépendante de la taille des particules. Une constante d'hydrolyse de cette biomasse a été ajoutée afin de « recycler » les microorganismes de la même manière que précédemment. La concentration de matière complexe hydrolysée a été modélisée à l'aide de l'équation de (dM/dt) présentée ci-dessus en supposant un volume constant (V) de la phase aqueuse et en utilisant un coefficient de proportionnalité « C_{deg} / V », « C_{deg} » représentant la quantité de carbone dégradable (gazéifiable) par unité de masse sèche de matériau ($mgC.gMS^{-1}$).

Le système d'équations différentielles suivant a été utilisé :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dR}{dt} = -\frac{k_{SBK}}{\rho} \\ \frac{dX}{dt} = -k_{SBK} \cdot n \cdot 4\pi \cdot (R(t))^2 \cdot \frac{C_{deg}}{V} \\ \frac{dB_m}{dt} = I_{AGV} \cdot k_d B - k_{Hb} B_m \\ \frac{dB}{dt} = I_{AGV} \cdot \left(\frac{\mu_m S}{K_s + S} - k_d \right) B \\ \frac{dS}{dt} = f_1 \cdot k_{SBK} \cdot n \cdot 4\pi \cdot (R(t))^2 \cdot \frac{C_{deg}}{V} + f_1 \cdot k_{Hb} B_m - I_{AGV} \cdot \frac{1}{Y} \frac{\mu_m S}{K_s + S} B \\ \frac{dCO_2}{dt} = (1 - f_1) \cdot k_{SBK} \cdot n \cdot 4\pi \cdot (R(t))^2 \cdot \frac{C_{deg}}{V} + (1 - f_1) \cdot k_{Hb} B_m + (1 - f_2) \cdot I_{AGV} \cdot \frac{1 - Y}{Y} \frac{\mu_m S}{K_s + S} B \\ \frac{dCH_4}{dt} = I_{AGV} \cdot f_2 \cdot \frac{1 - Y}{Y} \frac{\mu_m S}{K_s + S} B \end{array} \right.$$

Avec les nouvelles variables et paramètres suivants (par rapport au système présenté partie précédente) :

Variables dynamiques :

- R = rayon des particules (cm)
- B_m = biomasse inactive ($mgC.L^{-1}$)

Paramètres constants :

k_{SBK} = constante d'hydrolyse ($\text{g.cm}^{-2}.\text{j}^{-1}$)

k_{Hb} = constante d'hydrolyse de la biomasse inactive (j^{-1})

C_{deg} = concentration en carbone gazéifiable du matériau (mgC.gMS^{-1})

ρ = masse volumique (g.cm^{-3})

n = nombre de particules

V = volume de suspension aqueuse (L)

La résolution du système d'équations différentielles a été réalisée comme précédemment évoqué avec les conditions initiales suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} R(0) = 0,05 \text{ (matériaux broyés à 1 mm) ou variable}^* \\ X(0) = \text{CO}_2(\infty) + \text{CH}_4(\infty) ; \\ B_m(0) = 0; \\ B(0) = \text{variable selon les séries d'incubations;} \\ S(0) = 0 ; \\ \text{CO}_2(0) = 0 ; \\ \text{CH}_4(0) = 0 ; \end{array} \right.$$

* : cf. paragraphe suivant

I.2.3. Sensibilité du modèle, valeurs et identification des paramètres

La sensibilité du modèle à différentes tailles de particules a été évaluée succinctement à l'aide de paramètres et conditions initiales spécifiés en partie résultats.

Les masses volumiques des matériaux incubés aux différentes granulométries ont été déterminées expérimentalement (cf. § II.1.1.c Partie B). Le nombre de particules a été calculé à partir de la masse

totale de matériau et de la masse d'une particule élémentaire selon
$$n = \frac{M_{\text{totale}}}{M_{\text{particule}}} = \frac{(X(0) \cdot V / C_{deg})}{4/3 \cdot \pi \cdot R(0)^3 \cdot \rho}.$$

Une valeur de $0,1 \text{ j}^{-1}$ a été utilisée pour l'hydrolyse des bactéries inactives (k_{Hb}).

La constante d'hydrolyse relative à la surface k_{SBK} a été identifiée graphiquement pour chaque matériau en réduisant les écarts entre productions de biogaz expérimentales et modélisées à l'aide des productions cumulées de biogaz obtenues avec les tailles de particules à 1 mm et en considérant ces dernières comme effectivement des sphères de diamètre 1 mm. Les paramètres f_1 et f_2 ont été identifiés simultanément ainsi que les concentrations initiales en bactéries méthanogènes.

Les productions obtenues à l'aide des particules de diamètres 10 ou 4 mm ont ensuite été analysées en modifiant la taille des particules considérées uniquement.

I.3. Influence de la teneur en eau

Les résultats obtenus lors de l'étude de l'influence de la teneur en eau (*cf.* § II.2.3.c Partie B) ont démontré une influence similaire à celle présentée par Pommier *et al.* (2007). Par conséquent, un modèle semblable à celui proposé dans leurs travaux a été utilisé et calibré sur nos expérimentations. Le modèle a été décrit succinctement en partie bibliographique et il est tout d'abord détaillé avant de présenter l'approche mise en œuvre ici.

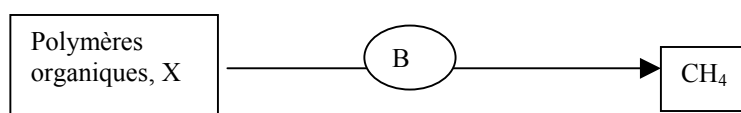
I.3.1. Structure du modèle

Le modèle proposé par Pommier *et al.* (2007) pour modéliser l'influence de la teneur en eau sur la dégradation anaérobie de déchets solides intègre à la fois un impact cinétique et stoechiométrique. Un coefficient d'inhibition adimensionnel dépendant de la teneur en eau effective du matériau permet la modification des cinétiques réactionnelles et de la stoechiométrie ultime de la dégradation. Les valeurs du coefficient sont basées sur l'observation, dans leurs travaux et également au sein d'autres recherches (*cf.* Partie bibliographique), d'une teneur en eau minimale (w_{\min}) en deçà de laquelle l'activité bactérienne est inexistante et d'une teneur optimale (la CRE du matériau, w_R) au-delà de laquelle l'activité bactérienne est maintenue à son optimum. Entre ces deux valeurs de teneurs en eau, l'activité bactérienne tout comme la quantité de matériaux dégradables et accessibles sont limitées, de manière proportionnelle à la teneur en eau.

En fonction de la teneur en eau effective (w), en eau minimale (w_{\min}) et à la capacité de rétention en eau du matériau (w_{CRE}), le facteur d'inhibition (τ) prend les valeurs suivantes :

$$\begin{cases} \tau = 0 \\ \tau = \frac{w - w_{\min}}{w_R - w_{\min}} \text{ si} \\ \tau = 1 \end{cases} \begin{cases} w < w_{\min} \\ w_{\min} < w < w_R \\ w > w_R \end{cases}$$

Le processus de méthanogenèse dans son intégralité est représenté à l'aide d'une seule et unique réaction biologique, la mortalité bactérienne est négligée et seule la production de méthane est prise en compte. Le schéma réactionnel général très simple est donc le suivant :



La croissance bactérienne est décrite à l'aide d'une loi de type logistique afin de limiter l'utilisation de paramètres dont les valeurs sont difficilement identifiables (du type paramètres de la loi de Monod) et afin d'intégrer facilement l'impact stoechiométrique de la teneur en eau (une part de la MO n'est pas dégradée si $w < w_R$). A l'aide des mêmes considérations que celles utilisées jusqu'ici (taux d'utilisation du substrat et principe de conservation de la masse dans un système fermé), le système d'équations différentielles suivant est utilisé pour représenter les variations de concentrations des constituants du système :

$$\begin{cases} \frac{dB}{dt} = \mu_m \cdot B \cdot \left(1 - \frac{X_0^{\max} - X}{X_0}\right) \\ \frac{dX}{dt} = -\frac{1}{Y} \frac{dB}{dt} \\ \frac{dCH_4}{dt} = \frac{1-Y}{Y} \frac{dB}{dt} \end{cases}$$

Avec : ..

Variables dynamiques ($gDCO \cdot gMS_{initiale}^{-1}$ dans les travaux de Pommier *et al.*, (2007))

B = concentration en bactéries méthanogènes

X = concentration en polymères organiques dégradables

CH₄ = concentration en méthane

Paramètres constants :

X₀^{max} = concentrations en polymères dégradables initiale

X₀ = concentrations en polymères dégradables initiale et accessible (*cf.* ci-après)

μ_m = taux de croissance des bactéries méthanogènes (j⁻¹)

Y = taux d'utilisation du substrat

Les conditions initiales sont les suivantes : $\begin{cases} B(0) = B_0 \\ X(0) = X_0^{\max} \\ CH_4(0) = 0 \end{cases}$ et l'impact de la teneur en eau est pris en

compte, à l'aide du facteur d'inhibition (τ), selon : .. $\begin{cases} \mu_m = \tau \mu_m^{\max} \\ X_0 = \tau X_0^{\max} \end{cases}$ avec μ_m = taux de croissance

maximal (vis-à-vis de la teneur en eau) des bactéries méthanogènes.

Le modèle mis en œuvre dans la présente étude a été similaire mis à part que toutes les concentrations ont été prises en compte ici en terme de $mgC_{dégradable} \cdot gMS_{initiale}^{-1}$.

La mortalité bactérienne n'étant pas prise en compte dans le modèle, la quantité initiale en matière dégradable (X₀^{max}) est majorée de la quantité de matière utilisée *in fine* pour la synthèse bactérienne (qui n'est alors pas restituée au système).

Ainsi, dans les travaux de Pommier *et al.* (2007), il est considéré que $X_0^{\max} = \frac{1}{1-Y} \cdot \frac{gDCO_{biodégradable}}{gMS_{initiale}}$

et dans la présente étude que $X_0^{\max} = \frac{1}{1-Y} \cdot \frac{mgC_{gazéifiable}}{gMS_{initiale}}$

I.3.2. Sensibilité du modèle, valeurs et identification des paramètres

Les valeurs des paramètres biologiques (principalement le taux de croissance maximal et la concentration initiale des bactéries méthanogènes) ont été identifiées à l'aide des résultats obtenus sur les expérimentations réalisées à des teneurs en eau non limitante (désignées $w_{300\%}$ et $w_{500\%}$ en partie expérimentale). La sensibilité du modèle aux valeurs de ces paramètres a été rapidement évaluée pour différentes valeurs, proches de celles identifiées, afin d'illustrer leur influence générale.

L'influence de la teneur en eau a ensuite été évaluée à l'aide de la production obtenue à la teneur en eau qui s'est avérée limitante ($w_{130\%}$), cinétiquement et en terme de stoechiométrie. La valeur de la teneur en eau optimale du modèle a été identifiée afin de réduire les écarts entre réponses du modèle et productions expérimentales de méthane observées pour les différentes teneurs en eau testées.

Enfin, l'intégration de ce modèle au modèle complet avec inhibition présenté au § I.1 a été évaluée et sera discutée pour conclure la partie résultats.

II. Résultats et discussions

Les résultats et discussions des modélisations réalisées présentent la même structure que celle utilisée en matériels et méthodes, à savoir, trois parties principales où sont présentés successivement :

- § II.1, le modèle chimique / biologique d'hydrolyse / méthanogenèse construit sur la base des résultats des incubations anaérobies « en conditions opératoires optimisées » ;
- § II.2, l'intégration de l'influence de la taille des particules à ce précédent modèle à l'aide des incubations de matériaux celluloseux à différentes granulométries ;
- § II.3, le modèle mis en œuvre pour l'analyse de l'influence de la teneur en eau.

II.1. Hydrolyse et méthanogenèse « en conditions optimisées »

La première partie (§ II.1.1) présente les régressions exponentielles réalisées afin de déterminer les constantes d'hydrolyse de chaque matériau à l'aide des productions de biogaz obtenues lors des ajouts. La seconde détaille les résultats de la démarche visant à analyser les productions obtenues lors des premières incubations (§ II.1.2) à l'aide du modèle avec une étape biologique simple. Enfin, dans une troisième partie, les résultats du modèle avec inhibition de la méthanogenèse sont discutés (§ II.1.3).

II.1.1. Modèle d'ordre un avec hydrolyse cinétiquement limitante

Les régressions ont été réalisées sur les productions de biogaz total plutôt que de méthane seul car la production de ce dernier a parfois présenté de légers temps de latence, même en conditions d'ajout. L'objectif étant d'identifier la vitesse de l'étape d'hydrolyse / acidogenèse, il a donc été supposé que les productions de l'ensemble des gaz étaient limitées principalement par les cinétiques de l'hydrolyse. Le dioxyde de carbone n'ayant pas présenté de tels retards, les régressions exponentielles ont été « améliorées » en étant réalisées sur les productions de biogaz total et ont par ailleurs permis l'obtention de constantes cinétiques légèrement plus élevées que si réalisées sur le méthane seul (ce qui par la suite, à l'aide du modèle biologique, s'est avéré bénéfique). A titre d'exemple, la Figure 50 illustre ces propos en représentant les régressions et les constantes cinétiques obtenues sur la production cumulée de biogaz total ou de méthane pour trois déchets LAN, FGF et BRUT testés en série 1 des incubations « optimisées ».

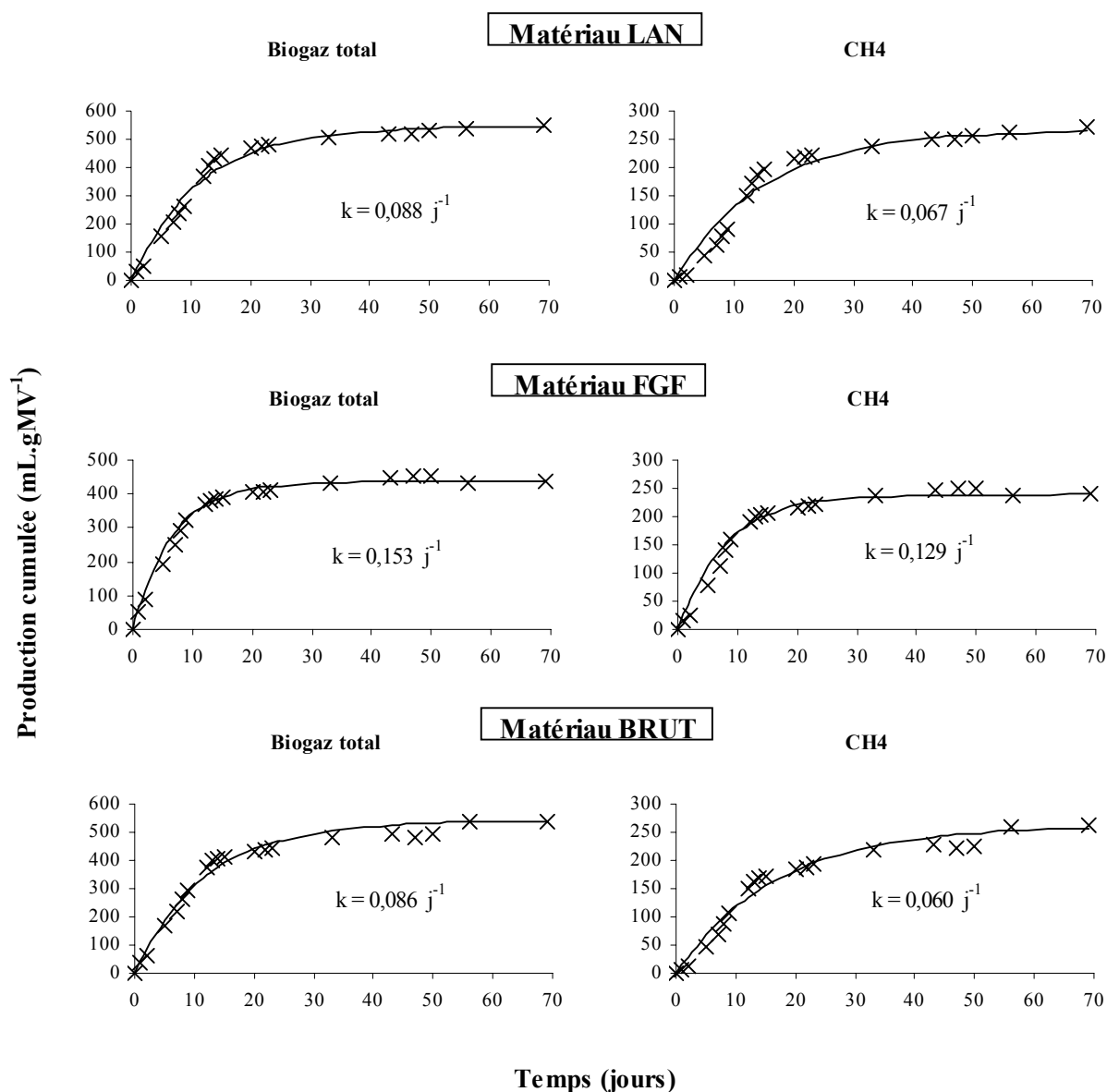


Figure 50 : Illustration des régressions exponentielles réalisées sur les productions cumulées (mL.gMS⁻¹) de biogaz total (à gauche) et de méthane (à droite) en fonction du temps (jours) et des constantes cinétiques obtenues

Dans la plupart des cas, il n'a pas été possible de distinguer, au sein des productions de biogaz (ou de méthane) d'un matériau complexe, l'existence de différentes fractions de matière présentant des constantes cinétiques d'hydrolyse différentes. Mis à part les déchets verts (DV) représentés en Fig. 4, pour lesquels la considération de deux fractions, l'une « rapidement » hydrolysable et l'autre « lentement » est apparue envisageable vue la forme de la production cumulée de biogaz (et de méthane), pour l'ensemble des autres matériaux, les productions de biogaz n'ont pu être reliées qu'à la dégradation d'un seul et unique type de matière complexe, étant donnée la forme purement exponentielle des productions obtenues. La Figure 50 illustre les productions typiquement exponentielles obtenues sur la plupart des productions cumulées. La Figure 51 illustre la production obtenue sur le matériau DV et le fait que la prise en compte de deux types de matière, chacune caractérisée par un potentiel de biogaz et une constante cinétique, améliore la qualité de la régression

(celle-ci a été réalisée sans contraintes, les valeurs de potentiels et de cinétiques ont été déterminées par le « solveur » pour minimiser l'écart entre la production expérimentale et la régression).

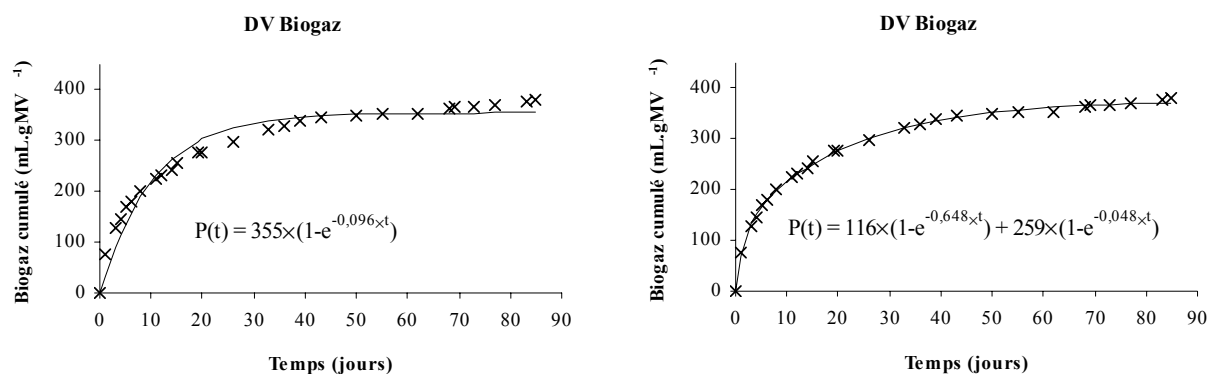


Figure 51 : Exemples de régressions exponentielles simple (à gauche) et « multi-sustrats » à droite réalisées à titre d'exemple sur la production cumulée moyenne de biogaz (mL.gMV^{-1}) des déchets verts (DV)

Cependant, étant donnée l'incertitude liée à l'identification de plusieurs types de matière pour l'analyse de chaque matériau et étant données également les formes typiquement exponentielles obtenues pour la plupart des matériaux incubés, seules des régressions exponentielles simples ont été réalisées. Le Tableau 43 résume, pour chaque matériau testé par ajout (deuxième incubation) au sein des trois séries d'expérimentations (cf. § I.2.2.b Partie B), les constantes d'hydrolyse obtenues à l'aide des régressions exponentielles.

Tableau 43 : Constantes d'hydrolyse obtenues à l'aide de régressions exponentielles sur les productions cumulée de biogaz total obtenues lors des ajouts

Exp.	Matériau	Constante k en j^{-1}
Série 1	FG	0,128
	LAN	0,088
	FGF	0,153
	BRUT	0,086
	MAT	0,176
Série 2	DV	0,096
	FGb	0,153
	DA	0,109
	PETT	0,116
	PMAG	0,123
	TEXTS	0,091
Série 3	BOIS	0,291
	TEXTC	0,151
	TETRAB	0,214
	CELL	0,139
	YE	0,192

Ces constantes cinétiques ont été principalement utilisées afin d'analyser les productions obtenues lors des premières incubations des matériaux (avant ajout), en considérant que, lors de ces incubations, les

vitesse d'hydrolyse ont été identiques à celles mesurées par ajout (via la production de biogaz). Cette analyse est détaillée dans le paragraphe suivant.

II.1.2. Modèle biologique « simple » avec hydrolyse suivie de méthanogénèse

Les résultats de l'étude de sensibilité sont détaillés en Annexe 7. Les conditions de mise en œuvre de cette analyse sont rappelées dans l'annexe. Les principaux résultats peuvent être résumés de la manière suivante :

- les gammes de valeurs testées des paramètres biologiques n'ont globalement qu'une très faible incidence sur le comportement général du système hormis aux valeurs extrêmes.
- les concentrations initiales en MO complexe dégradable pour une même concentration en microorganismes méthanogènes (et inversement) ont une forte influence sur les cinétiques de production de biogaz et de méthane particulièrement. Des cinétiques exponentielles sont obtenues pour des concentrations faibles en MO initiale ou des concentrations élevées en bactéries méthanogènes. L'hydrolyse est alors cinétiquement limitante. Dans les cas contraires, des cinétiques sigmoïdales sont observées et c'est alors la croissance des bactéries méthanogènes qui limite dans un premier temps la production de gaz.

Ce dernier point est en accord avec les résultats expérimentaux obtenus où des productions sigmoïdales ont été observées lors des incubations de matériaux réactifs à forte concentration et des productions exponentielles ont caractérisé les incubations réalisées par ajout des matériaux à faible concentration. Ce modèle rend donc compte de l'influence du ratio I/S (B_0/X_0 avec la terminologie employée ici) présentée en partie expérimentale.

Par ailleurs, lors de l'analyse de sensibilité et d'identification préliminaire des paramètres, il est apparu que le jeu de paramètres biologiques convenant à une représentation adéquate des phénomènes considérés (la production de biogaz) n'était pas unique, comme le reconnaissent d'ailleurs Vavilin *et al.* (2004) notamment. Ce jeu de paramètres est aussi fortement dépendant des conditions initiales utilisées, et notamment de la concentration en bactéries méthanogènes. Ainsi, les effets, sur la production de biogaz, de l'utilisation d'un taux de croissance faible des bactéries méthanogènes ou d'une constante de demi saturation élevée, peuvent être compensés par l'utilisation d'une concentration initiale plus élevée en microorganismes.

Etant données ces considérations, des valeurs proches des valeurs moyennes des paramètres biologiques de la littérature ont été utilisées par la suite et ce jeu de données n'a plus été modifié. Les valeurs des paramètres biologiques du modèle sont mentionnées Tableau 44 en parallèle avec les valeurs moyennes de la littérature présentées partie matériel et méthodes (§ I.1.2.d).

Tableau 44 : Valeurs des paramètres biologiques de la loi de Monod, μ_m , K_S , Y et k_d utilisés dans le modèle pour les bactéries méthanogènes

Valeurs des paramètres biologiques	μ_m (j^{-1})	K_S (mg C.L ⁻¹)	Y (m.m ⁻¹)	k_d (j^{-1})
Moyennes de la littérature	0,37	160	0,05	0,03
Utilisées dans le modèle	0,30	160	0,05	0,04

Remarque : la valeur du taux de croissance maximal des bactéries méthanogènes a été légèrement diminuée par rapport à la valeur moyenne, de $0,4 \text{ j}^{-1}$ à $0,3 \text{ j}^{-1}$ (cette valeur est d'ailleurs celle préconisée par Batstone *et al.*, 2002). En parallèle, une valeur de $0,04 \text{ j}^{-1}$ a été utilisée pour la constante de mortalité. Cette légère augmentation par rapport à la valeur moyenne de la littérature ($0,03 \text{ j}^{-1}$) a permis de diminuer sensiblement les valeurs de concentration bactérienne obtenues en fin d'incubation (c'est d'ailleurs le principal impact de la valeur de cette constante, cf. analyse de sensibilité). De cette manière, les productions obtenues par ajout des matériaux ont été globalement modélisées de manière satisfaisante en utilisant, pour concentration initiale en bactéries méthanogènes de ces incubations, les valeurs de concentrations finales en microorganismes obtenues par modélisation des premières incubations.

Une concentration initiale en bactéries méthanogènes a été identifiée pour chaque série d'incubations réalisées avec des inoculum différents (nommés Is1, 2 et 3, cf. § I.2.2.b). Le Tableau 45 récapitule les valeurs de concentrations initiales en bactéries méthanogènes identifiées pour chaque série d'incubations ainsi que les valeurs des coefficients f_1 et f_2 identifiées pour chaque matériau.

Tableau 45 : Paramètres utilisés (X_0 et k_H) et identifiés (B_0 , f_1 et f_2) pour la modélisation des productions de biogaz pour chaque série d'expérimentations et matériaux testés

Exp.	B_0 (mgC.L^{-1})	Matériau	k_H ¹ (j^{-1})	X_0 ² (mgC.L^{-1})	f_1	f_2	commentaire ³ (exp. / modèle)
Série 1	2	FG	0,128	1751	0,70	0,76	OK
		LAN	0,088	2852	0,72	0,72	retard
		FGF	0,153	2467	0,80	0,70	léger retard
		BRUT	0,086	2386	0,70	0,70	retard
		MAT	0,176	1198	0,80	0,65	OK
Série 2	10	DV	0,096	625	0,70	0,82	avance
		FGb	0,153	1764	0,70	0,83	OK
		DA	0,109	2842	0,60	0,80	retard
		PETT	0,116	1350	0,70	0,71	OK
		PMAG	0,123	1629	0,70	0,70	OK
		TEXTS	0,091	1385	0,68	0,68	OK
Série 3	5	BOIS	0,291	134	0,60	0,50	OK
		TEXTC	0,151	1573	0,79	0,58	OK
		TETRAB	0,214	818	0,80	0,60	avance
		CELL	0,139	1661	0,80	0,55	OK
		YE	0,192	1470	0,70	0,70	avance

1 : paramètre identifié partie précédente (cf. Tableau 43)

2 : paramètre déterminé à l'aide des productions ultimes en biogaz exprimées en mgC.L^{-1}

3 : commentaire relatif aux réponses expérimentales par rapport aux résultats du modèle

Les Figure 52, Figure 53 et Figure 54 présentent graphiquement les réponses obtenues par modélisation vis-à-vis des productions expérimentales pour chacune des trois séries d'incubations respectivement.

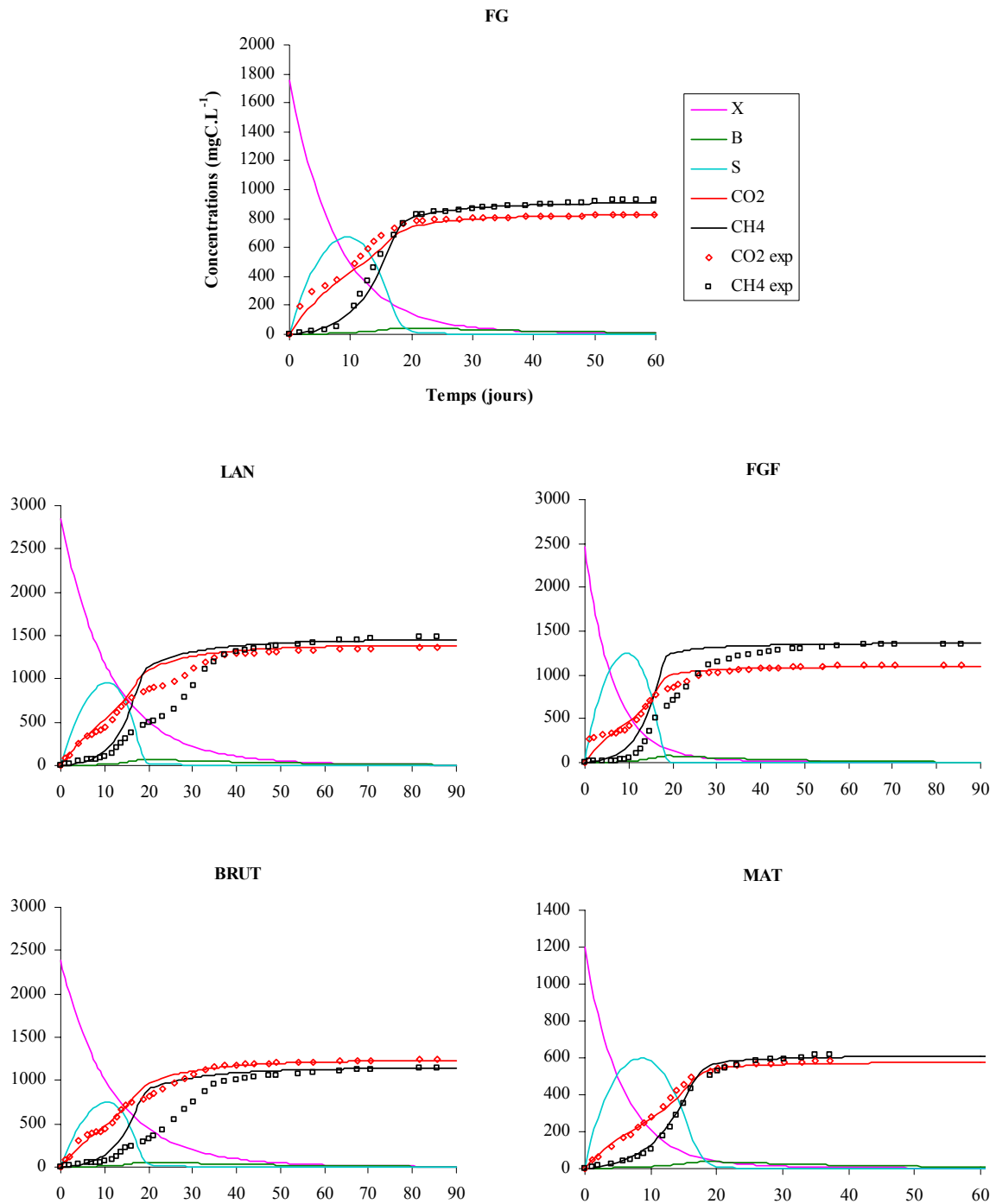


Figure 52 : Réponses obtenues par modélisation (lignes) vis-à-vis des productions de biogaz expérimentales (points) de la série d'incubation n°1 (les paramètres de la modélisation sont mentionnés Tableau 45)

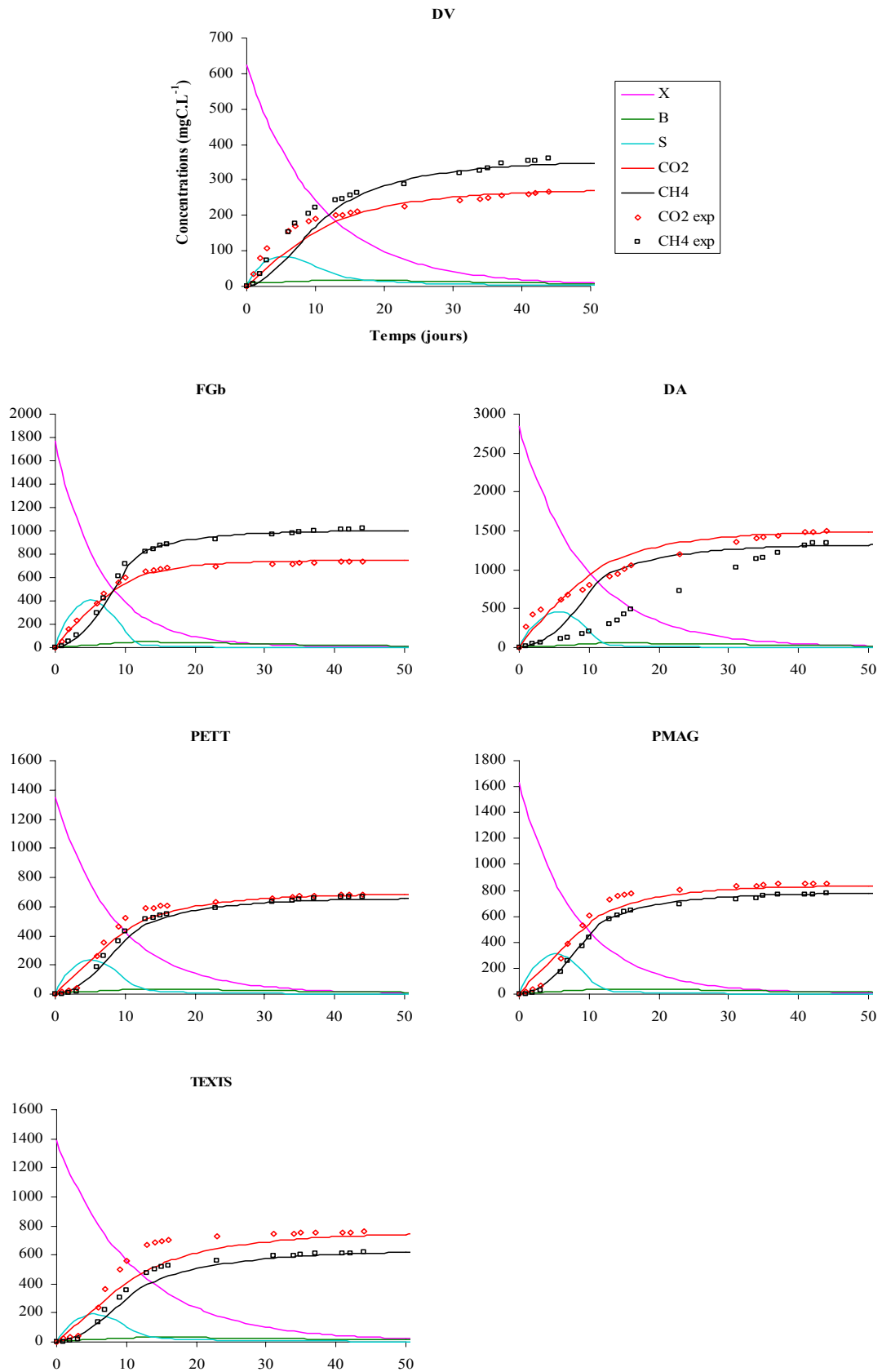


Figure 53 : Réponses obtenues par modélisation (lignes) vis-à-vis des productions de biogaz expérimentales (points) de la série d'incubation n°2 (les paramètres de la modélisation sont mentionnés Tableau 45)

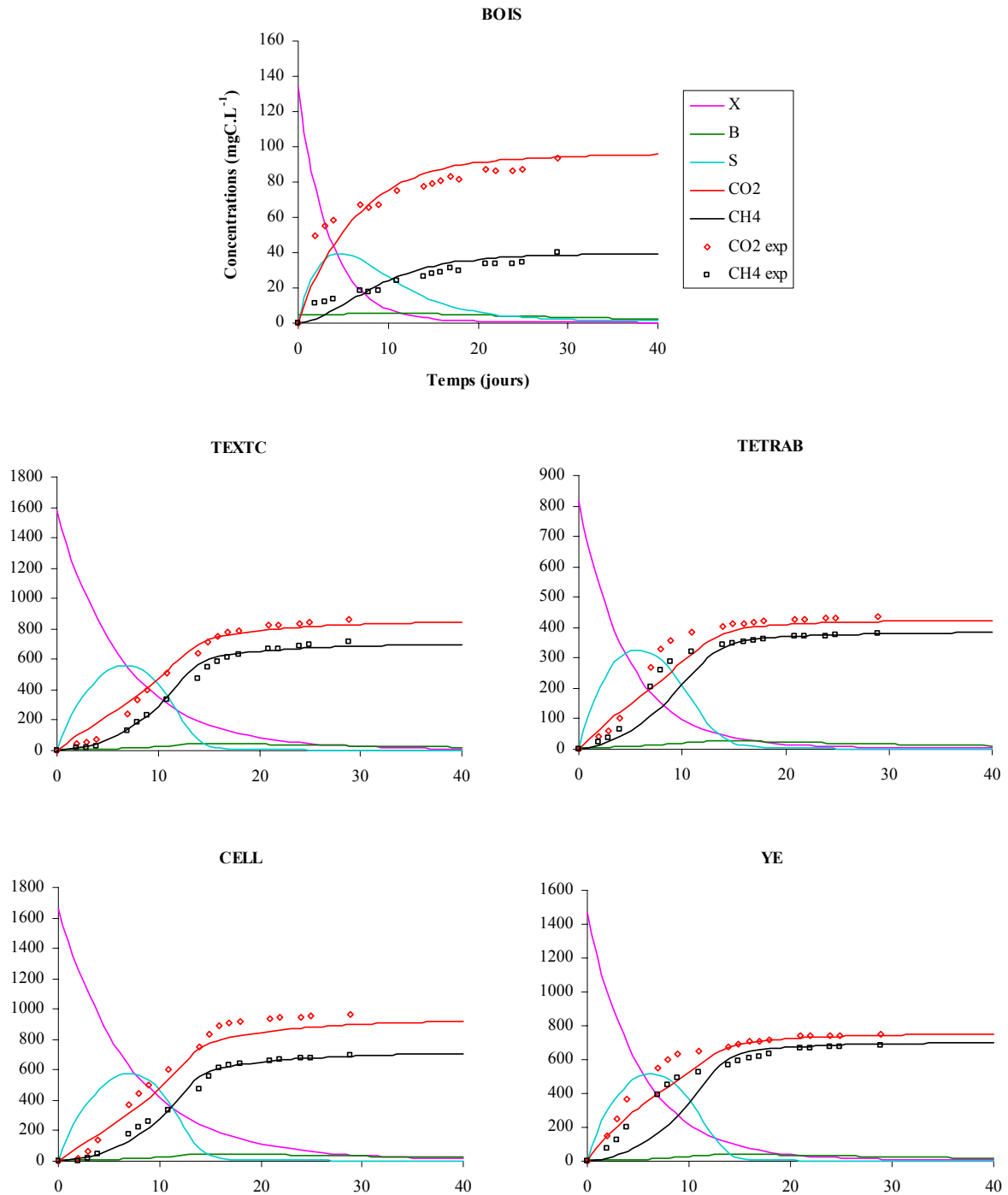


Figure 54 : Réponses obtenues par modélisation (lignes) vis-à-vis des productions de biogaz expérimentales (points) de la série d'incubation n°3 (les paramètres de la modélisation sont mentionnés Tableau 45)

Pour la quasi totalité des matériaux, la modélisation s'est avérée très satisfaisante. Les productions de biogaz obtenues lors des premières incubations ont donc été correctement représentées en identifiant une constante d'hydrolyse lors des secondes incubations et en ajoutant une composante bactérienne permettant d'intégrer une étape de méthanogenèse potentiellement limitante en fonction des conditions de concentration et notamment du ratio I/S.

Les différentes concentrations initiales en bactéries méthanogènes B_0 identifiées pour chaque série d'incubations et la teneur en MV de l'inoculum utilisé (cf. Tableau 34 en partie expérimentale) présentent d'ailleurs une relation linéaire significative (cf. Figure 55).

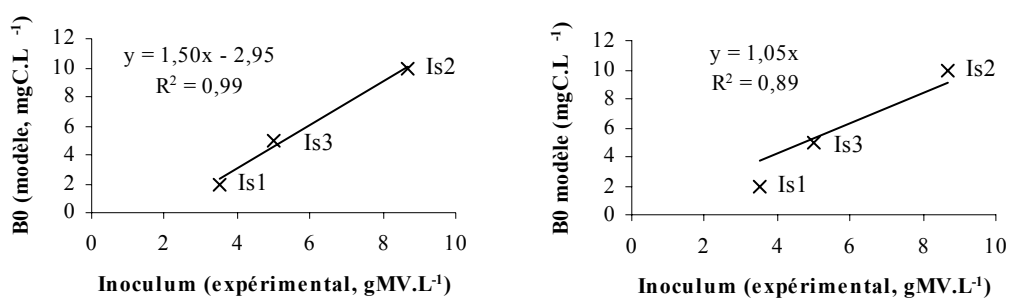


Figure 55 : Relations entre teneur en MV des inocula utilisés et la concentration initiale B_0 en bactéries méthanogènes déterminée par le modèle (à droite, le passage de la droite au point (0,0) est forcé)

Remarque : le contenu identifié en microorganismes méthanogène de l'inoculum est donc faible : environ $1 \text{ mgC}_{bact}/\text{gMV}_{inoc}$ soit environ $2 \text{ mgC}_{bact}/\text{gC}_{inoc}$. En supposant que la moitié de ce carbone n'est pas de la biomasse active, on obtient $4 \text{ mgC}_{bact}/\text{gC}_{bact}$ et les bactéries méthanogènes représenteraient 0,4 % de la biomasse active totale de l'inoculum.

Pour certains matériaux, les réponses expérimentales ont présenté soit une avance soit un retard vis-à-vis des productions modélisées (cf. graphiques précédents Figure 52, Figure 53 et Figure 54 et commentaires Tableau 45).

Les « avances » expérimentales vis-à-vis des réponses du modèle concernent quelques matériaux spécifiques, principalement DV, TETRAB et YE. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées quant à leur explication :

Pour les déchets verts, la vitesse d'hydrolyse a potentiellement été sous estimée lors des régressions exponentielles réalisées. La régression exponentielle présentait un écart avec la production expérimentale et elle a été « améliorée » en considérant le matériau composé de deux fractions, l'une rapidement dégradable, avec une constante d'hydrolyse de $0,648 \text{ j}^{-1}$, et l'autre lentement, à la vitesse de $0,048 \text{ j}^{-1}$ (cf. Figure 51).

Pour les extraits de levure (YE) et la fraction de DMA tetrabricks (TETRAB), les régressions exponentielles n'ont pas présenté d'écarts comme pour les déchets verts et une sous estimation de la constante d'hydrolyse est donc moins probable. La présence d'une population endogène a

éventuellement contribué de manière non négligeable à la concentration initiale en microorganismes méthanogènes notamment pour les extraits de levures qui, du fait de leur nature, sont susceptibles de renfermer des bactéries à l'état de dormance.

Pour le matériau TETRAB, la présence d'une flore endogène, bien que discutable, n'est pas invraisemblable puisqu'il s'agissait de matériaux usagés (briques de lait et de jus de fruits) avec des résidus présentant une évolution biologique lors de la récupération de la fraction. Cependant, le matériau est également susceptible de contenir certains éléments traces qui se sont avérés bénéfiques.

Les graphiques suivants (Figure 56) présentent à titre d'exemple les résultats de modélisation obtenus, en considérant deux fractions pour DV et en augmentant la concentration initiale en bactéries méthanogènes pour YE.

Pour le matériau DV, les paramètres obtenus par régression « multi-substrats » présentés Figure 51 ont été utilisés. Sur les 355 mL.(biogaz).gMV⁻¹ produits au total, 116 mL.gMV⁻¹ (33 %) ont été hydrolysés rapidement (0,648 j⁻¹) et le restant à la vitesse de 0,048 j⁻¹. Etant donné la cinétique très rapide identifiée par pour la fraction « rapidement hydrolysable », cette dernière a été considérée comme de la matière organique soluble (S) dans le modèle. Ainsi, Les 625 mgC.L⁻¹ utilisés précédemment comme condition initiale pour la MO complexe, hydrolysée selon une constante de 0,096 j⁻¹, ont été réduits à 432 mgC.L⁻¹ hydrolysés selon une constante de 0,048 j⁻¹. 193 mgC.L⁻¹ (33 %) ont été considérés comme de la MO soluble initiale (S(0)).

Pour les extraits de levures (YE), les concentrations initiales en microorganismes méthanogènes ont été augmentées de manière à réduire les écarts entre productions expérimentales et modélisations. Un B(0) de 13 mgC.L⁻¹ a été déterminé contre une valeur de 5 mgC.L⁻¹ pour les incubations de la série d'essais n°3.

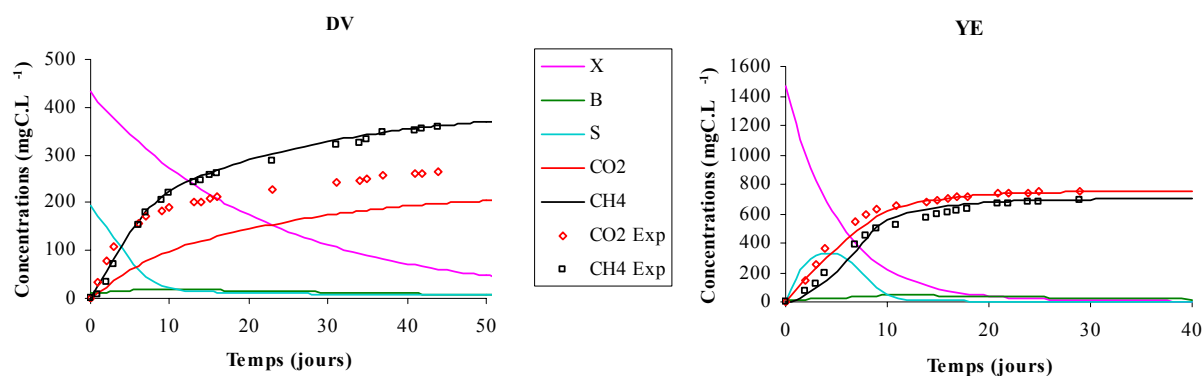


Figure 56 : Réponses du modèle (lignes) suite aux modifications réalisées pour réduire les écarts avec les productions expérimentales (points) des matériaux DV et YE

Ces modifications ont permis d'améliorer les réponses du modèle vis-à-vis des productions expérimentales de biogaz. Il est remarquable que ces points particuliers aient été soulevés suite à la démarche de modélisation qui, avant de constituer un outil de prédiction, s'avère donc être un outil fonctionnel d'analyse des résultats. Par ailleurs, les modifications réalisées pour représenter convenablement ces productions de biogaz illustrent les pistes d'améliorations potentielles de la caractérisation d'un matériau en vue de la prédiction de son comportement. L'analyse de la fraction

soluble dégradable et l'analyse de la population méthanogène endogène aux échantillons apparaissent comme des caractéristiques très importantes.

Remarque : pour les déchets verts (DV), un décalage entre productions de dioxyde de carbone expérimentale et modélisée est apparu. Celui-ci est dû à l'utilisation des mêmes coefficients stoechiométriques f_1 et f_2 que ceux précédemment identifiés et à l'introduction d'une fraction de MO soluble qui, n'étant plus hydrolysée, réduit la production globale de CO_2 . Ce point illustre certaines limites du modèle sur lesquelles nous reviendrons dans la partie suivante traitant des inhibitions.

Les retards expérimentaux observés ont essentiellement affecté les matériaux pour lesquels des vitesses spécifiques de production de méthane nettement inférieures à celles des autres matériaux avaient été obtenues. Cet aspect a été remarqué et discuté en partie expérimentale à partir des régressions de Gompertz réalisées (cf. § II.2.2.a(ii) Partie B). Comme d'ores et déjà souligné dans cette partie expérimentale, cet effet provient vraisemblablement d'une inhibition de la méthanogénèse due à des AGV accumulés de manière transitoire et concerne d'ailleurs les expériences avec les concentrations initiales en MO gazéifiables les plus élevées ($X_0 > 2000 \text{ mgC.L}^{-1}$, cf. Tableau 45). La partie suivante (§ II.1.3) a pour but d'intégrer ce phénomène au modèle.

II.1.3. Modèle biologique avec inhibition de la méthanogénèse

Afin de représenter, à l'aide d'un jeu de conditions initiales homogènes, l'ensemble des productions de biogaz obtenues en partie « incubations optimisées », il est apparu envisageable d'introduire un phénomène d'inhibition de la croissance des bactéries méthanogènes aux acides formés lors de l'étape d'hydrolyse / acidogénèse pour représenter les productions « retardées » obtenus sur les matériaux LAN, BRUT et DA.

La Figure 57 illustre les effets du coefficient d'inhibition sur la production de méthane pour différentes valeurs de K_I (autour de la valeur préliminaire choisie de 1400 mgC.L^{-1}) avec une valeur de 3 pour l'ordre de l'inhibition (n). Les paramètres et conditions initiales utilisées sont ceux du déchet LAN dont les valeurs ont été présentées partie précédente. La production expérimentale est indiquée également à titre comparatif ainsi que la réponse du modèle sans inhibition (désignée \emptyset).

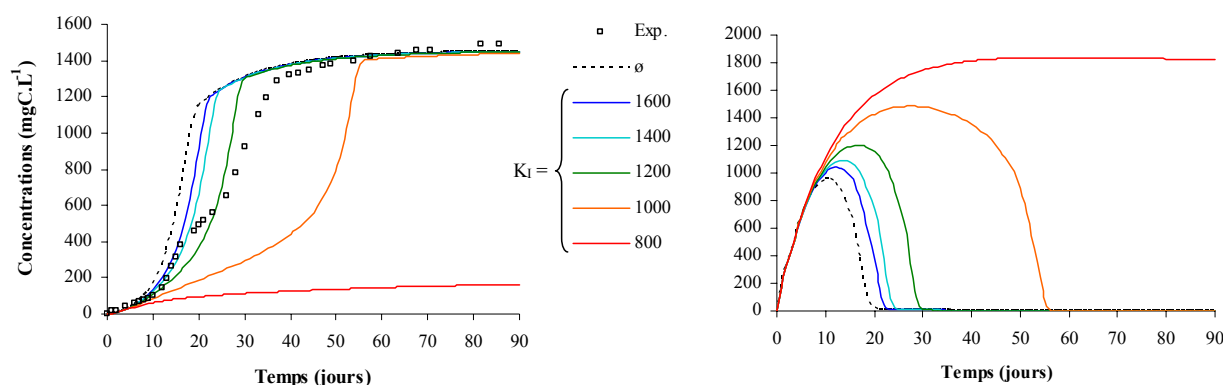


Figure 57 : Réponses du modèle, productions de méthane à gauche et de MO soluble à droite selon la valeur de la constante d'inhibition K_I (avec $n = 3$) ; la production expérimentale (Exp.) est indiquée à titre comparatif ainsi que la réponse du modèle sans inhibition (... \emptyset)

Les différentes valeurs de K_I ont un effet considérable sur la réponse du système dans la gamme testée. Plus la constante diminue, plus l'activité méthanogène est réduite et cet effet est d'autant plus rapide qu'en parallèle la MO soluble et donc « l'inhibiteur » s'accumule et atteint des maxima plus élevés. L'effet devient très important lorsque cette dernière atteint des concentrations supérieures à la valeur de K_I puis inhibe totalement l'activité bactérienne lorsque visiblement $S(t)$ dépasse la valeur de $2 \cdot K_I$. Seule une fraction de méthane est produite avant l'inhibition totale et la MO soluble persiste (l'effet semble irréversible, la résolution a été testée jusqu'à 900 jours).

Les valeurs du degré de l'inhibition « n » vont également avoir des effets notables. La Figure 58 présente la sensibilité du coefficient d'inhibition aux valeurs de ce paramètre avec une constante K_I de $1400 \text{ mgC(S).L}^{-1}$.

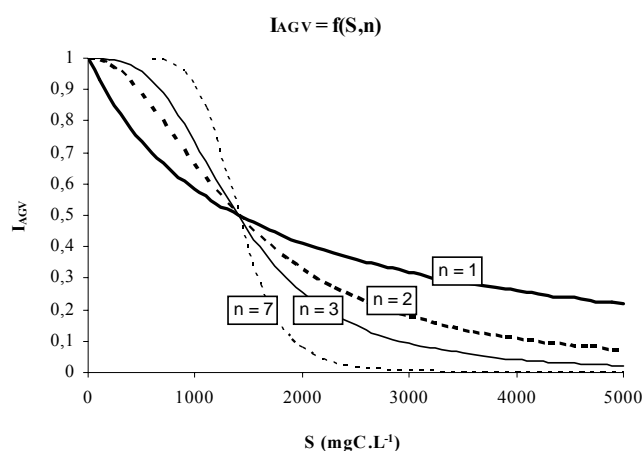


Figure 58 : Valeurs du coefficient d'inhibition de la méthanogenèse I_{AGV} en fonction de la concentration en substrat soluble S (AGV) pour différentes valeurs du degré de l'inhibition, n (avec $K_I = 1400 \text{ mgC.L}^{-1}$)

Le degré de l'inhibition permet ainsi d'augmenter la force de l'inhibition et plus précisément de réduire l'intervalle de concentration où une inhibition prononcée est observée. Sa variation peut donc avoir des effets contradictoires : si la concentration maximale atteinte en inhibiteur se trouve légèrement inférieure à la valeur de K_I , l'augmentation de n diminue l'inhibition et, dans le cas contraire, l'augmentation de l'ordre va prononcer l'inhibition.

L'identification graphique des paramètres du coefficient d'inhibition n'a pas été évidente. La valeur de K_I a dû en effet être abaissée à 1100 voire 1000 mgC.L^{-1} pour avoir une inhibition « satisfaisante » sur les trois matériaux. Cependant, à cette valeur, l'inhibition impacte également certaines productions de méthane des autres incubations de matériaux qui n'ont pas été, *a priori*, inhibées. Afin d'étudier la possibilité de représenter toutes les incubations en considérant l'inhibition avec une constante identique pour l'ensemble des matériaux, l'ordre « n » de l'inhibition a été augmenté. Cela a permis de ne pas impacter les productions des autres matériaux pour lesquels des réponses satisfaisantes avaient été obtenues à l'aide du modèle sans inhibition. La réponse du modèle pour l'incubation du déchet LAN avec $K_I = 1100 \text{ mgC.L}^{-1}$ et $n = 5$ est présentée Figure 59.

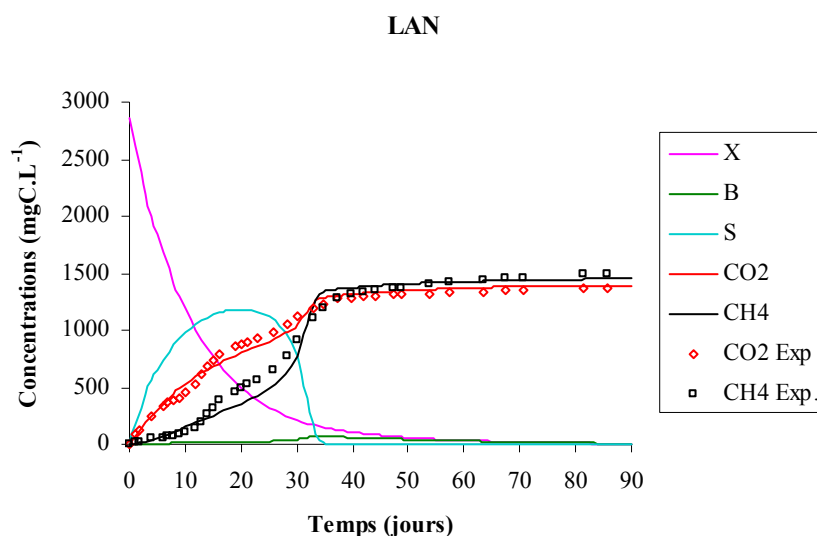


Figure 59 : Réponses obtenues par modélisation avec inhibition de la méthanogenèse (lignes) vis-à-vis des productions de biogaz expérimentales (points) du déchet LAN (les paramètres de la modélisation sont mentionnés Tableau 45 et l'inhibition est simulée avec $K_I = 1100 \text{ mgC.L}^{-1}$ et $n = 5$)

Toutefois, avec ces paramètres du coefficient d'inhibition ($K_I = 1100 \text{ mgC.L}^{-1}$ et $n = 5$), les réponses du modèle obtenues pour les incubations des matériaux BRUT et DA présentent toujours une légère avance vis-à-vis des productions expérimentales. Les productions modélisées ne sont pas assez impactées car les concentrations en inhibiteur (en MO soluble) maximales atteintes ne sont pas assez importantes.

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées quant à l'explication de ce phénomène :

1. la vitesse d'hydrolyse de ces matériaux a été sous estimée car une légère inhibition a persisté lors de la seconde incubation, par ajout ;
2. la composition des AGV produits a été différentes selon les matériaux (l'acide propionique, par exemple, présente un seuil de toxicité plus faible que les autres) ;
3. le pH, plutôt que la concentration en acides, a joué un rôle prépondérant durant les premiers jours de certaines incubations (avant de revenir à des valeurs neutres à légèrement basique) ;
4. la fraction de carbone (total gazéifiable) hydrolysée en AGV (coefficient f_1) a été sous-estimée du fait d'une production abiotique de CO₂ (par acidification).

Chacune de ces hypothèses peut, en quelque sorte, être « validée » par le modèle : l'augmentation des constantes d'hydrolyse (1) tout comme la diminution de la constante d'inhibition (2) permettent d'obtenir des inhibitions satisfaisantes pour les matériaux BRUT et DA individuellement. Concernant les hypothèses 3 et 4, il est également possible d'obtenir une modélisation satisfaisante pour ces matériaux en modifiant les coefficients stoechiométriques f_1 et f_2 ($f_1 \approx 0,9$ et $f_2 \approx 0,5$). La production de CO_2 est alors sous estimée par le modèle mais l'excès expérimentalement obtenu peut être affecté à l'acidification temporaire du milieu (f_1 reste alors cohérent avec une étape d'hydrolyse et f_2 est plus faible car l'inhibition des bactéries hydrogénophiles a été plus importante par exemple).

Ces points illustrent donc nettement les limites du modèle proposé. Des mesures complémentaires, telles que les concentrations en AGV ou l'évolution du pH au cours de la dégradation, seraient nécessaires pour une description plus précise des productions de méthane observées.

Cependant, le modèle confirme l'occurrence d'inhibitions pour certaines des incubations réalisées avec des matériaux fortement biodégradables à des concentrations élevées (10 gMV.L^{-1}) et paraît en mesure de représenter le phénomène d'inhibition observé moyennant une description plus détaillée.

Afin d'illustrer cette dernière remarque, il est notable que plusieurs points remarquables en partie expérimentale sont confirmés par la modélisation :

- les inhibitions irréversibles obtenues à l'issue des incubations de cellulose à 10 gMV.L^{-1} lors des séries 1 et 2 sont « représentables » avec les paramètres d'inhibition identifiés ci-dessus, les concentrations initiales en micro-organismes (B_0) identifiées pour chaque série et la constante d'hydrolyse identifiée sur l'ajout de cellulose « non inhibé » en série 3. Les quantités de MO solubles accumulées en solution données par le modèle sont cohérentes avec celles obtenues expérimentalement et une légère production de méthane est également prédite ;
- la relation observée expérimentalement (Figure 36) entre vitesses maximales de production de méthane (R_m) et potentiels ultimes atteints (Pot CH_4), exprimés en $\text{mgC.L}^{-1}.\text{j}^{-1}$ et en mgC.L^{-1} respectivement, est également bien représentée. A l'aide du modèle sans inhibition, la relation est totalement linéaire : la vitesse maximale est proportionnelle à la concentrations initiales en MO gazéifiable (aux potentiels ultimes) pour une concentration initiale donnée en bactéries méthanogènes (la vitesse spécifique de production de méthane est constante). Avec intégration de l'inhibition de la méthanogenèse, la relation n'est plus linéaire à partir d'une certaine concentration en MO initiale et la relation observée entre R_m et Pot CH_4 présente une forte similitude avec celle observée expérimentalement. La Figure 60 illustre la relation obtenue entre les deux paramètres par simulation et régressions de Gompertz sur les productions cumulées modélisées.

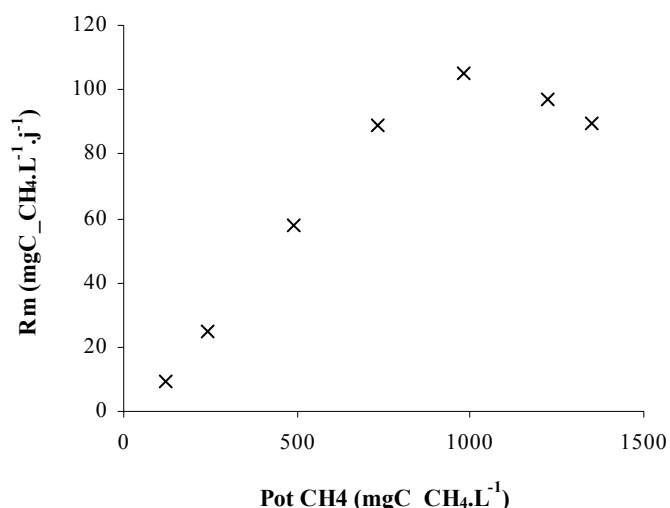


Figure 60 : Relation entre vitesse maximale de production du méthane (R_m) et potentiels méthanogènes ultimes ($Pot\ CH_4$) obtenue par régressions de Gompertz sur les réponses du modèle pour différentes concentrations initiales en MO complexe gazéifiable

- enfin, concernant la relation observée entre temps de latence et vitesses de production maximales du méthane lors des incubations de mise au point du protocole optimisé (*cf.* Figure 28, Partie B) : à l'aide du modèle biologique sans inhibition, les temps de latence sont principalement dépendant de la quantité initiale de bactéries méthanogènes et la vitesse dépendante de la charge organique. La dégradation d'une quantité de matière avec différentes concentrations initiales en micro-organismes (cas des incubations de mise au point) présente donc des temps de latence différents mais une vitesse similaire. Avec inhibition de la méthanogenèse, les vitesses sont influencées à partir d'une certaine concentration et, selon le ratio I/S (B_0/X_0), il est possible d'obtenir la relation observée sur une gamme de B_0 . Cependant, ces expérimentations n'ont pas été analysées suffisamment pour détailler cet aspect.

La partie suivante présente les résultats du modèle avec intégration de l'influence de la taille des particules.

II.2. Influence de la taille des particules

La bagasse de canne à sucre n'ayant pas présenté de différences significatives pour les différentes granulométries testées, les résultats obtenus sur ce matériau n'ont pas été exploités à l'aide du modèle (cf. § II.2.3.a, Partie B). Seuls les résultats obtenus sur les différents papiers (PB, PC et PJ) et le bois de tilleul (TIL) ont donc été analysés.

Dans un premier temps, les constantes d'hydrolyse relative à la surface ont été identifiées pour chaque matériau à partir des résultats des incubations à 1 mm, en supposant que le matériau se composait effectivement de particules sphériques de 1 mm.

II.2.1. Identification des constantes d'hydrolyse

Le Tableau 46 récapitule les valeurs des différents paramètres utilisés pour l'identification des constantes d'hydrolyse k_{SBK} de chaque matériau ainsi que les valeurs identifiées de k_{SBK} , f_1 , f_2 et concentrations initiales en bactéries méthanogènes (B_0).

Tableau 46 : Valeurs des paramètres utilisés et identifiés pour la détermination de la constante d'hydrolyse k_{SBK} des différents matériaux à partir des incubations à 1 mm et du modèle dédié

Matériau	Paramètres utilisés					Paramètres identifiés			
	$M_{\text{volumique}}$ (g.cm ⁻³)	V (litre)	C_{deg} (mgC.gMS ⁻¹)	X_0 (mgC.L ⁻¹)	R_0 (cm)	f_1 /	f_2 /	B_0 (mgC.L ⁻¹)	k_{SBK} (g.cm ⁻² .j ⁻¹)
PC	0,43	1,1	255,9	1327	0,05	0,6	0,81	15	0,00047
PB	0,48	1,1	310,9	1640	0,05	0,7	0,68	8	0,00055
PJ	0,6	1,1	159,6	834	0,05	0,7	0,7	8	0,00083
TIL	0,8	0,122	165,3	1521	0,05	0,7	0,83	0,01	0,000145

La Figure 61 illustre les réponses du modèle vis-à-vis des réponses obtenues expérimentalement pour chaque matériau incubé, broyé à 1 mm.

L'inhibition intégrée au modèle n'est pas intervenue dans les simulations, étant données notamment les concentrations en matière gazéifiable initiale, inférieures à 2000 mgC.L⁻¹. Dans ces conditions, les concentrations initiales en bactéries méthanogènes ont un impact principalement sur les temps de latence de la production de méthane et cela a facilité leur identification (il existe cependant une concentration en deçà de laquelle, du fait des temps de latence, la MO soluble s'accumule et peut devenir inhibitrice, selon la vitesse de l'étape d'hydrolyse notamment...). Les constantes d'hydrolyse ont alors été identifiées finement à l'aide des productions obtenues après les phases de latence initiales.

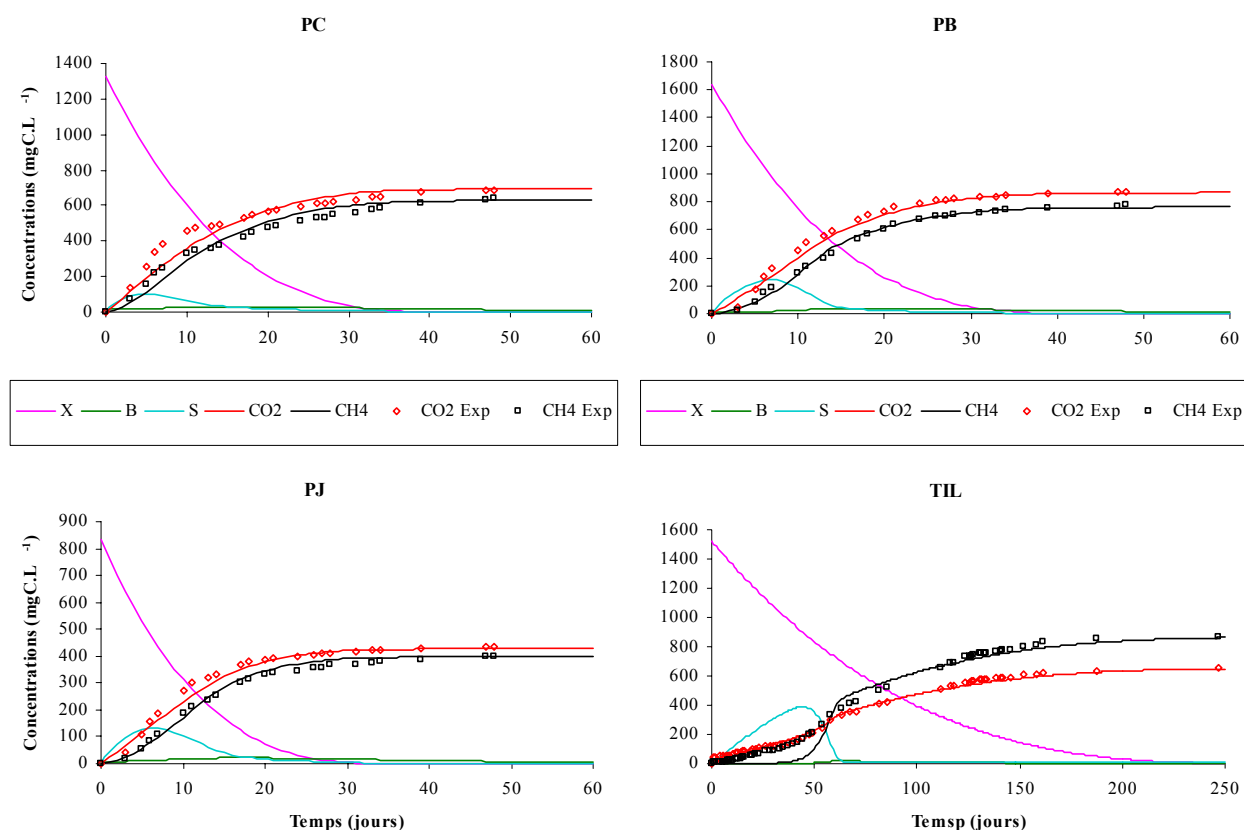


Figure 61 : Réponses du modèle après identification des paramètres vis-à-vis des productions expérimentales obtenues sur les incubations des différents papiers (PC, PB et PJ) et du bois de tilleul (TIL) broyés à 1 mm

Exprimées en $\text{g.cm}^{-2}.\text{j}^{-1}$, les constantes d'hydrolyse s'avèrent relativement faibles (cf. Tableau 46). Sanders *et al.* (2000) rapportent une constante d'hydrolyse (k_{SBK}) de $0,4 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ pour des particules d'amidon (identifiée avec une représentation mathématique similaire). Dans les mêmes unités, les constantes déterminées ici sur les matériaux PC, PB, PJ et TIL sont de 0,20 ; 0,23 ; 0,34 et 0,06 $\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ respectivement. Ces valeurs paraissent donc *a priori* cohérentes car l'amidon s'hydrolyse plus rapidement que ces matériaux cellulosiques.

La sensibilité du modèle a été principalement évaluée vis-à-vis des valeurs du paramètre « taille des particules ». La figure suivante illustre les réponses de plusieurs variables du modèle ($R(t)$, $S(t)$ et $\text{CH}_4(t)$) pour quatre rayons initiaux de particules (0,5 ; 1 ; 2 et 3 mm). Les valeurs utilisées pour les paramètres et les conditions initiales (autres que le rayon initial des particules) sont celles du matériau PJ, présentées Tableau 46.

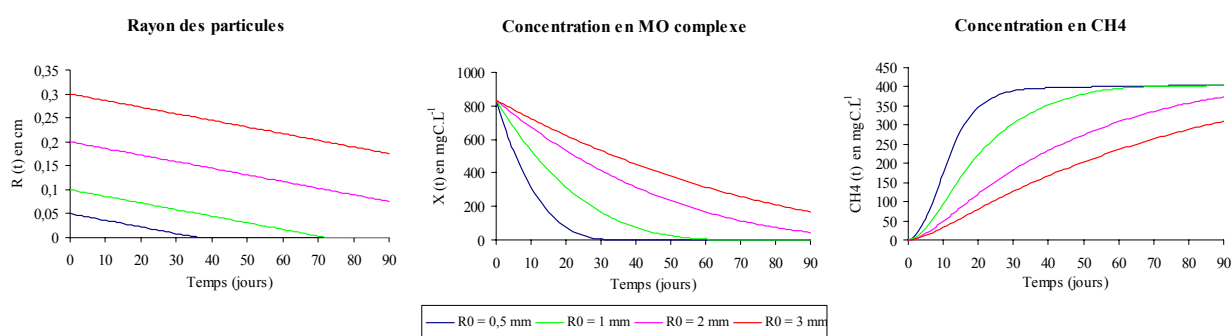


Figure 62 : Sensibilité du modèle aux valeurs de tailles des particules dégradées (les autres paramètres du modèle sont ceux du matériau PJ, mentionnés Tableau 46).

Le modèle s'avère donc très sensible à la taille initiale des particules. Alors que la MO complexe est totalement dégradée au bout de trente jours avec des particules de 0,5 mm de rayon, la dégradation n'est pas terminée au bout de 90 jours pour des particules de 2 ou 3 mm. Dans les conditions simulées ici, la biomasse méthanogène n'est pas limitante et la production de CH₄ est quasi-directement proportionnelle à la quantité de MO complexe hydrolysée. Les écarts entre réponses du modèle et productions expérimentales de biogaz obtenues avec des particules de granulométrie supérieure ont été réduits graphiquement en modifiant le rayon initial des particules, et uniquement ce paramètre. Etant donnée la sensibilité du modèle au rayon de particules, il est clair que les expérimentations réalisées avec des granulométrie de 10 et 4 mm n'ont pu être interprétées avec le modèle en considérant des rayons initiaux de particules de 5 et 2 mm respectivement. L'impact modélisé s'avère en effet trop important.

La Figure 63 présente, pour chaque matériau, les productions de biogaz expérimentales et les réponses du modèle ainsi que le rayon initial considéré afin de minimiser les écarts. Les productions des papiers, broyés à 10 mm, ont donc été correctement représentées en considérant des rayons de particules très faiblement supérieurs à 0,5 mm : de 0,7 mm pour les papiers journaux (PJ10) et de bureau (PB10) et de 0,6 mm pour les papiers carton (PC10). Ces matériaux n'étaient bien sûr pas des particules sphériques de diamètre de 10 mm mais des papiers dilacérés à l'aide d'une grille de 10 mm. Ils présentent une face fine (< 1 mm) et ne peuvent pas en toute rigueur être assimilés à une sphère de rayon précis. Un facteur de forme des particules pourrait donc être intégré pour améliorer le modèle. La réponse obtenue pour le bois de tilleul s'est avérée plus satisfaisante puisque le matériau broyé à 4 mm a du être considéré comme des particules sphériques de 1,5 mm de rayon.

Le modèle a permis de représenter convenablement l'effet observé de l'augmentation de la taille des particules incubées. La représentation de ce facteur d'influence, son intégration à un modèle, n'est pas la véritable problématique qui réside d'avantage dans la connaissance de la surface effectivement disponible. Les travaux de Sanders *et al.* (2000) réalisés à l'aide de particules d'amidon, de rayon connu avec précision, confirment également le comportement adéquate du modèle et l'importance de la surface hydrolysable de substrat. Différentes méthodes analytiques de détermination de la surface spécifique d'un matériau existent (détermination de la quantité d'une substance spécifique adsorbée sur la surface du matériau, analyse d'image microscopique du matériau à l'aide de logiciels dédiés par exemple). Sur les matériaux simples étudiés ici, de telles caractérisations auraient pu être réalisées, mais elles paraissent délicates sur un DMA réel, complexe et hétérogène.

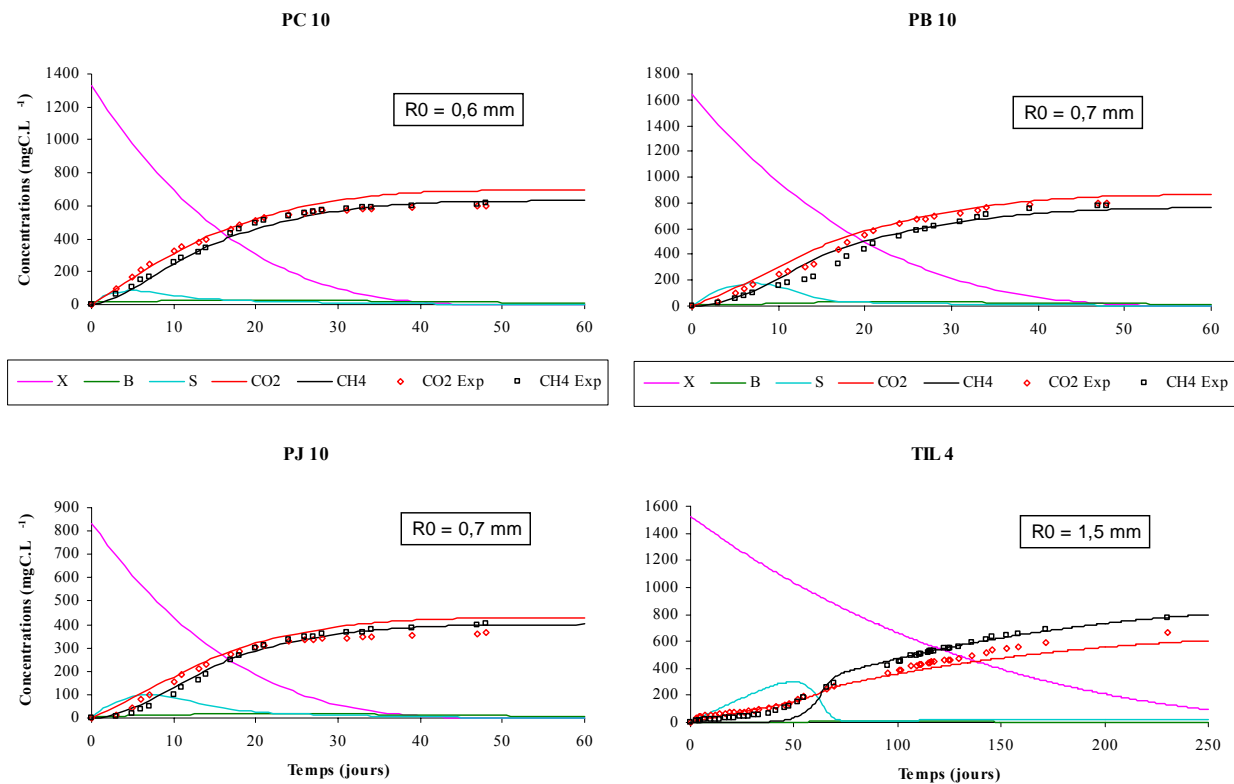


Figure 63 : Productions expérimentales de biogaz et réponses du modèle pour les incubations des différents papiers (PC, PB et PJ) et du bois de tilleul (TIL) broyés à 10 et 4 mm respectivement (en encadrés figurent les rayons initiaux identifiés)

Pour conclure, malgré cette problématique liée à la surface, les constantes déterminées sur les matériaux broyés à 1 mm semblent toutefois pouvoir être utiles pour la prédiction de cinétiques d'hydrolyse sur des matériaux similaires mais de granulométries supérieures. Ces constantes pourraient également être calculées pour les autres fractions de DMA analysées, à partir des incubations où l'hydrolyse était vraisemblablement limitante comme les ajouts. L'utilisation de données généralistes concernant la distribution granulométrique des constituants de DMA pourrait permettre l'utilisation de ces cinétiques à des fins diverses.

II.3. Influence de la teneur en eau

Les résultats obtenus lors de l'étude de l'influence de la teneur en eau (*cf.* § II.2.3.c Partie B) ont été utilisés afin de calibrer un modèle similaire à celui présenté par Pommier *et al.* (2007). Dans un premier temps, certains des paramètres et conditions initiales du modèle ont été identifiés à l'aide des expérimentations où la teneur en eau ne constituait pas un facteur limitant. L'influence de la teneur en eau a ensuite été évaluée à l'aide de l'incubation réalisée à une teneur en eau réduite où des impacts cinétiques et stoechiométriques ont été observés. Cet aspect est présenté dans une seconde partie. Enfin, dans une dernière partie, l'intégration des impacts liés à la teneur en eau dans le modèle construit précédemment est discutée ainsi que les limites de l'approche considérée.

II.3.1. Identifications préliminaires

La production moyenne de méthane obtenue pour des teneurs en eau non limitantes (en l'occurrence $w = 3$ et $5 \text{ gH}_2\text{O.gMS}_i^{-1}$) a été utilisée pour identifier le taux de croissance (μ_{\max}) et la concentration initiale en bactéries méthanogènes (B_0). La valeur de la capacité de rétention en eau (utilisée dans le modèle, w_{RET}) a été fixée à 133 % dans un premier temps, étant celle mesurée expérimentalement (pour toute valeur inférieure ou égale à 300 %, la teneur en eau n'a pas d'influence et les autres paramètres peuvent être identifiés indifféremment de la valeur choisie).

La Figure 64 présente la réponse du modèle (pour les trois variables X, B et CH₄) obtenue à l'aide des paramètres et conditions initiales mentionnés Tableau 47.

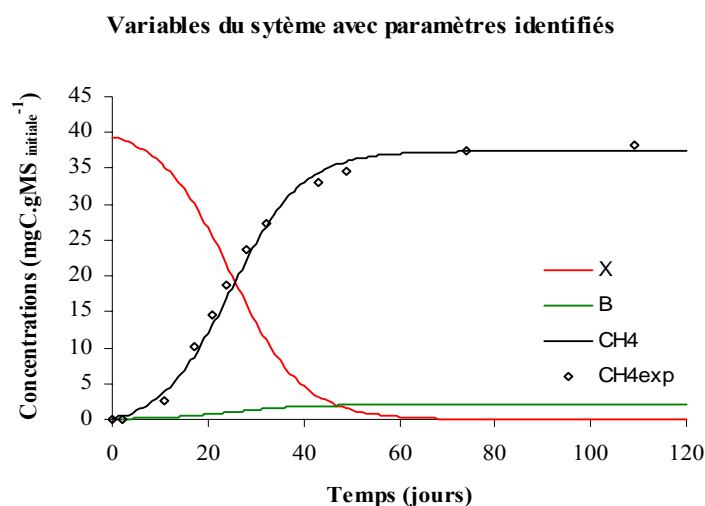


Figure 64 : Réponse du modèle vis-à-vis de la production expérimentale de méthane pour l'incubation du matériau MAT à une teneur en eau de $5 \text{ gH}_2\text{O.gMS}_i^{-1}$ à l'aide des paramètres et conditions initiales mentionnées Tableau 47

Tableau 47 : Valeurs des paramètres utilisés et identifiés (taux de croissance et concentration initiale des bactéries méthanogènes) sur la production de méthane du déchet MAT incubé à 500 % H₂O.

Paramètres fixés					Paramètres identifiés	
Y	X ₀ ¹	w ²	W _{RET}	W _{MIN} ³	μ _{max}	B ₀
(mgC.mgC ⁻¹)	(mgC.gMS _i ⁻¹)	(gH ₂ O.gMS _i ⁻¹)	(gH ₂ O.gMS _i ⁻¹)	(gH ₂ O.gMS _i ⁻¹)	(j ⁻¹)	(mgC.gMS _i ⁻¹)
0,05	37,39	5 ou 3	1,33	0,53	0,13	0,07

1 : déterminé à partir des productions moyennes de méthane ultime obtenues sur les essais avec 300 et 500 % d'H₂O (gH₂O.gMS_i⁻¹.100)

2 : W = valeur expérimentale de teneur en eau testée ; W_{RET} = CRE expérimentale du matériau

3 : Valeur de teneur en eau minimale déterminée par Pommier *et al.* (2006)

Les valeurs du taux de croissance et de la concentration initiale en bactéries méthanogènes ont été identifiées aisément, celles-ci influençant principalement la vitesse et le temps de latence de la production de méthane respectivement. La Figure 65 illustre la sensibilité du modèle aux valeurs de μ_{max} et B₀ autour des valeurs identifiées à partir de la production expérimentale obtenue.

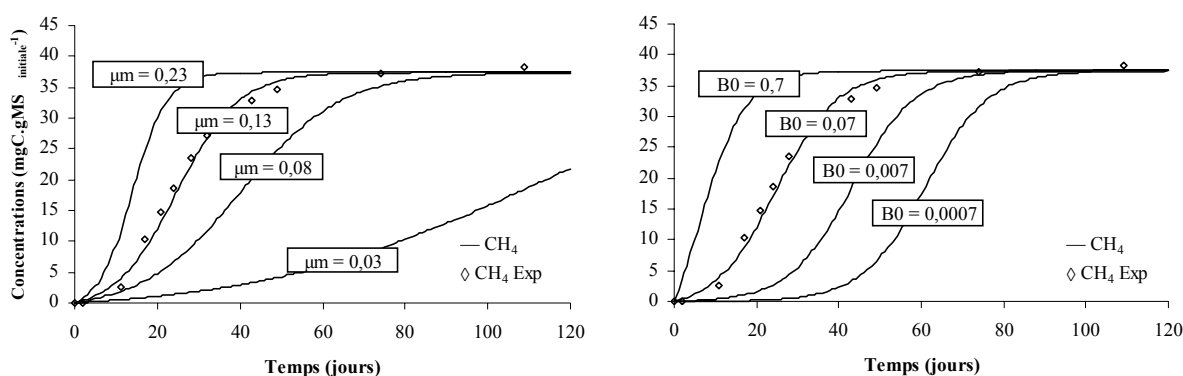


Figure 65 : Sensibilité du modèle aux valeurs du taux de croissance et de la concentration initiale des bactéries méthanogènes à l'aide des conditions initiales mentionnées Tableau 47

Les paramètres (et conditions initiales) biologiques identifiées par Pommier *et al.* (2006) sont les suivants : $Y = 0,05 \text{ gDCO}_{\text{biomasse}} \cdot \text{gDCO}_{\text{substrat}}^{-1}$; $\mu_{\text{max}} = 0,088 \text{ j}^{-1}$; $B_0 = 0,0004 \text{ gDCO}_{\text{biomasse}} \cdot \text{gMS}_{\text{initiale}}^{-1}$.

Le taux d'utilisation du substrat est donc similaire à celui utilisé jusqu'à présent car on peut considérer $\text{gDCO}_{\text{biomasse}} \cdot \text{gDCO}_{\text{substrat}}^{-1} \approx \text{gC}_{\text{biomasse}} \cdot \text{gC}_{\text{substrat}}^{-1}$. Le taux de croissance des bactéries méthanogènes correspond aux valeurs basses de la littérature (*cf.* Tableau 41) et est beaucoup plus faible que celui utilisé jusqu'ici de $0,4 \text{ j}^{-1}$. La concentration initiale en bactéries exprimée en $\text{mgC} \cdot \text{gMS}_{\text{initiale}}^{-1}$ est de $B_0 = 0,00015 \text{ mgC}_{\text{biomasse}} \cdot \text{gMS}_i^{-1}$ (la biomasse peut être caractérisée par $0,376 \text{ gC} \cdot \text{gDCO}^{-1}$, Batstone *et al.* 2002)).

Ces taux de croissance et concentration en bactéries initiales se sont avérés beaucoup trop faibles pour nos essais car la production de méthane a été beaucoup plus rapide que lors des travaux réalisés par Pommier *et al.* (2007).

II.3.2. Influence de la teneur en eau

Avec une valeur de capacité de rétention en eau de 133 % (w_R du modèle de 1,33), l'impact obtenu par modélisation pour la dégradation du matériau à une teneur initiale de 130 % n'est pas assez important. La valeur à considérer dans le modèle a donc été identifiée. La Figure 66 illustre les productions cumulées expérimentales obtenues aux trois teneurs en eau testée ainsi que les réponses du modèle, en considérant comme teneur en eau optimale une capacité de rétention de 140 %.

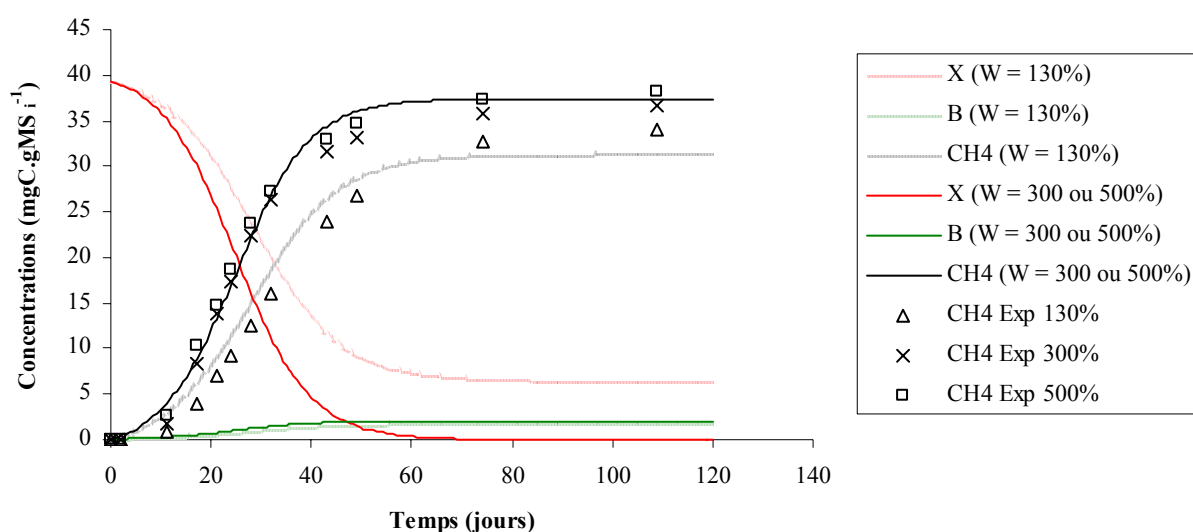


Figure 66 : Réponses du modèle vis-à-vis des productions cumulées expérimentales de méthane pour les trois expérimentations réalisées aux trois teneurs en eau (130, 300 et 500 %) en considérant une teneur en eau optimale de 140 % et minimale de 53 %

Ainsi, à l'aide des paramètres $w_R = 140\%$ et $w_{\min} = 53\%$, les productions expérimentales de méthane obtenues pour les trois teneurs en eau testées ont été simulées de manière satisfaisante. La valeur identifiée de w_R est très proche de la valeur de la capacité de rétention en eau mesurée expérimentalement, compte tenu de la variabilité de la mesure notamment (réalisée en triplicats, moyenne de $1,33 \pm 0,11$ gH₂O.gMS_i⁻¹).

Avant de conclure cette partie modélisation, soulignons que l'intégration de l'influence de la teneur en eau au modèle précédemment construit a été évaluée de différentes manières. La modification la plus simple envisagée, et également la plus réaliste, a été de modifier la quantité de matière gazéifiable initiale disponible pour l'hydrolyse d'une manière similaire à celle utilisée dans la formulation ci-dessus et à l'aide d'un coefficient dépendant de la teneur en eau. Ainsi, si la teneur en eau est inférieure à la teneur optimale, seule une partie de la matière est hydrolysée, puis convertie en méthane. De plus, comme nous l'avons vu précédemment, le modèle biologique rend compte de la diminution de la vitesse apparente de production de méthane avec la diminution des quantités de matières dégradables initiales et il n'est donc pas forcément nécessaire d'ajouter un impact cinétique

de la teneur en eau sur le taux de croissance des bactéries méthanogènes. Si une quantité plus faible de matériau est hydrolysée, la vitesse de production de méthane (exprimée en $\text{mL.gMS}^{-1}.\text{j}^{-1}$ par exemple) est plus faible également.

Différentes formulations sont possibles mais nous ne les détaillerons pas car la principale difficulté s'avère liée à la concentration initiale en matière dégradable et à ses unités. En utilisant les mêmes unités que précédemment, à savoir, des mgC.L^{-1} et non des mgC.gMS^{-1} comme cela est le cas dans le modèle ci-dessus, les concentrations initiales en carbone dégradable s'avèrent très élevées et l'intégration est impossible à l'aide des paramètres identifiés étant donnée l'inhibition aux acides.

Cet aspect illustre la difficulté liée à une description générale des phénomènes observés et souligne l'impossibilité de transposer à un milieu solide, le modèle développé en milieu liquide.

III. Conclusions

La première approche de modélisation de la production de biogaz lors de tests de biodégradation anaérobie a consisté à identifier une constante d'hydrolyse pour chaque matériau, à partir des productions de biogaz obtenues dans des conditions optimales, par ajouts. La dégradation a alors été simplement décrite comme une réaction chimique de premier ordre par rapport au substrat de la dégradation.

La description du processus a ensuite été détaillée en ajoutant, consécutivement à l'hydrolyse, une étape biologique de méthanogenèse à partir de concepts et de paramètres en majeure partie tirés de la littérature. Les concentrations initiales en bactéries méthanogènes ont été identifiées pour chaque série d'incubations réalisée. Confrontée aux résultats obtenus lors des premières incubations, cette description s'est avérée très satisfaisante pour la quasi-totalité des matériaux, comme en ont témoigné les faits suivants :

- les productions de CO_2 et de CH_4 obtenues lors des premières incubations ont été correctement représentées, y compris les décalages observés entre les deux gaz ;
- les concentrations initiales en bactéries méthanogènes identifiées pour chaque série d'incubations et la teneur en MV de l'inoculum utilisé lors de chaque série sont liés par une relation linéaire significative, même si elle n'est basée que sur trois couples de valeurs ;
- les productions obtenues par ajout des matériaux ont été modélisées de manière satisfaisante à l'aide du modèle biologique en utilisant les valeurs de concentrations finales en bactéries méthanogènes obtenues par modélisation des premières incubations en tant que concentration initiale des ajouts.

Toutefois, pour certains matériaux, les résultats expérimentaux ont présenté soit une avance soit un retard vis-à-vis des réponses du modèle. Les avances ont concerné quelques matériaux spécifiques, les déchets verts, les tetra-bricks et les extraits de levures, et peuvent s'expliquer soit par une sous-estimation de la vitesse d'hydrolyse (lors des régressions exponentielles) soit par la présence d'une population endogène aux échantillons. Le modèle permet d'ailleurs de « valider » ces deux hypothèses. Les retards ont essentiellement affecté les matériaux les plus réactifs et testés aux plus fortes concentrations et cet aspect a été intégré au modèle en ajoutant un phénomène d'inhibition de la méthanogenèse due à la concentration en AGV.

L'identification d'un jeu de valeurs uniques du coefficient d'inhibition, permettant une représentation de l'ensemble des incubations (expériences non inhibées comprises) n'a été possible qu'en modifiant les paramètres de l'inhibition initialement déterminés. Malgré cet ajustement, les trois incubations ayant présenté des retards n'ont pu cependant être représentées convenablement par le même jeu de paramètres. Plusieurs hypothèses ont été avancées : vitesses d'hydrolyse sous-estimées du fait d'inhibitions persistantes lors des ajouts, AGV produits de nature différentes et donc de toxicités différentes, influence du pH plutôt que des concentrations en AGV, coefficients f_1 sous-estimés du fait d'une production abiotique de CO_2 , par acidification. Toutes peuvent être prises en compte par le

modèle et permettre une représentation satisfaisante. Le modèle s'avère donc très sensible aux valeurs de la constante d'hydrolyse, de la constante d'inhibition et des coefficients stoechiométriques (f_1 et f_2). Malgré ces limites, le modèle avec inhibition a toutefois permis de représenter certains phénomènes observés expérimentalement :

- les inhibitions irréversibles et les accumulations d'acides obtenues à l'issue des incubations de cellulose à 10 gMV.L^{-1} ;
- la relation observée entre vitesses maximales de production de méthane (R_m) et potentiels ultimes atteints (Pot CH_4) ;
- la relation observée entre temps de latence et vitesses de production maximales du méthane lors des incubations de mise au point du protocole optimisé.

La démarche de complexification successive du modèle a été poursuivie en intégrant un impact cinétique lié à la taille des particules hydrolysées. Confronté aux résultats obtenus sur les matériaux incubés à différentes granulométries, le modèle a permis de représenter convenablement la diminution des cinétiques de dégradation liée à l'augmentation de la taille des particules incubées. Aussi, l'intégration de ce facteur d'influence à un modèle ne constitue pas une problématique majeure. La principale problématique réside davantage dans la connaissance de la surface effectivement disponible pour les micro-organismes. Toutefois, les méthodes analytiques de détermination de la surface spécifique d'un matériau paraissent délicates à mettre en œuvre sur un DMA réel, complexe et hétérogène.

Grâce à ce type de modèle, les constantes d'hydrolyse relatives à la surface (k_{SBK}) des fractions de DMA analysées (broyées à 1 mm) pourraient également être identifiées. Utilisées conjointement à des données généralistes de distribution granulométrique des constituants majeures de DMA, cette approche pourrait permettre une représentation plus mécaniste de la phase d'hydrolyse. Elle pourrait par ailleurs justifier, en partie, l'utilisation dans la littérature de valeurs très faibles pour la constante d'hydrolyse de premier ordre en conditions d'enfouissement. Enfin, pour mieux apprécier la gamme de validité de la simulation, une approche de type stochastique pourrait permettre d'intégrer une incertitude relative à la surface effectivement disponible en fonction des tailles ou de la nature des matériaux.

La démarche de complexification successive du modèle a trouvé ses limites avec les expériences réalisées aux différents teneurs en eau. Les teneurs en eau très faibles de ces expériences impliquent en effet des concentrations initiales en matière dégradable très importantes, exprimées en mgC.L^{-1} , et, par voie de conséquence, une prédiction systématique d'inhibition par le modèle. Il s'est donc avéré impossible de transposer à un milieu solide, le modèle (et ses paramètres) développé en milieu liquide. Cependant, le modèle spécifique mis en œuvre pour l'influence de la teneur en eau a démontré des capacités certaines et ces aspects nécessiteraient un approfondissement, tant au niveau expérimental en évaluant l'influence d'un plus grand nombre de teneurs en eau sur différents matériaux, qu'au niveau de la description mathématique des phénomènes.

La démarche de complexifications successives du modèle a permis une analyse détaillée d'un certain nombre de résultats expérimentaux. Bien loin d'un outil de prédiction, le modèle a surtout constitué un outil d'analyse des résultats permettant de confronter les données expérimentales à un schéma conceptuel commun. Loin d'avoir confirmé toutes les hypothèses, elle a permis d'en conforter certaines. Par ailleurs, cette démarche a permis de souligner certaines limitations et, par là même, d'éventuelles pistes d'améliorations nécessaires à une description plus fine du comportement d'un matériau en conditions anaérobies :

- En terme de caractérisations complémentaires d'un matériau : la fraction soluble dégradable et la population méthanogène endogène aux échantillons sont apparues comme des caractéristiques très importantes, qu'il faudrait analyser car elles pourraient potentiellement expliquer certains écarts observés entre réponses expérimentales et modélisées.

- En terme de caractérisations du milieu : la mesure du pH semble importante, notamment durant les premiers jours du test où il est susceptible de varier rapidement et d'influencer le développement des bactéries méthanogènes. La mesure des teneurs en H_2 du biogaz produit pourrait permettre d'évaluer l'activité des bactéries hydrogénophiles et ainsi d'expliquer la variabilité des valeurs du coefficient f_2 .

- En terme de caractérisation de l'inoculum : le jeu de paramètres biologiques convenant à une représentation adéquate de la production de biogaz n'était pas unique. Il s'est avéré fortement dépendant des conditions initiales utilisées, et notamment de la concentration en bactéries méthanogènes. De plus, le contenu identifié en micro-organismes méthanogènes de l'inoculum a été très faible. Des mesures expérimentales des quantités de micro-organismes présents dans les boues utilisées permettraient soit de valider les concentrations identifiées avec le modèle soit, dans le cas contraire, de réduire le nombre de variables à identifier en utilisant des concentrations initiales déterminées expérimentalement. Cette détermination expérimentale autoriserait par ailleurs l'utilisation d'algorithmes d'identification des paramètres par résolution inverse, alors qu'ils sont inactifs pour des paramètres constituant des conditions initiales.

- En terme de modélisation : le choix de la prise en compte de la production de CO_2 a été motivé par la réponse très satisfaisante du modèle à certaines expériences, et notamment par sa capacité à représenter les décalages observés entre les productions de CO_2 et de CH_4 observés en première incubation. A l'issue de l'analyse des modélisations, ce choix apparaît cependant comme une limitation potentielle du modèle développé car l'ensemble des phénomènes régissant la production de CO_2 n'était pas représenté. Ainsi, sur certains matériaux, et notamment ceux pour lesquels des inhibitions ont été observées, une partie de la production de CO_2 peut avoir été simplement due à une acidification transitoire du milieu. L'identification des paramètres stoechiométriques aurait alors été faussée. En témoignent certains matériaux pour lesquels les coefficients se sont révélés très différents des autres. Par ailleurs, les différences de capacité d'absorption du CO_2 du milieu, en fonction de la proportion de solution minérale, mises en évidence lors des incubations de mise au point, constituent un autre exemple de limite du modèle associée à la production de CO_2 . La représentation adéquate des différentes incubations du même déchet nécessiterait en effet de considérer des coefficients différents en fonction de la proportion de solution minérale employée dans le test. La prise en compte des principaux phénomènes liés à la production de CO_2 étant délicate (équilibre acide base, liquide gaz mais aussi activité des bactéries hydrogénophiles), la modélisation pourrait être améliorée en ne prenant pas en compte la production de CO_2 dans un premier temps.

Conclusions générales

Malgré les réglementations et préconisations réglementaires visant à réduire la production de déchets à la source et à limiter les quantités de déchets enfouies, l'enfouissement reste et restera le devenir de tout déchet ultime. A l'heure actuelle, les DMA « ultimes » enfouis présentent encore une importante fraction organique potentiellement valorisable, responsable du caractère évolutif de ces déchets. Les phénomènes caractérisant cette évolution, et notamment la production de biogaz, sont difficiles à maîtriser dans les conditions d'enfouissement actuelles et constituent des centres d'intérêt majeurs en terme de gestion à des points de vue divers (risques d'émissions incontrôlées de biogaz, valorisation énergétique du méthane du biogaz, évaluation de la stabilité biologique du massif, coûts de la gestion post-exploitation...). Aussi, dans le cadre d'une gestion durable des DMA, de nouveaux modes de stockage sont étudiés afin d'optimiser la stabilisation des déchets enfouis. Cette stabilisation sous-entend la mise en œuvre contrôlée de processus de dégradations microbiologiques de la MO. Son optimisation nécessite alors l'**approfondissement de trois aspects relatifs à la biodégradabilité des déchets solides : sa caractérisation, ses facteurs d'influence et sa modélisation**, ceci afin de **décrire** et de **comprendre** l'évolution des phénomènes de biodégradation, dans l'objectif ultime de les **prédire**.

Cette étude a permis d'approfondir conjointement ces trois aspects des mécanismes de biodégradation, et en particulier de **la méthanogenèse** :

◇ Tout d'abord, la revue bibliographique s'est attachée à présenter un état de l'art relatif à ces trois aspects, en détaillant les caractéristiques des DMA et de leur MO, les mécanismes de biodégradation des DMA et leurs facteurs d'influence, les moyens d'évaluation de cette biodégradabilité ainsi que les outils de modélisation de la production de biogaz par dégradation anaérobie de MO.

◇ Différents déchets ou fractions organiques de déchets ont été échantillonnés sur des sites de stockage ou reconstitués au laboratoire. Leur matière organique a été caractérisée par des méthodes chimiques (teneurs en MV et en CT) et leur biodégradabilité a été évaluée à l'aide d'incubations, en aérobiose et en anaérobiose, réalisées dans des conditions optimales de dégradation.

◇ Des tests anaérobies ont été réalisés sur certains des matériaux de manière à étudier l'influence de facteurs spécifiques, tels que l'agitation, la taille des particules, la nature et la quantité de l'inoculum utilisé, ainsi que la teneur en eau.

◇ Une démarche de modélisation des productions de biogaz obtenues lors de différents tests d'incubations anaérobies mis en œuvre au laboratoire, a été entreprise afin d'évaluer la possibilité d'une représentation mathématique des phénomènes observés.

Les conclusions de cette étude et les perspectives qui en découlent quant à la biodégradabilité des DMA, à ses facteurs d'influence et à sa modélisation peuvent être résumées transversalement selon deux types de facteurs : ceux liés à la matière et ceux dépendant des conditions du milieu. Ces

considérations peuvent être appréciées sous deux points de vue : les tests de laboratoire visant à mesurer la biodégradabilité et la biodégradation en conditions d'enfouissement.

Concernant les facteurs liés à la matière, les constituants organiques des DMA sont tous biodégradables (« plastiques » mis à part) du fait de leur origine naturelle mais, selon leur **nature**, cette biodégradabilité est variable. Le large panel de matériaux étudiés a permis de le souligner et a mis en exergue les lacunes des caractérisations chimiques simples telles que la MV ou le COT pour prédire cette biodégradabilité. Par voie de conséquence, menés à des concentrations identiques de MS, de MV, de CT ou de COT de matériau par litre de solution, **les tests de biodégradabilité impliquent des concentrations initiales en matière biodégradable très différentes selon le matériau testé**. Comme nous l'avons mis en évidence, les réponses peuvent alors être variées et affectées d'un point de vue cinétique, voire stoechiométrique, par des phénomènes d'inhibition bactérienne liés à l'accumulation de métabolites intermédiaires. Les tests de biodégradabilité anaérobie réalisés ont été très sensibles à ces aspects et, de manière plus générale, à **l'influence du ratio Inoculum / Substrat**. Le **modèle biologique**, construit sur la base de différents résultats expérimentaux et décrivant la dégradation anaérobie en deux étapes successives, a globalement permis de rendre compte de ces différents phénomènes. Cette représentation a donc été suffisante pour permettre une description relativement fine de la dégradation anaérobie en conditions de laboratoire, en prenant en compte l'équilibre nécessaire entre les principales populations microbiennes. Cependant, sa transposition directe à un milieu non noyé s'est avérée délicate au regard des résultats d'expérimentations menées à des teneurs en eau faibles : aucun jeu de paramètre identique n'a pu convenir à une représentation générale des expérimentations. Pourtant, cette approche modélisatrice est déjà appliquée aux conditions d'enfouissement dans la littérature, mais nécessite pour l'instant des ajustements des paramètres au cas par cas.

Ces aspects liés à la concentration initiale nécessitent donc une certaine **vigilance lors des tests d'incubations notamment si leur objectif est de comparer les réponses de différents matériaux**. Les tests ne peuvent être menés dans des conditions similaires qu'*a posteriori*. Afin de déterminer les concentrations initiales, les tests de DBOS, en aérobiose, peuvent s'avérer utiles. En effet, ces essais se sont révélés plus faciles à mettre en œuvre que les tests anaérobies et une bonne relation a été obtenue entre les biodégradabilités mesurées dans les deux conditions pour une majorité de matériaux.

Par ailleurs, cette variabilité des biodégradabilités des constituants de DMA illustre la nécessité d'une **approche « multi-substrats »** pour la prédiction de la biodégradabilité d'un déchet complexe. Cette approche est utilisée dans de nombreux modèles prédictifs de la production de biogaz en conditions d'enfouissement et sa pertinence a été confirmée par nos résultats obtenus sur le déchet reconstitué. Nous avons montré que la biodégradabilité de ce déchet pouvait en effet être estimée, d'un point de vue cinétique et stoechiométrique, à partir de la biodégradabilité de chacun de ses composants. Cependant, en conditions d'enfouissement, le facteur d'influence lié à la matière dégradée conditionnant la biodégradabilité n'est pas tant la concentration initiale totale de matières biodégradables mais davantage leur distribution spatiale ainsi que les interactions entre des zones « riches » et d'autres « pauvres » en matières biodégradables. La modélisation devrait permettre de prendre en compte ces aspects en intégrant notamment des phénomènes de transferts de matière (*cf. ci-après*). Dans cette optique, **la fraction soluble biodégradable** d'un matériau apparaît comme une caractéristique importante, qu'il faudrait mesurer en complément des tests.

La **taille des particules** est un autre facteur lié à la matière dégradée affectant la biodégradabilité. Comme cela est reconnu dans la littérature et comme nous l'avons expérimenté en anaérobiose, les particules les plus fines sont dégradées plus rapidement étant donné l'augmentation de surface disponible pour l'hydrolyse. En supposant des particules sphériques, ce facteur a été ajouté au modèle biologique construit. Appliqué aux incubations anaérobies réalisées avec des matériaux broyés à différentes granulométries, les réponses obtenues ont été satisfaisantes. La démarche a toutefois soulevé le problème de la sphéricité supposée des particules et de la surface spécifique réellement disponible. Étant donné la complexité d'une telle mesure, un facteur de forme des particules selon la nature du matériau considéré pourrait être ajouté au modèle ainsi qu'une incertitude relative à la surface disponible. Cette approche, utilisée conjointement à des données de distributions granulométriques des constituants organiques de DMA, paraît prometteuse en vue de décrire la biodégradation (l'hydrolyse) en conditions d'enfouissement où des matériaux grossiers et des particules fines de nature similaire sont dégradés à des vitesses différentes.

Les facteurs environnementaux influençant la biodégradabilité sont nombreux et présentent des interactions complexes (entre eux et avec les facteurs intrinsèques) comme nous l'avons illustré en partie bibliographique. La **teneur en eau** est reconnue comme l'un des plus importants. Bien que l'analyse de son influence indépendamment d'autres facteurs soit délicate, il a été possible d'évaluer son impact dans des conditions spécifiques. Comme cela a été démontré par différents travaux et confirmé dans les nôtres, au niveau d'un volume élémentaire, la teneur en eau globale a des conséquences à la fois cinétique et stoechiométrique sur la biodégradation car, en-deçà d'un certain seuil d'humidité, la matière n'est pas accessible aux micro-organismes. Un modèle spécifique, proposé dans la littérature et intégrant ces aspects, a été appliqué avec succès aux résultats de nos travaux. Cependant, son intégration au modèle biologique construit précédemment s'est avérée délicate : les fortes concentrations initiales en matières biodégradables induites par les faibles teneurs en eau expérimentées étaient incompatibles avec le phénomène d'inhibition intégré au modèle précédent. Des analyses complémentaires tant au niveau expérimental que de la description mathématique des phénomènes s'avèrent nécessaires.

Cependant, en conditions d'enfouissement, l'eau influence la biodégradation davantage par les transferts de matière qu'impliquent ses mouvements au sein d'un massif de déchets. Ces transferts peuvent soit augmenter le rendement global de la biodégradation, en humidifiant des zones sèches ou en apportant des substrats solubles ou des micro-organismes là où ils faisaient défaut, soit le réduire, en causant des inhibitions de la méthanogenèse par accélération de l'hydrolyse ou apport trop conséquent de substrats solubles. Cette dualité a été observée lors de nos travaux via **l'agitation des tests d'incubations anaérobies** qui a effectivement provoqué des effets contradictoires selon les conditions du milieu. Ces phénomènes de transfert n'ont toutefois pas été analysés sous un angle de modélisation car ils nécessitent la prise en compte d'au moins une dimension spatiale qui complique la résolution numérique. Par ailleurs, concernant les écoulements, ces phénomènes paraissent d'ores et déjà délicats à formaliser dans des conditions non saturées en eau pour un milieu poreux non évolutif structurellement. Appliqué à un massif de déchets, où le milieu est très hétérogène et réactif, cet exercice constitue un véritable défi. Une approche du type cascade de ROPA (réacteurs ouverts parfaitement agités) apparaît comme un moyen de simplification intéressant (et non évalué dans la

littérature) : la description mathématique développée pour la modélisation des réacteurs anaérobies pourrait alors être associée à celle des phénomènes de transferts dans un formalisme assez simple et commun en terme de résolution numérique.

Comme nous l'avons évoqué pour les facteurs liés à la matière, le ratio Inoculum / Substrat a une influence considérable sur les phénomènes de biodégradation, particulièrement en conditions anaérobies étant donné la sensibilité et le taux de croissance faible des bactéries méthanogènes. Pour une même quantité de matière biodégradable, la **quantité de bactéries méthanogènes** présentes dans le milieu pour la dégrader a donc des effets importants. Comme nous l'avons illustré dans nos travaux lors des tests de biodégradabilité anaérobie, cette quantité est dépendante de l'activité méthanogène de l'inoculum utilisé et donc de son entretien ou de sa nature ainsi que de la quantité mise en œuvre. Cet aspect nécessite donc une attention toute aussi particulière que la concentration initiale en matière biodégradable évoquée auparavant. Afin de garantir des conditions de biodégradation optimales, de faibles quantités de matière dégradable doivent donc être testées dans une quantité maximale de micro-organismes. La réalisation **d'ajout de matière à la fin d'une première incubation** est apparue dans nos travaux comme un moyen simple et efficace d'obtenir une dégradation optimisée, même en cas d'équilibre initialement instable. En conditions d'enfouissement, les quantités initiales de bactéries méthanogènes sont très faibles car seuls sont présents initialement les micro-organismes endogènes aux déchets. La croissance nécessaire des bactéries méthanogènes, dans des conditions défavorables (forte acidité notamment), est à l'origine des très longues phases de latence observées sur la production de méthane. Aussi, les quantités de bactéries méthanogènes endogènes aux DMA ou à leurs différentes fractions constitutives, apparaît comme un paramètre dont la connaissance améliorerait la prédiction de la biodégradabilité en conditions d'enfouissement. Dans une optique de gestion optimisée des ISDND, **les moyens d'inoculation d'un massif de déchet** devraient faire l'objet de recherches actives.

Finalement, ces travaux de laboratoire auront permis de mieux cerner les contraintes microbiologiques en conditions d'enfouissement, et permettent d'apporter les points de vue suivants en ce qui concerne l'amélioration des nouveaux modes d'enfouissement :

La recirculation des lixiviats permet d'humidifier le massif de déchet mais, accomplie sans leur neutralisation, son effet sur la production de biogaz et sur l'accélération de la stabilisation du massif ne s'avère pas toujours effectif, et peut même être préjudiciable au développement des bactéries méthanogènes. Cette neutralisation est par ailleurs problématique car elle nécessite des produits basiques dont l'usage ne constitue pas une pratique durable. De plus, elle augmenterait les concentrations en sels dissous qui sont potentiellement toxiques pour les micro-organismes et sont une entrave à l'atteinte d'un état éco-compatible (seul le lessivage du massif permet la réduction de ces éléments, persistants dans les lixiviats pendant plus de 50 ans (Andreas & Bilitewski, 1999 ; Barlaz 2002)).

D'un autre côté, les PTMB pourraient favoriser plus efficacement la stabilisation du massif car ils homogénéisent les déchets et permettent de diminuer la concentration initiale en matières rapidement dégradables, à l'origine des premières phases acides de l'évolution d'un site (Morais, 2006). Cependant, menés jusqu'à stabilisation de la MO, ils représentent une perte de matière valorisable énergétiquement.

A la lumière de nos connaissances, il semblerait plus pertinent de réaliser des prétraitements uniquement mécaniques à des fins d'homogénéisation, d'augmentation de l'accessibilité de la matière enfouie et de valorisation matière d'éléments recyclables (métaux). Le matériau enfoui présenterait alors une biodégradabilité optimale et la production de biogaz pourrait alors être accélérée par la recirculation des lixiviats en suivant une gestion particulière. Les lixiviats acides d'alvéoles « jeunes » pourraient être recirculés dans des alvéoles « matures » où la méthanogénèse est bien amorcée et permettre le traitement de leur charge organique. Inversement, les lixiviats d'alvéoles matures, recirculés dans les alvéoles jeunes permettraient de tamponner mais aussi d'inoculer le milieu. Ces approches, dites séquentielles, sont d'ailleurs employées en réacteurs anaérobies pour traiter les boues, les lisiers et même des déchets ménagers (Nopharatana et al., 1998) et sont reconnues pour leur stabilité accrue. Elles devraient faire l'objet de travaux spécifiques à l'enfouissement.

Références bibliographiques

ADANI F., CALCATERRA E., MALAGUTTI L., Preparation of a test for estimating biogas production from pretreated urban waste. *In* : T.H. CHRISTENSEN, R. COSSU, R. STEGMANN Eds. Proceedings Sardinia 2001, Eighth International Waste Management and Landfill Symposium, Oct. 2001, Cagliari, Italy, 2001, vol.I, pp. 571-577.

ADANI F., TAMBONE F., GOTTI A., Biostabilization of municipal solid waste. *Waste Management*, 2004, vol. 24, pp. 775–783.

ADEME, La composition des ordures ménagères en France, Paris : ADEME Editions, 1998, 60 p.

ADEME, Collecte sélective et traitement biologique des biodéchets des ménages, méthodes et outils de mesure des indicateurs de qualité et de performance, Paris : ADEME Editions, 2000, vol. 2, 80 p.

ADEME, Biodégradabilité et matériaux polymères biodégradables, note de synthèse, 2005, 10 p. Disponible sur <http://www2.ademe.fr/> (consulté le 29/07/08)

AGUILAR-JUAREZ O., Analyse et modélisation des réactions biologiques aérobies au cours de la phase d'exploitation d'un casier d'un centre d'enfouissement technique. Thèse de doctorat spécialité Génie des Procédés, INSA de Toulouse, 2000, 233 p.

ANDREAS L., BILITEWSKI B., Effects of waste quality and landfill technology on the long-term behaviour of municipal landfills. *Waste Management & Research*, 1999, vol. 17, pp. 413-423.

ANGELIDAKI I., Anaerobic biodegradability of macropollutants. *In* : LIGTHART J. & NIEMAN H. Eds. Workshop on Harmonisation of anaerobic biodegradation, Activity and inhibition assays, Institute for environment and sustainability, Italy, 2002, 16 p.

ANGELIDAKI I. & SANDERS W., Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2004, vol. 3, pp. 117-129.

AUGENSTEIN D. & PACEY J., Modeling landfill methane generation. *In* : T.H. CHRISTENSEN, R. COSSU, R. STEGMANN. Eds. Proceedings Sardinia 1991, Third International Waste Management and Landfill Symposium, Oct. 1991, Cagliari, Italy, 1991, pp. 115-148.

BARLAZ M.A., SCHAEFER D.M., HAM R.K., Bacterial population development and chemical characteristics of refuse decomposition in a simulated sanitary landfill, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1989, vol. 55, pp. 55-65.

BARLAZ M. A., Microbiology of solid waste landfills, chap. 2 *In* Microbiology of solid waste, Edited by Palmisano & Barlaz, Boca Raton : CRC Press, 1996, 223 p.

BARLAZ M. A., ELEAZER W. E., ODLE W. S., QIAN X., WANG Y-S., Biodegradative analysis of municipal solid waste in laboratory scale landfills. Project summary, Cincinnati : EPA, 1997, pp. 1-6.

BARLAZ M. A., ROOKER A., KJELDSSEN P., GABR M., BORDEN R., A Critical Evaluation of Factors required to terminate the Post-Closure Monitoring Period at Solid Waste Landfills. *Environmental Science and Technology*, 2002, vol. 36, pp. 3457-3463.

BARLAZ M. A., Forest products decomposition in municipal solid waste landfills. *Waste Management*, 2006, vol. 26, pp. 321–333.

BATSTONE D.J., KELLER J., ANGELIDAKI I., KALYUZHNYI S.V., PAVLOSTATHIS S.G., ROZZI A., SANDERS WTM, SIEGRIEST H., VAVILIN V.A., Anaerobic Digestion Model N°1 (ADM1). International Water Association Scientific and Technical Report n°13, London, UK, IWA Publishing, 2002, 68 p.

BINNER E., LECHNER P., WIDERIN M., ZACH A., Laboratory test methods characterizing the biological reactivity of wastes. In: T.H. CHRISTENSEN, R. COSSU & R. STEGMANN Eds. Proceedings Sardinia 1997, Sixth International Waste Management and Landfill Symposium, Oct. 1997, Cagliari, Italy, 1997, vol.I, pp. 485-494.

BINNER E. & ZACH A., Biological Reactivity of Residual Wastes in dependence on the duration of Pretreatment. In: The 3rd Swedish Landfill Symposium, Lulea, Sweden, 1998, 21 p.

BINNER E., Assessment of MBP waste-misinterpretations of respiration activity. In: T.H. CHRISTENSEN, R. COSSU, R. STEGMANN Eds. Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Waste Management and Landfill Symposium, Oct. 2003, Cagliari, Italy, 2003, 10 p.

BOGNER J.E., Controlled study of landfill biodegradation rates using modified BMP assays. Waste management and research, 1990, vol. 8, pp. 329-352.

BUFFIERE P., Critères biochimiques pour la prédiction de la biodégradabilité dans le cas de la méthanisation de déchets: quel lien avec l'activité résiduelle? Journée Scientifique, Lyon, 19/12/2006

CHO J. K., PARK S. C., CHANG H. N., Biochemical methane potential and solid state anaerobic digestion of Korean food wastes, Bioresource Technology, 1995, vol. 52, pp. 245-253.

CHYNOWETH & PULLAMMANAPPALLIL, Anaerobic digestion of municipal solid wastes, chap. 3. In Microbiology of solid waste, Edited by Palmisano & Barlaz, Boca Raton : CRC Press, 1996, 223 p.

COSSU R., LARAIA R., ADANI F., RAGA R., Test methods for the characterisation of the biological stability of pretreated municipal solid waste in compliance with EU directive. In: T.H. CHRISTENSEN, R. COSSU, R. STEGMANN Eds. Proceedings Sardinia 2001, Eighth International Waste Management and Landfill Symposium, Oct. 2001, Cagliari, Italy, 2001, vol. I, pp. 545-554.

DELINEAU T. & BUDKA A., Rapport final SITA: état de l'art, le concept du Bioréacteur, Paris : ADEME, 2000

EBERL H. J., The role of spatio-temporal effects in anaerobic digestion of solid wastes. Nonlinear Analysis, 2005, vol. 63, pp. 1497-1505.

EHRIG H. J., Prediction of gas production from laboratory scale tests. In : T.H. CHRISTENSEN, R. COSSU, R. STEGMANN Eds. Proceeding Sardinia 1991, Third International Landfill Symposium, Cagliari, Oct. 1991, Italy, 1991, vol. I, pp. 87-114.

EL-FADEL M., FINDIKAKIS A. N., LECKIE J. O., Estimating and enhancing methane yield from municipal solid waste. Hazardous Waste & Hazardous Materials, 1996a, vol. 13, n°3, pp 309-331.

EL-FADEL M., FINDIKAKIS A. N., LECKIE J. O., Numerical modelling of generation and transport of gas and heat in Landfills I. Model formulation. Waste Management and Research, 1996b, vol. 14, pp. 483-504.

FAOUR A. A., REINHART D. R., YOU H., First-order kinetic gas generation model parameters for wet landfills. *Waste Management*, 2007, vol. 27, pp. 946–953.

FOURIE A. & MORRIS J., The Irrelevance of Time as a criterion for Aftercare Provision. *In*: T.H. CHRISTENSEN, R. COSSU, R. STEGMANN Eds, *Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Waste Management and Landfill Symposium*, Oct. 2003, Cagliari, Italy, 2003

GACHET C. Evolution bio-physico-chimique des déchets enfouis en centre de stockage de déchets ultimes du SYDOM du Jura sous l'effet de la recirculation des lixiviats. Thèse INSA de Lyon, Ecole doctorale de chimie de Lyon, spécialités Sciences & Techniques du Déchet. 2005, 250 p.

GARCIA-HERAS J.L., Reactor sizing, process kinetics, and modelling of anaerobic digestion of complex wastes, chap. 2 *In* : MATA-ALVAREZ Eds. *Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes*, London : IWA publishing, 2003, 313 p.

GARTISER S., WALLRABENSTEIN M., STIENE G., Assessment of several test methods for the determination of the anaerobic biodegradability of polymers. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 1998, vol. 6 (3), pp.159-173.

GIL DIAZ J. L., SZANTO NAREA M., SANCHEZ ALCITURRI J. M., ARIAS IBARRA A., Estimating Material Losses in Sanitary Landfills Through Biological Degradation. *In*: T.H. CHRISTENSEN, R. COSSU, R. STEGMANN Eds, *Proceeding Sardinia 1995, Fifth International Waste Management and Landfill Symposium*, Oct. 1995, Cagliari, Italy, 1995

GOMEZ R. B., LIMA F. V., FERRER A. S., The use of respiration indices in the composting process: a review. *Waste Management and Research*, 2006, vol. 24, pp 37–47.

GOURDON R., Traitements biologiques des déchets. *Techniques de l'ingénieur, traité environnement*, G2 060, 2001, pp. 1-14.

GOURDON R., Aide à la définition des déchets dits biodégradables, fermentescibles, méthanisables Association RECORD, n°00-0118/1A, 2002, 151 p.

GUNASEELAN V. N., Anaerobic digestion of biomass for methane production: a review. *Biomass and Bioenergy*, 1997, vol. 13 (½), pp. 83-114.

GUNASEELAN V. N., Regression model of ultimate methane yield of fruits and vegetable solid wastes, sorghum and napiergrass on chemical composition. *Bioresource Technology*, 2007, vol. 98, pp. 1270-1277.

GUNASEELAN V. N., Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks. *Biomass and Bioenergy*, 2004, vol. 26, pp 389-399.

HAARSTRICK A. & HEMPEL D. C., Anaerobic digestion in municipal landfills – conceptual considerations and development of structured biodegradations models. *In*: T.H. CHRISTENSEN, R. COSSU & R. STEGMANN (Eds), *Proceedings Sardinia 2001, eighth International Waste Management and Landfill Symposium*, Cagliari, Italy.

HANSEN T.L., SCHMIDT J.E., ANGELIDAKI I., MARCA E., JANSEN J.C., MOSBAEK H., CHRISTENSEN T.H., Method for determination of methane potentials of solid organic waste, *Waste Management*, 2004, vol. 24, pp. 393-400.

HEERENKLAGE J. & STEGMANN R., Comparison of test systems for the determination of the gas potential from waste. In: T.H. CHRISTENSEN, R. COSSU, R. STEGMANN Eds. Proceedings Sardinia 2001, Eighth International Waste Management and Landfill Symposium, Cagliari, Italy, 2001, vol. I, pp. 564-570.

HEERENKLAGE J. & STEGMANN R., Analytical methods for the determination of the biological stability of waste samples. In: T.H. CHRISTENSEN, R. COSSU, R. STEGMANN Eds, Proceedings Sardinia 2005, Tenth International Waste Management and Landfill Symposium, Oct. 2005, Cagliari, Italy, 2005.

JEFFRIES T.W. Biodegradation of lignin and hemicelluloses. In: C. RATLEDGE eds. Biochemistry of microbial degradation, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1994, pp. 233-277.

JOKELA J. P. Y., VAVILIN V. A., RINTALA J. A., Hydrolysis rates, methane production and nitrogen solubilisation of grey waste components during anaerobic degradation. *Bioresource Technology*, 2005, vol. 96, pp. 501-508.

KOMILIS D. P. & HAM R. K., The effect of lignin and sugars to the aerobic decomposition of solid wastes. *Waste Management*, 2003, vol. 23, pp. 419-423.

KOMILIS D. P., A kinetic analysis of solid waste at optimal conditions. *Waste Management*, 2006, vol. 26, pp. 82-91.

LASARIDI K. E. & STENTIFORD ED. I., A simple respirometric technique for assessing compost stability, *Water Resources*, 1998, vol. 32, No 12, pp. 3717-3723.

LIFSHITS A. & GALUEVA T., Gas Production Modelling based on the field as emissions measurements. In : T.H. CHRISTENSEN, R. COSSU, R. STEGMANN Eds. Proceeding Sardinia 1997, Sixth International Landfill Symposium, Oct. 1997, Cagliari, Italy, 1997, vol. II, pp. 533-540.

MATA-ALVAREZ J., MACE S., LLABRES P., Anaerobic digestion of organic solid wastes: An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technology*, 2000, pp. 3-16.

Mata-ALVAREZ J., Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes. London : IWA publishing, 2003, 323 p.

MC DOUGALL & PYRAH, Moisture effects in biodegradation model for waste refuse. In: T.H. CHRISTENSEN, R. COSSU, R. STEGMANN Eds, Proceedings Sardinia 1999, Seventh International Landfill Symposium, Oct. 1999, Cagliari, Italy, 1999.

MICHAUD S., BERNET N., BUFFIERE P., DELGENES J. P., Use of methane yield to indicate the metabolic behaviour of methanogenic biofilms. *Process Biochemistry*, 2005, vol. 40, pp. 2751-2755.

MILLER F. C., Composting of municipal solid waste and its components, chap. 4 In *Microbiology of solid waste*, Edited by Palmisano & Barlaz, Boca Raton : CRC Press, 1996, 223 p.

MORA NARANJO N., MEIMA J. A., HAARSTRICK A., HEMPEL D. C., Modelling and experimental influences on the acetate and methane formation in solid waste. *Waste Management*, 2004, vol. 24, pp. 763-773.

MORAIS (DE ARAUJO) J. J., Influence des pré-traitements mécaniques et biologiques des ordures ménagères résiduelles (OMR) sur leur comportement bio-physico-chimique en installation de stockage

de déchets (ISD), Thèse INSA de Lyon, Ecole doctorale de chimie de Lyon, spécialités Sciences & Techniques du Déchet. 2006, 220 p.

MUNTONI A., MANCA M.G., DEMURO M., An integrated model for the prediction of landfill emissions. *In*: T.H. CHRISTENSEN, R. COSSU & R. STEGMANN Eds, Proceedings Sardinia 1995, Fifth International Landfill Symposium, Oct. 1995, Cagliari, Italy, 1995.

NEVES L., OLIVEIRA R., ALVES M. M., Influence of inoculum activity on the bio-methanization of a kitchen waste under different waste/inoculum ratios. *Process Biochemistry*, 2004, vol. 39, pp. 2019-2024.

NOPHARATANA A., CLARKE W. P., PULLAMMANAPPALLIL P. C., SILVEY P., CHYNOWETH D. P., Evaluation of methanogenic activities during anaerobic digestion of municipal solid waste. *Bioresource Technology*, 1998, vol. 64, pp. 169-174.

NOPHARATANA A., PULLAMMANAPPALLIL P. C., CLARKE W. P., Kinetic and dynamic modelling of batch anaerobic digestion of municipal solid waste in a stirred reactor. *Waste Management*, 2007, vol. 27, pp. 595-603.

OECD, Detailed review paper on biodegradability testing, environment monograph n°98, OECD series on the test guidelines programme, 1995, 257 p.

OLIVIER. F., Tassement des déchets en CSD de classe II: du site au modèle. Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2003, 334 p.

OWENS J. M. & CHYNOWETH D. P., Biochemical methane potential of municipal solid waste (MSW) components. *Water Science and Technology*, 1993, vol. 27 (2), pp. 1-14.

PACEY J.G., Benefits and quantification of performance expectations for an anaerobic bioreactor landfill, *In* : T.H. CHRISTENSEN, R. COSSU, R. STEGMANN Eds. Proceedings Sardinia 1999, Seventh international waste management and landfill symposium, Oct. 1999, Cagliari, Italy, 1999, vol. I, pp. 293-299.

PALMISANO A. C. & BARLAZ M. A., Introduction to solid waste decomposition, chap. 1 *In* Microbiology of solid waste, Edited by Palmisano & Barlaz, Boca Raton : CRC Press, 1996, 223 p.

PALMOWSKI L. M. & MULLER J. A. Influence of the size reduction of organic waste on their anaerobic digestion. *Water Science and Technology*, 2000, vol. 41, n°3, pp. 155-162.

PALMOWSKI L. M. & MULLER J. A., Anaerobic degradation of organic materials – significance of the substrate surface area. *Water Science and Technology*, 2003, vol. 47, n°12, pp. 231-238.

PAREEK S., MATSUI S., KIM S.K., SHIMIZU Y., Mathematical modeling and simulation of methane gas production in simulated landfill column reactors under sulfidogenic and methanogenic environments. *Wat. Sci. Tech.*, 1999, vol. 39, n°7, pp. 235-242.

PAVLOSTATHIS S. G. & GIRALDO-GOMEZ E., Kinetics of anaerobic treatment : a critical review, *Critical Reviews in Environmental Control*, 1991, vol. 21, pp. 411-490.

PESTRE C., Evaluation du rôle des activités microbiennes dans le devenir de déchets essentiellement minéraux en fonction du scénario de valorisation ou de stockage, Thèse INSA de Lyon, Ecole doctorale de chimie de Lyon, spécialités Sciences de l'Environnement Industriel et Urbain, 2007, 376 p.

POLANCO F. F., NIETO P., PEREZ ELVIRA S., VAN DER ZEE F. P., POLANCO M. F., GARCIA P. A., Automated equipment for anaerobic sludge parameters determination. *Water Science & Technology*, 2005, vol. 52, 479–485.

POMMIER S., CHENU D., QUINTARD M., LEFEBVRE X., A logistic model for the prediction of the influence of water on the solid waste methanization in landfills. *Biotechnology and Bioengineering*, 2007, vol. 97, n°3, pp. 473-482.

REDDY R.K. & BOGNER J.E., Bioreactor landfill engineering for accelerated stabilization of municipal solid waste. Invited theme paper on solid waste disposal, International e-conference on modern trends in foundation engineering, geotechnical challenges and solutions, Indian Institute of technology, Madras, India, 2003, 22 p.

REDON E., Le MBT en Allemagne et en Autriche, Journée Scientifique, Lyon, 19/12/2006

REICHEL T., IVANOVA L. K., BEAVEN R. P., HAARSTRICK A., Modeling decomposition of MSW in a consolidating anaerobic reactor. *Environmental Engineering Science*, 2007, vol. 24, n°8, pp. 1072-1083.

REINHART D.R., Full-scale experiences with leachate recirculating landfills: case studies. *Waste management and research*, 1996, vol. 14, pp. 347-365.

RICHARD T., The effect of lignin on biodegradability, Cornell composting, 1996. Disponible sur : <http://www.css.cornell.edu/compost/calc/lignin.html> (consulté le 20/07/08).

SANDERS T. M., Anaerobic hydrolysis mechanism, assessment of the hydrolysis rate and pitfalls. In : LIGTHART J. & NIEMAN H. Eds, Workshop on harmonisation of anaerobic biodegradation, activity and inhibition assays, European Commission Joint Research Center, Lago d'Orta, Italy, 2002, 7 p.

SANDERS T. M., VEEKEN A. H. M., ZEEMAN G. & VAN LIER J. B., Analysis and optimisation of the anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste, chap. 3, In: MATA-ALVAREZ Eds. Biomethanization of the organic fraction of municipal solid waste, London : IWA publishing, 2003, 313 p.

SHELTON D.R. & TIEDJE J.M., General method for determining anaerobic biodegradation potential. *Applied and environmental microbiology*, 1984, vol. 47, n°4, pp. 850-857.

SIEGERT I. & BANKS C., The effect of volatile fatty acid additions on the anaerobic digestion of cellulose and glucose in batch reactors. *Process biochemistry*, 2005, vol. 40, pp. 3412-3418.

STEYER E., HILIGSMANN S., RADU J.P., CHARLIER R., DESTAIN J., DRION R., THONART P., A biological pluridisciplinary model to predict municipal landfill life. In : T.H. CHRISTENSEN, R. COSSU & R. STEGMANN Eds. Proceedings Sardinia 1999, Seventh International Landfill Symposium, Oct. 1999, Cagliari, Italy, 1999, vol. I, pp. 37-43.

TCHOBANOGLIOUS G., THEISEN H., VIGIL S., Engineering principles and management issues: Integrated solid waste management, London : Mc Graw-Hill, 1993, 978 p.

TUOMELA M., VIKMAN M., HATAKKA A., ITAVAARA M., Biodegradation of lignin in a compost environment: a review. *Bioresource Technology*, 2000, vol. 72, pp. 169-183.

TOTORA G. J., FUNKE B. R., CASE C. L., Introduction à la microbiologie, adaptation française, Louise Martin, Saint-Laurent : Éditions du Renouveau pédagogique, 2003, 945 p.

VALENTINI A., GARUTI G., ROZZI A., TILCHE A., Anaerobic degradation kinetics of particulate organic matter : A new approach. *Wat. Sci. Tech.*, 1997, vol. 36, n° 6-7, pp. 239-246.

VAVILIN V. A., RYTOV S. V., LOKSHINA L. Ya, A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. *Bioresource Technology*, 1996, n°56, pp. 229-237.

VAVILIN V. A., SHCHELKANOV M. YU, LOKSHINA L. Ya., The effect of fatty acid diffusion in leachate on the propagation of concentration waves in the process of municipal solid waste decomposition. *Water Resources*, 2001, vol. 28, n°6, pp. 691–697.

VAVILIN V. A., RYTOV S. V., LOKSHINA L. Y., PAVLOSTATHIS S. G., BARLAZ M. A., Distributed model of solid waste anaerobic digestion, effects of leachate recirculation and pH adjustment. *Wiley Periodicals*, 2002, vol. 81, pp. 66-73

VAVILIN V. A., LOKSHINA L. Y., JOKELA J. P. Y., RINTALA J. A., Modelling solid waste decomposition. *Bioresource technology*, 2004, vol. 94, pp. 69-81.

VEEKEN A. & HAMELERS B., Effect of substrate-seed mixing and leachate recirculation on solid state digestion of biowaste. *Water Science and Technology*, 2000a, vol. 41, n°3, pp. 255-262.

VEEKEN A., KALYUZHNYI S., SCHARFF H., HAMELERS B., Effect of pH and VFA on hydrolysis of organic solid waste. *Journal of environmental engineering*, 2000b, vol. 126, n°12, pp. 1076-1081.

WANG Y. S., BYRD C. S., BARLAZ M. A., Anaerobic biodegradability of cellulose and hemicellulose in excavated refuse samples using a biochemical methane potential assay, *Journal of Industrial Microbiology*, 1994, vol. 13, pp. 147-153.

WANG Y.S., ODLE W. S., ELEAZER W.E., BARLAZ M. A., Methane potential of food waste and anaerobic toxicity of leachate produced during food waste decomposition. *Waste Management and Research*, 1997, vol. 15, pp. 149-167.

WARITH M., Bioreactor landfills: experimental and field results. *Waste Management*, 2002, vol. 22, pp. 7-17.

WENS P., VERCAUTEREN T., DE WINDT W., VERSTRAETE W., Factors inhibiting anaerobic degradation in a landfill. *In*: T.H. CHRISTENSEN, R. COSSU & R. STEGMANN Eds. *Proceedings Sardinia 2001, Eighth International Waste Management and Landfill Symposium*, Oct. 2001, Cagliari, Italy, 2001, vol.I, pp. 13-20.

WHITE J., ROBINSON J., REN Q., Modelling the biochemical degradation of solid waste in landfills. *Waste Management*, 2004, vol. 24, pp. 227-240.

WILKIE A. C., SMITH P. H., BORDEAUX F. M., An economical bioreactor for evaluating biogas potential of particulate biomass. *Bioresource Technology*, 2004, vol. 92, pp. 103–109.

ZACHAROF A. I. & BUTLER A. P., Modelling biodegradation process in heterogeneous landfill waste. *In*: T.H. CHRISTENSEN, R. COSSU, R. STEGMANN Eds, *Proceedings Sardinia 1999, Seventh International Landfill Symposium*, Oct. 1999, Cagliari, Italy, 1997.

ZACHAROF A. I. & BUTLER A. P., Stochastic modelling of landfill processes incorporating waste heterogeneity. Model formulation and uncertainty analysis. *Waste Management*, 2004, vol. 24, pp. 453-462.

Références normatives

AFNOR. Matières fertilisantes et supports de cultures : échantillonnage, analyses chimiques et essais physico-chimiques. Amendements organiques et supports de culture - Détermination de la matière organique totale - Méthode par calcination. NF U44-160. Paris : AFNOR 1985, 4 p.

AFNOR. Qualité de l'eau. Détermination de la demande biochimique en oxygène après n jours (DBO_n). Partie 1 : méthode par dilution et ensemencement avec apport d'allyl thio-urée. NF EN 1899-1. Paris : AFNOR 1998, 28 p.

AFNOR. Qualité de l'eau. Détermination de la demande biochimique en oxygène après n jours (DBO_n). Partie 2 : méthode pour les échantillons non dilués. NF EN 1899-2. Paris : AFNOR 1998, 18 p.

AFNOR. Amendements organiques et supports de culture. Méthode d'analyse des composants inertes dans un compost. XP U44-164. Paris : AFNOR 2004, 13 p.

ISO. Qualité des sols. Détermination de la teneur pondérale en matière sèche et en eau : Méthode gravimétrique. NF ISO 11465, Genève : ISO 1994, 12 p.

ISO. Qualité des sols. Dosage du carbone organique et du carbone total après combustion sèche (analyse élémentaire). NF ISO 10694, Genève : ISO 1995, 12 p.

ISO. Qualité des sols. Détermination de la teneur totale en azote par combustion sèche ("analyse élémentaire"). NF ISO 13878, Genève : ISO 1998, 12 p.

NF-T 90-101. Essais des eaux – Détermination de la demande Chimique en oxygène (DCO), 1988, 7 p.

Références réglementaires

Arrêté du 9 septembre 1997 relatif aux installations de stockage des déchets ménagers et assimilés (JO du 2 octobre 1997), modifié par l'arrêté du 31 décembre 2001 (JO du 2 mars 2002), modifié par l'arrêté du 3 avril 2002 (JO du 19 avril 2002), modifié par l'arrêté du 19 janvier 2006 (JO du 16 mars 2006), 27 p.

Directive n°99/31/CE du 26 avril 1999, concernant la mise en décharge des déchets (JOCE L 182 du 16 juillet 1999, JOCE L 282 du 5 novembre 1999). 19 p.

Annexes

Annexe 1. Facteurs d'influence en aérobiose

Tableau 48 : Facteurs d'influence de la dégradation aérobie lors du compostage (d'après Tchobanoglous *et al.*, 1993 ; Miller, 1996 ; Gourdon, 2001)

Facteur	Mécanismes d'action, domaines optimaux et moyens de contrôle
Nature des biopolymères	Sucres simples, lipides et protéines sont dégradés plus facilement que les hémicelluloses et celluloses, elles-mêmes dégradés plus facilement que la lignine qui peut par ailleurs empêcher l'accessibilité de celluloses. Tous les biopolymères sont plus ou moins dégradés en aérobiose donc il n'existe pas de « domaine optimal » cependant la présence de matériau ligneux confère au mélange une structure facilitant son aération.
Taille des particules	L'hydrolyse étant réalisée par des enzymes extracellulaires, la vitesse de cette dernière est proportionnelle à la surface disponible et de plus petites particules sont donc dégradées plus rapidement. Par ailleurs, la réduction de la taille s'accompagne d'une plus grande disponibilité de substrats tels que la cellulose dans le cas notamment de la présence d'un complexe lignocellulosique. Des particules trop fines peuvent cependant rendre l'aération du milieu difficile et affecter la teneur en oxygène. Le broyage des particules entre 25 et 75 mm permet l'obtention de résultats optimaux.
Carbone/Azote (ratio C/N)	Les microorganismes impliqués dans la dégradation consomment également de l'azote pour la synthèse de certains de leurs constituants propres. Ils utilisent environ 20 à 50 fois plus de carbone que d'azote. Par conséquent, un ratio C/N de 20 à 50 est nécessaire à une activité biologique optimale. Le mélange de déchets pauvres en azote (tel que les papiers) avec d'autres riches (tels que les déchets verts ou alimentaires) permet l'obtention de ratios adéquats.
pH	Un pH initial inférieur à 6 peut retarder le développement de l'activité microbienne mais généralement n'est pas inhibiteur (le pH est souvent rééquilibré de part la consommation des acides organiques et également la production d'ions ammonium). Afin de réaliser la dégradation dans des conditions optimales, le pH devrait se maintenir entre 7 et 7.5. L'ajout de chaux empêche l'obtention de pH acide.
Teneur en eau	L'eau, milieu de vie des microorganismes et vecteur des enzymes hydrolytiques, est indispensable à l'activité biologique. Le taux d'humidité optimal se situe entre 50 et 60 % m/m. De façon plus générale, une activité microbienne optimale est obtenue avec le taux d'humidité le plus élevé ne nuisant pas à l'aération du milieu. Le mélange de matériaux respectivement trop secs ou trop humide permet l'obtention d'humidité optimale.
Teneur en O ₂	L'oxygène est fondamental pour la respiration aérobie qui peut être maintenue jusqu'à des teneurs de 5 % v/v au sein de la phase gaz. Plus la quantité d'oxygène disponible est importante, plus la dégradation est rapide. Retournements mécaniques et/ou aération forcée sont les techniques permettant d'assurer un renouvellement de l'oxygène.
Température	De manière générale, plus la température est élevée plus l'activité microbienne est intense et notamment l'activité enzymatique. En dessous de 20°C, l'activité est faible, et, au dessus, double tous les 10 °C d'augmentation jusqu'à l'optimum de température (35°C pour les mésophiles, 55°C pour les thermophiles). Au-delà de l'optimum (40°C et 60°C pour les mésophiles et thermophiles respectivement), l'activité est réduite et à partir de 80°C est nulle. Les techniques d'aération permettent également le contrôle de la température.
Concentration en microorganismes	L'inoculation permet de réduire la durée de compostage en augmentant la quantité initiale de microorganismes. Elle n'est cependant pas indispensable puisque les microorganismes sont d'ores et déjà présents dans les déchets de biomasse notamment. Elle peut être réalisée en mélangeant à la matière fraîches, une matière d'ores et déjà compostée ou des boues de traitement aérobie.

Annexe 2. Tests aérobies de stabilité des DMA

Tableau 49 : Description, conditions de mises en œuvre et valeurs de respiration typiques pour différents tests de stabilité proposés en aérobiose.

Type	Indice		Echantillon		Inoculation	Conditions		Mesure O ₂	Résultats		Référence
	Ab.	Nom	Etat	Masse		Durée (h)	T(°C)		Unité	Valeurs types*	
Statique	AT _n	Activité respiratoire sur n jours	Solide	30 – 40 g MH	Non	96	20	Sapromat	mgO ₂ .gMS ⁻¹ sur 4 jours	(S) < 7 (M) < 5	Binner & Zach (1998)
	DSOUR	SOUR sur solide	Solide	60 g MH	Non	20	30	Sonde phase gaz	mgO ₂ .gMV ⁻¹ .h ⁻¹	/	Iannotti <i>et al.</i> (1993)
	SRI	Indice de respiration statique	Solide	De quelques g à plusieurs kg	Non	3	NC	Sonde phase gaz	mgO ₂ .kgMV ⁻¹ .h ⁻¹	(B) > 1000 (M) < 500	Adani <i>et al.</i> (2001)
	SOUR	Taux spécifique de consommation d'O ₂	Liquide	3 – 8 g MH dans 500 ml	Potentielle	5–6	30	Sonde phase liquide	mgO ₂ .gMV ⁻¹ .h ⁻¹	(B) : 10-20 et + (S) < 3 (M) < 1	Lasaridi & Stentiford, (1998)
	OUR	Taux de consommation d'O ₂	Liquide	2 g MV dans 200 ml	Potentielle	140	25	OxiTop	mmolO ₂ .kgMV ⁻¹ .h ⁻¹	(B) : 50 -100 (S) : 6-15 (M) < 5	Veeken <i>et al.</i> (2003)
Dynamique	DRI	Indice de respiration dynamique	Solide	De quelques g à plusieurs kg	Non	53-96	NC	Sonde phase gaz	mgO ₂ .kgMV ⁻¹ .h ⁻¹	(B) > 1000 (M) < 500	Adani <i>et al.</i> (2001)
				400 g MS	Potentielle	96	35	Sonde phase gaz	mgO ₂ .gMS ⁻¹ sur 4 jours	/	Heerenklage et Stegmann (2001)

*: B : matière Brute ; S : matière Stabilisée ; M : matière Maturée (valeurs exprimées dans les unités mentionnées colonne précédente)

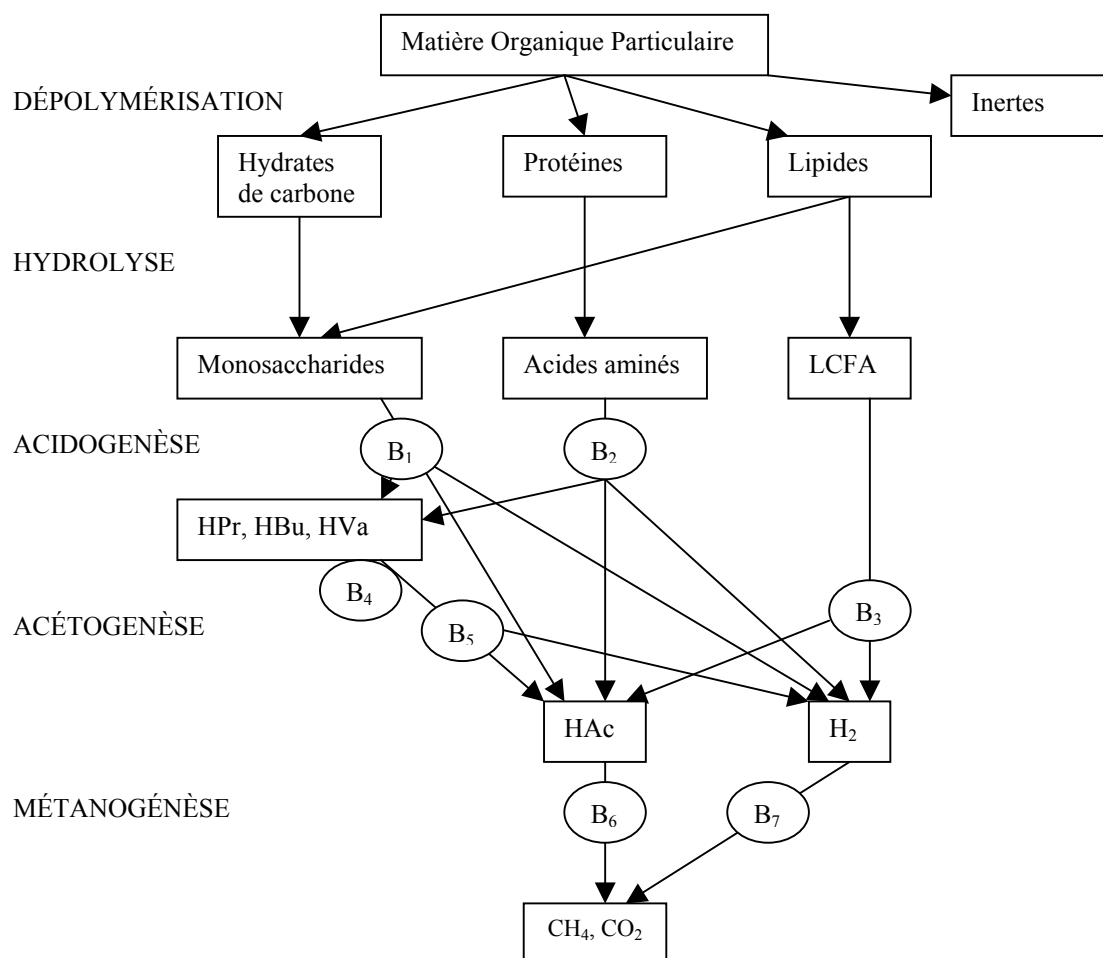
NC : Non Contrôlée mais mesurée

Annexe 3. Exemples de schémas réactionnels biologiques de modèles de dégradation anaérobie

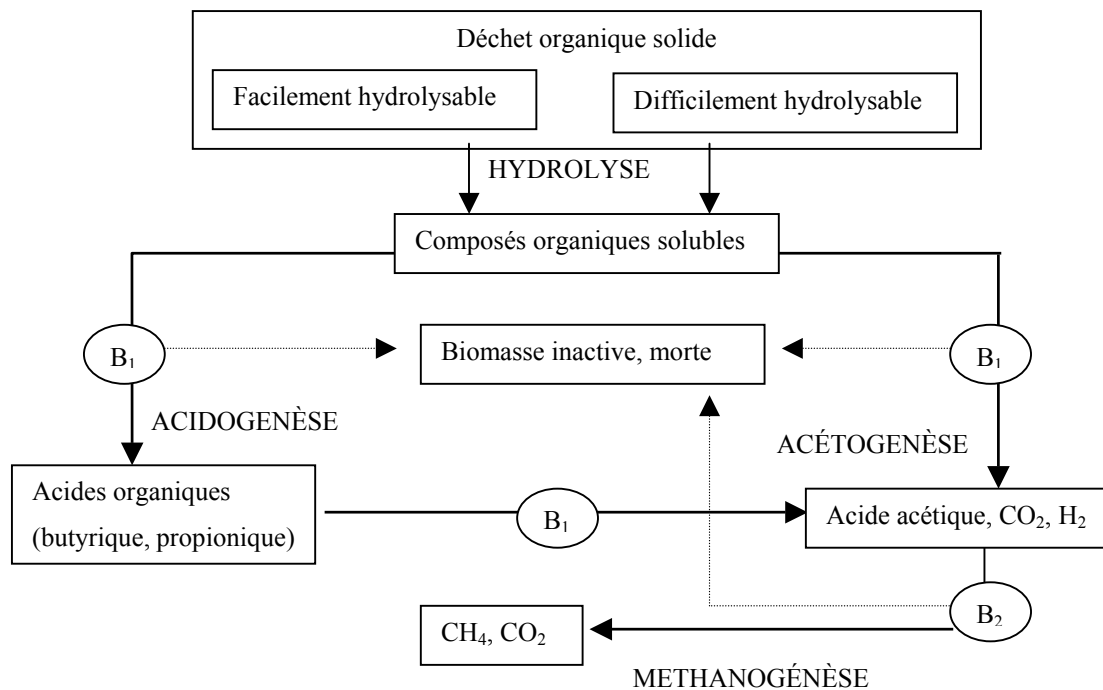
Exemples de schémas réactionnels biologiques de modèles appliqués à la dégradation anaérobie

Afin d'illustrer la diversité des approches possibles, quelques uns des principaux modèles développés pour une application en décharge (mis à part l'ADM1 développé pour des réacteurs) sont présentés ci-dessous. N'est décrite ici que la partie biologique de ces modèles (le « schéma réactionnel ») sans présenter leur structure générale, qui est cependant déterminante.

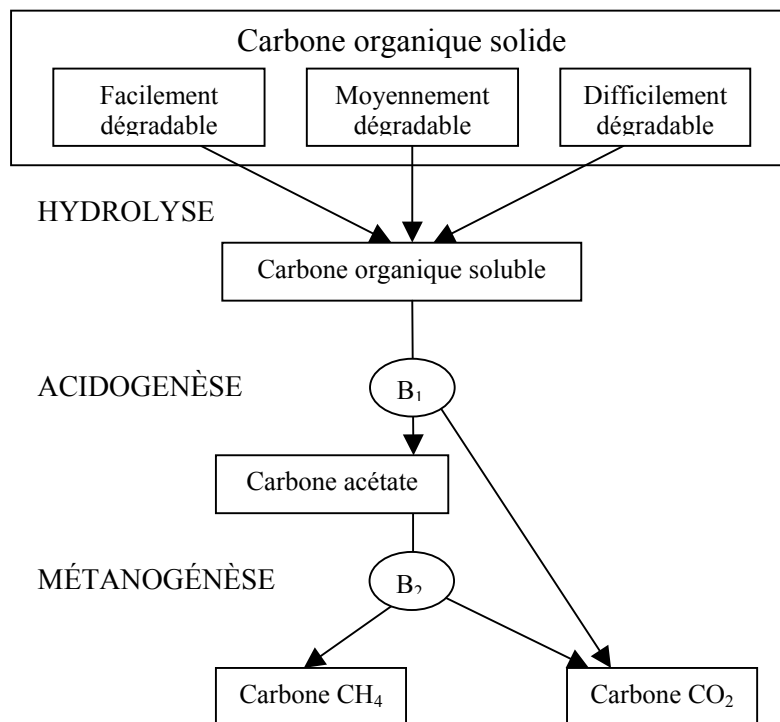
ADM1 Batstone *et al.* (2001)



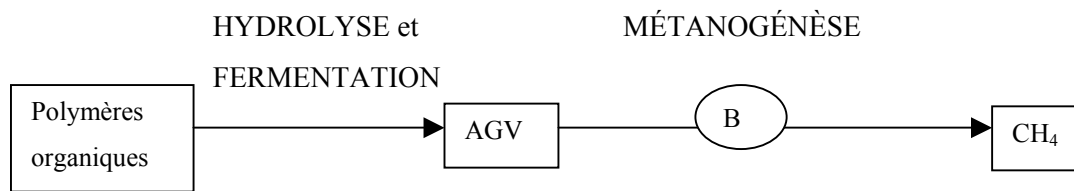
Le modèle se compose de 15 composés biochimiques et de 7 groupes bactériens distincts, 2 groupes d'acidogènes, 3 d'acétogènes et 2 méthanogènes. Il nécessite donc 22 équations différentielles chacune représentant les évolutions d'un pôle matière organique. Remarque : le groupe bactérien B₄ convertit le butyrate et le valérate en propionate, acétate et H₂.

(Haarstrick *et al.*, 2001)

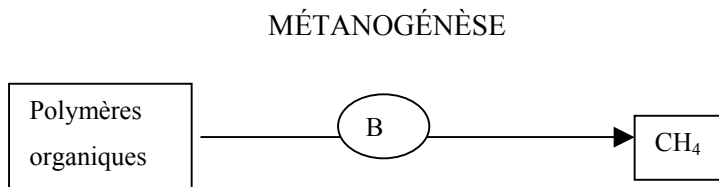
Le modèle comporte donc deux composantes bactériennes, un groupe acidogène / acétogène (regroupés car producteurs d'acides...) et un autre, méthanogène. Il comprend 10 composés biochimiques d'où, un système de 13 équations différentielles.

(El-Fadel *et al.*, 1996)

(Mc Dougall *et al.*, 1999, 2001 ; Veeken & Hamelers, 2000 ; Vavilin, 2002, 2003)



Pommier *et al.*, 2006



Annexe 4. Caractérisations complémentaires

Matières sèches des échantillons « bruts »

Certains matériaux (fractions de DMA et déchets complexes réels) présentaient un taux d'humidité initiale important et ont été séchées préalablement à leur broyage. Le Tableau 50 mentionne le taux de MS initial de ces matériaux mesuré à 70°C selon la norme NF XP X30-408.

Tableau 50 : Taux de matière sèche initial de certains matériaux utilisés

Matériaux		% MS*
Fractions de DMA	DA	23
	DV	56
Déchets complexes	BRUT	47
	STAB	61
	MAT	60
	LAN	60
	FG	55
	FGb	48

* : exprimées en % de la masse humide initiale

Annexe 5. Fractionnement biochimique de Van Soest

Aspects généraux

Le protocole ainsi que le matériel utilisés ont été fournis par le groupe Foss. L'appareillage se compose d'un large bécher placé sur une plaque chauffante et surmonté d'un dispositif de refroidissement des vapeurs. Les échantillons à analyser sont placés dans des capsules spécifiques disposées sur un portoir adapté. Celui-ci peut être introduit facilement dans le bécher d'extraction en ôtant le dispositif de condensation et permet d'agiter les échantillons lors des extractions ainsi que de les rincer et de les égoutter à l'issue de celles-ci, par des mouvements de rotation. Afin de quantifier chacune des quatre fractions organiques en triplicats, 3 prises d'essais sont nécessaires pour chacune des trois extractions soit neuf prises d'essai par échantillon. Un blanc peut être mis en œuvre afin de déterminer la perte de masse due à une éventuelle réactivité entre la capsule et les solutions. 18 places étant disponibles sur le portoir, il est possible d'analyser simultanément deux échantillons maximum si aucun blanc n'est réalisé. Les capsules doivent être préalablement séchées à 105°C pendant 2 heures et refroidies en dessiccateur puis chacune d'entre elles est pesée avec une précision de $\pm 0,1$ mg et assignée à un emplacement sur le portoir. 1 g d'échantillon est introduit dans chaque capsule et une fente est effectuée à l'aide d'une lame de cutter dans le bouchon de chaque capsule pour permettre une fuite de vapeur. A l'issue de chaque extraction, le portoir contenant les échantillons résiduels est égoutté et lavé 10 fois au moins à l'eau bouillante puis 3 fois à l'acétone dans des béchers adaptés supplémentaires. Si cette étape excède 10 min, la totalité du fractionnement doit être recommencé. Trois capsules par échantillon sont ensuite écartées et conservées pour l'analyse ultérieure de leurs teneurs en MS et MV.

Procédure de solubilisations et fractions matières associées

Les compositions et modes de préparation des solutions d'extraction sont détaillés ci-après.

La première extraction est effectuée par un traitement à l'eau bouillante de 30 min et à la solution au détergent neutre à ébullition de 1 h. La fraction organique des composés insolubles dans cette solution est dénommée NDF_{org} (Neutral Detergent Fiber). Cette dernière est théoriquement la somme des polymères suivants : cellulose, hémicellulose, lignine, partie des pectines. Elle peut contenir par ailleurs diverses substances fortement liées à ces polymères (protéines, amidon, tanins). La fraction organique des composés solubilisés pendant ce traitement est désignée SOL.

La seconde extraction est réalisée à l'aide d'une solution au détergent acide à ébullition pendant 1 h. La fraction organique des composés insolubles dans le détergent acide est dénommée ADF_{org} (Acid Detergent Fiber). L' ADF_{org} est théoriquement la somme des celluloses et de la lignine. Elle peut contenir par ailleurs diverses substances fortement liées à ces polymères tels que des hémicelluloses et/ou des composés azotés. La différence $NDF_{org} - ADF_{org}$ est une approximation des hémicelluloses désignées HEM.

La lignine sulfurique appelée aussi ADL_{org} (Acid Detergent Lignin) est la fraction organique du résidu obtenu par action de l'acide sulfurique à 72 % sur le résidu ADF_{org} . Cette extraction est effectuée pendant 1 h en rajoutant de l'acide si nécessaire. Le portoir est remué régulièrement, au moins 2 fois

par heure. La différence $ADF_{org} - ADL_{org}$ est une approximation de la cellulose, dénommée CEL. L' ADL_{org} est théoriquement la somme des lignines et des cutines. Elle peut contenir par ailleurs diverses substances fortement liées à ces polymères tels que composés azotés. Elle est désignée LIG.

Les fractions organiques NDF_{org} , ADF_{org} et ADL_{org} sont mesurées par calcination (% MV). Les masses de chaque résidu d'extraction sont exprimées en pourcentage de la quantité de matière organique (matière volatile) initialement introduite. On en déduit les quantités relatives de fractions solubilisées pendant l'extraction : $SOL = 100 - NDF_{org}$; $HEM = NDF_{org} - ADF_{org}$; $CEL = ADF_{org} - ADL_{org}$; $LIG = ADL_{org}$

Composition et mode de préparation des solutions d'extraction

- **Solution au détergent neutre** : 30 g de sodium dodecyl sulfate dans un large bécher sont dissous dans environ 0,4 L d'eau sous agitation magnétique. 18,61 g d'EDTA-Na, 6,81 g de tétraborate de sodium décahydraté et 4,56 g d'hydrogénophosphate de sodium sont successivement ajoutés à la solution agitée jusqu'à leur dissolution complète. Transvasée dans une fiole jaugée de 1 L, 10 ml de triéthylèneglycol sont ajoutés et le volume est ajusté à 1 L avec de l'eau. Le pH doit se situer entre 6,9 et 7,1.

- **Solution au détergent acide** : 20 g d'hexadécyltriméthylammonium bromure sont pesés directement dans une fiole jaugée de 1 L. Environ 0,8 L d'eau sont ajoutés puis 26,7 mL d'acide sulfurique concentré (95-97 %). La solution est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique jusqu'à dissolution complète puis complétée à 1 L avec de l'eau.

- **Réactif d'extraction acide** (H_2SO_4 72%) : 440 mL d'eau sont ajoutés dans un bécher de 2 L réfrigéré puis, lentement, environ 750 mL d'acide sulfurique concentré. Le mélange ne doit être utilisé que lorsqu'il est revenu à température ambiante. La pesée de 100 ml de cette solution doit être comprise entre 162,9 et 163,9 mg. Si tel n'est pas le cas, la densité doit être ajustée à $1,634 \pm 0,005$ avec de l'eau ou de l'acide.

Résultat et remarques

L'analyse n'a été réalisée de manière adéquate que sur la bagasse de canne à sucre (BAG).

Pour les différents déchets complexes testés, plusieurs problèmes ont été rencontrés : hydrolyse excessive du déchet lors des premières extractions rendant inexploitable les fractions résiduelles (pour certains matériaux, une masse initiale > 1 g doit être utilisée), débordement du déchet hors des capsules (le protocole conseille de réaliser une fente sur le capuchon qui devrait être évitée) ou encore hydrolyse des capsules lors des dernières extractions (le protocole de préparation de la solution acide, basé sur des mesures de densité, devrait être modifié). De plus, la préparation des solutions et le protocole d'analyse se sont avérés relativement contraignants. L'expérimentation nécessite deux opérateurs, beaucoup de temps et des quantités importantes d'eau bouillante et d'acétone.

Un protocole simplifié paraît préférable. Le matériel d'extraction pourrait être utilisé pour ne déterminer que certaines fractions, par exemple : une soluble, une autre hydrolysable à l'acide et une dernière réfractaire, composée des fractions ligneuses et des plastiques.

Annexe 6.

Système de suivi de l'activité des inoculum anaérobies

Une activité importante des inoculum s'avère primordial à la réalisation de tests répétables, rapides et fiables. Une des problématiques consiste à l'obtention d'un inoculum actif i.e. présentant une forte concentration en microorganismes mais ne contenant toutefois pas trop de matières dégradables résiduelles qui conduiraient potentiellement à une surévaluation du PBM des échantillons testés. Afin de simplifier la gestion des inoculum en terme de suivi et d'alimentation, des réacteurs « batch » équipés de systèmes d'acquisition automatique de la pression ont été mis en œuvre. Le réacteur lui-même a été constitué d'un flacon Schott de 2 ou 5 litres surmonté d'un flacon de garde de un litre permettant l'obtention d'un volume gazeux adéquat aux productions attendues et évitant également les remontées de boues dans le circuit gazeux. Un agitateur magnétique assurait le mélange de la boue. Après le flacon de garde, le circuit gazeux a été séparé en deux, une section conduisant à une électrovanne permettant le dégazage du système, l'autre étant relié au manomètre pour les mesures de pressions. La Figure 67 propose un schéma du dispositif.

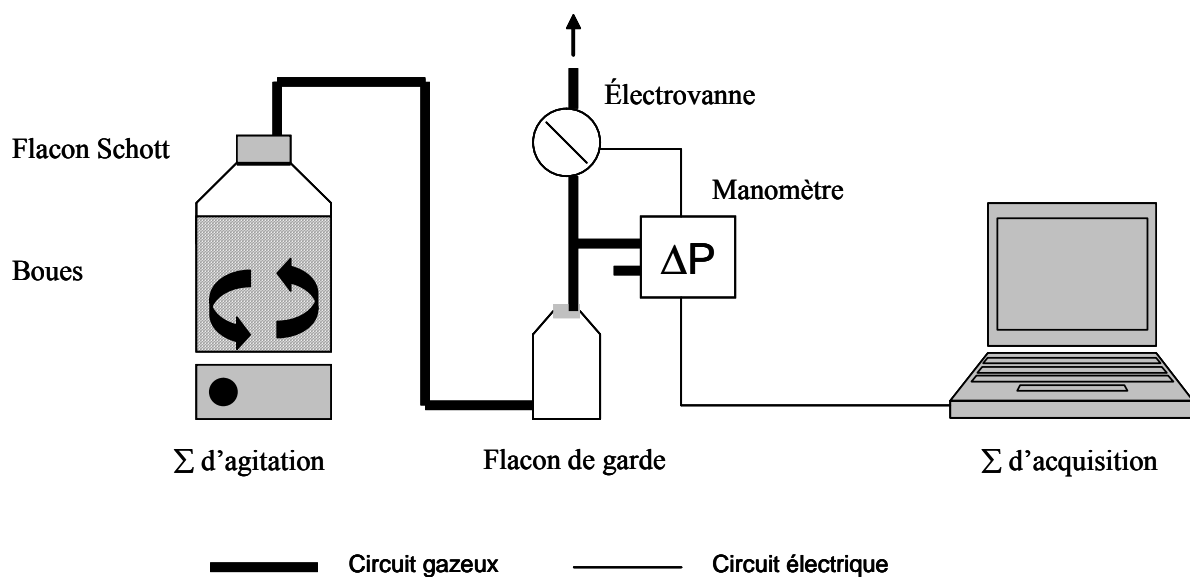


Figure 67 : Schéma du dispositif réalisé pour l'entretien des inoculum et le suivi de la production de biogaz

Le manomètre équipé d'un relais permet le contrôle de l'électrovanne afin de maintenir le système entre deux seuils de pression. Une fois le seuil haut atteint, l'électrovanne est ouverte et le circuit dégazé jusqu'au seuil bas. Le manomètre est lui-même relié à un ordinateur pour l'acquisition des données et leur visualisation en temps réel. La Figure 68 illustre les données typiques obtenues après alimentation d'un réacteur à l'aide d'un mélange de cellulose et d'extraits de levures.

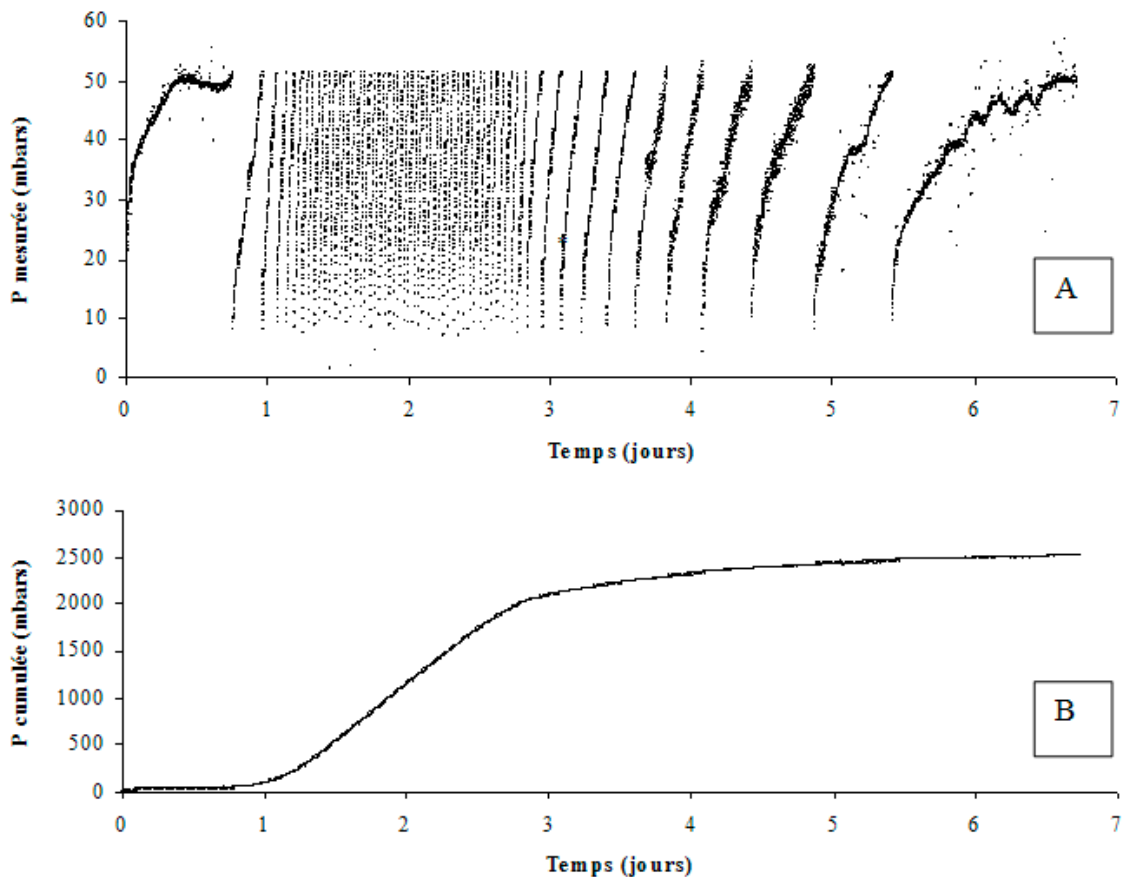


Figure 68 : Exemples d'acquisition de pressions à l'aide du manomètre à seuil (A) et de production cumulée obtenues après traitement des données (B) à l'issue de l'alimentation du réacteur

Quelques modifications ont été étudiées. Le dispositif d'agitation dit « de Bordeaux » présenté en détail par Wilkie *et al.* (2004) a également été expérimenté et s'est avéré efficace et relativement simple de mis en œuvre. Il présente quelques avantages vis-à-vis de l'agitateur magnétique. A l'aide de ce dernier, il est notamment difficile de réaliser une agitation intermittente car la viscosité de la boue ne garantit pas la reprise de l'agitation. De plus, en fonctionnement permanent, l'agitateur magnétique présente une durée de vie limitée et peut constituer une source de chaleur excessive.

Des manomètres sans relais ont également été expérimentés. Ils permettent une acquisition des pressions jusqu'à + 1000 mbars par rapport à la pression atmosphérique. Le dispositif était identique à celui présenté Figure 67 sans l'utilisation d'électrovanne, le dégazage devant être réalisé manuellement. Les deux systèmes (avec seuil et électrovanne ou sans seuil) ont été testés en parallèle sur 12 heures après alimentation de deux réacteurs dans des conditions similaires. Les résultats obtenus témoignent de l'équivalence des deux systèmes (*cf.* Figure 69), les différences de pression n'ayant qu'un impact négligeable (les travaux de Polanco *et al.* (2005) font état de conclusions similaires). Le dispositif à seuil permet toutefois d'éviter l'occurrence de pressions excessives susceptibles d'endommager les flacons et/ou de générer des fuites.

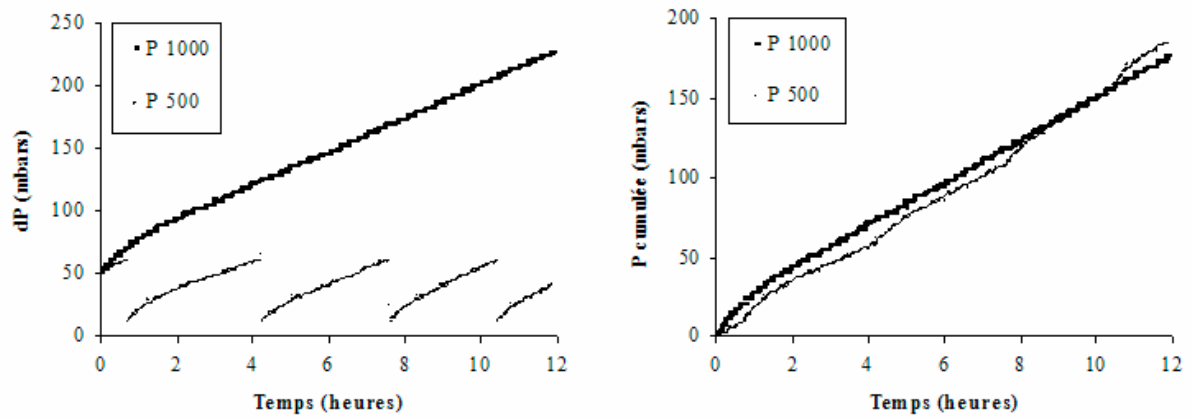


Figure 69 : Comparaison des systèmes d'acquisition de pression, avec seuil (P 500) et sans seuil (P 1000), après alimentation de deux réacteurs dans des conditions similaires

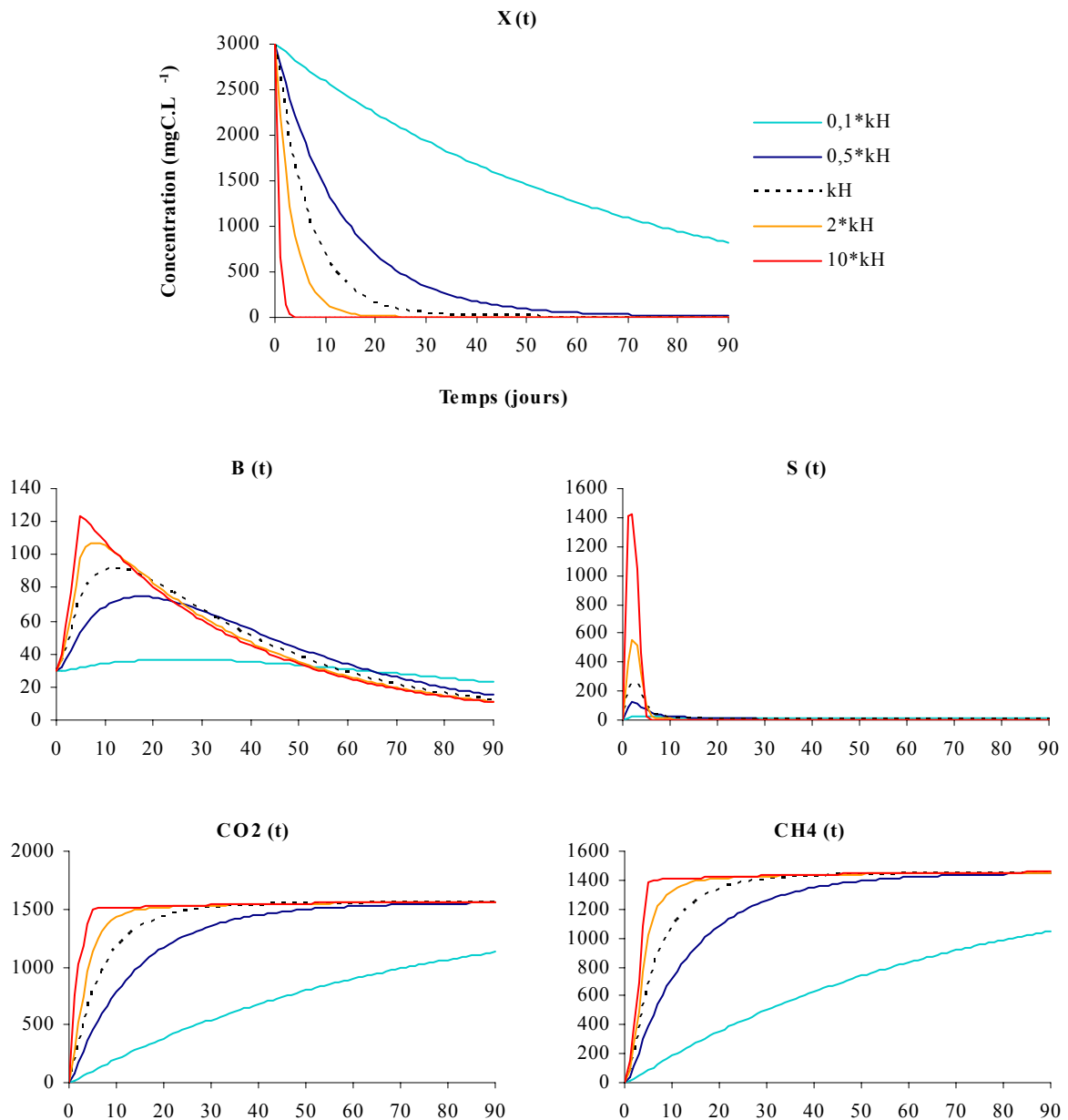
Annexe 7. Sensibilité du modèle « hydrolyse / méthanogenèse » aux valeurs des différents paramètres biologiques et aux conditions initiales en substrat complexe et bactéries méthanogènes

Les figures suivantes présentent l'évolution de chaque variable dynamique du système présenté § I.1.2 Partie C (X(t), concentration en matière organique complexe ; S(t), concentration en matière organique soluble ; B(t), concentration en bactéries méthanogènes, CO₂(t), concentration en dioxyde de carbone et CH₄(t), concentration en méthane) pour chacune des simulations réalisées. Les conditions ont été spécifiées en détail § I.1.2.d Partie C et sont rappelées dans le tableau suivant :

Tableau 51 : Rappel des conditions mises en œuvre pour l'analyse de sensibilité

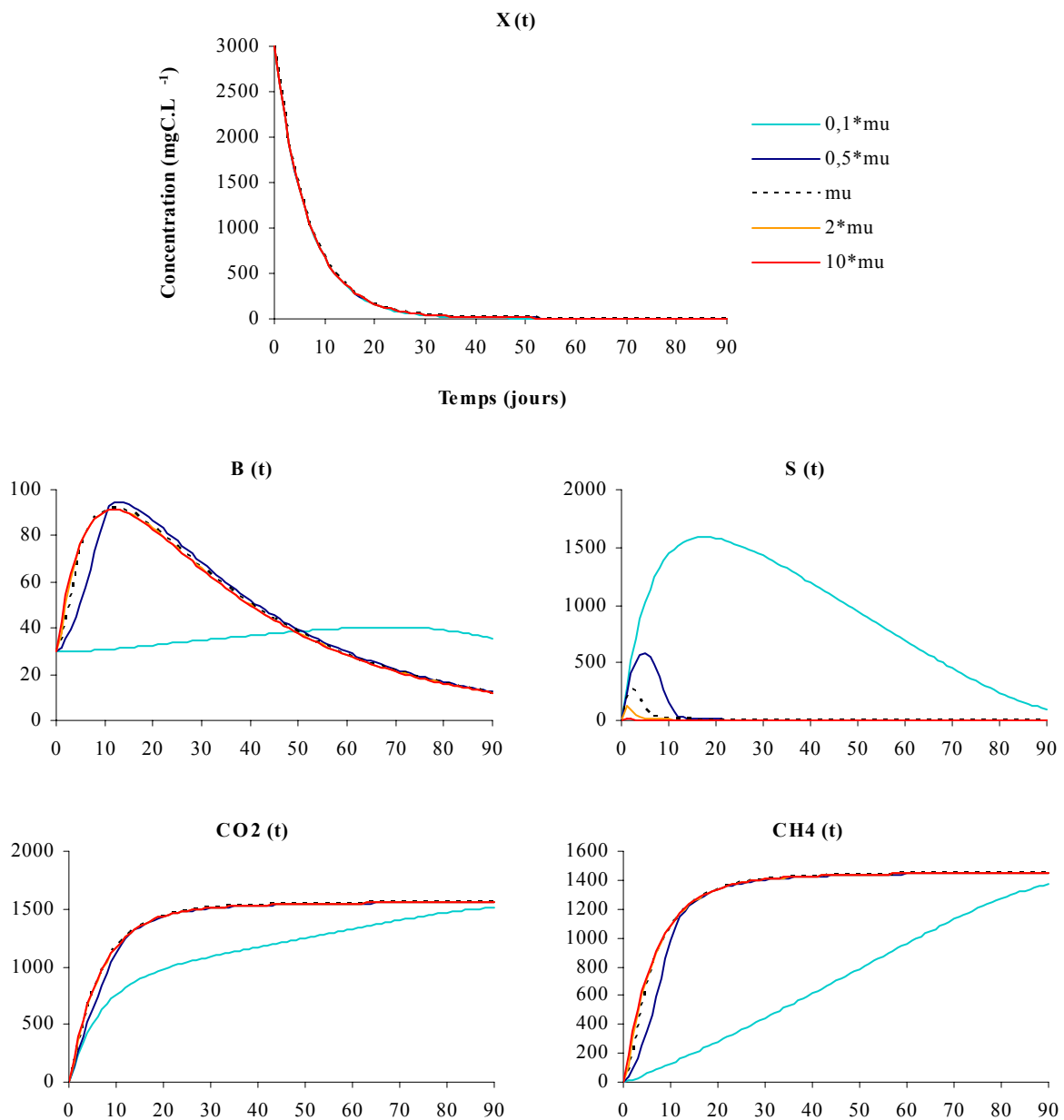
Simulation	Variables		Valeurs	
	Nom	Symbole (unités)	de base	de « sensibilité »
1	Constante d'hydrolyse	k_H (d ⁻¹)	0,15	× (0,1 ; 0,5 ; 2 ; 10)
2	Taux de croissance	μ_m (d ⁻¹)	0,4	× (0,1 ; 0,5 ; 2 ; 10)
3	Constante de demi saturation	K_S (mg C.L ⁻¹)	160	× (0,1 ; 0,5 ; 2 ; 10)
4	Taux d'utilisation du substrat	Y (mgC.mgC ⁻¹)	0,05	× (0,1 ; 0,5 ; 2 ; 10)
5	Taux de mortalité	k_d (d ⁻¹)	0,03	× (0,1 ; 0,5 ; 2 ; 10)
6	[C] initiale en MO complexe	X0 (mgC.L ⁻¹)	3000	× (0,05 ; 0,1 ; 0,5 ; 2 ; 10 ; 20)
7	[C] initiale en microorganismes	B0 (mgC.L ⁻¹)	30	× (0,05 ; 0,1 ; 0,5 ; 2 ; 10 ; 20)

Simulation n°1 : Sensibilité du modèle aux valeurs de la constante d'hydrolyse k_H



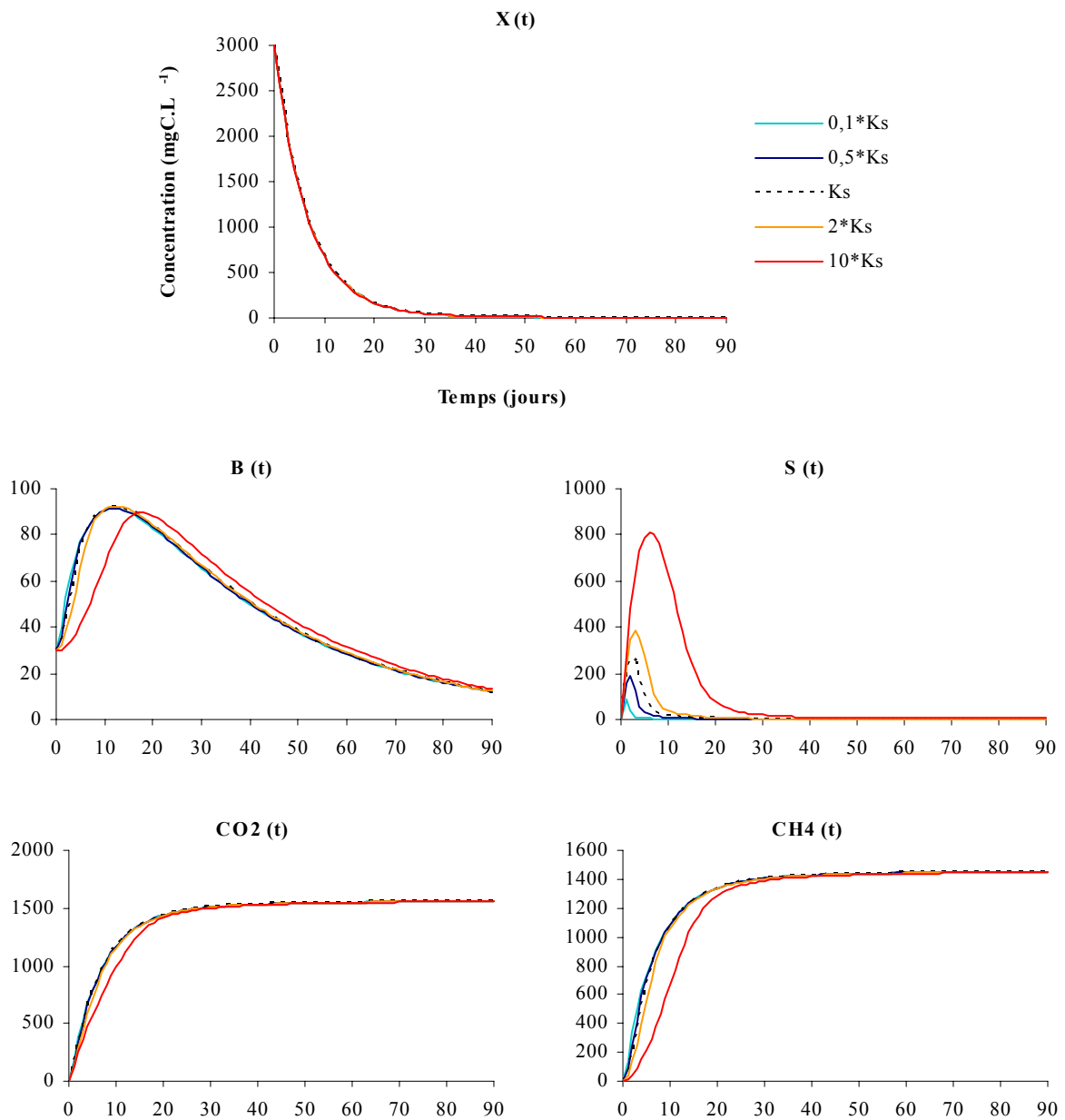
Les valeurs de la constante d'hydrolyse ont une influence considérable sur l'ensemble des variables dynamiques du système. Plus la vitesse de l'hydrolyse est élevée, plus le développement des bactéries méthanogènes est conséquent et plus la concentration en microorganismes maximale atteinte est importante. De la même manière, et ce malgré le développement plus important des bactéries, la MO soluble (S) atteint des concentrations plus élevées, avant d'être rapidement entièrement consommée quelque soit la vitesse d'hydrolyse. Les productions de biogaz (dioxyde de carbone et méthane) sont directement liés aux cinétiques de l'hydrolyse et présentent des formes exponentielles étant donné les conditions simulées ici (et notamment la quantité de substrat initiale vis-à-vis de la quantité de bactéries initiales ; cf. simulation 6 et 7 où ces conditions initiales sont modifiées).

Simulation n°2 : Sensibilité du modèle aux valeurs du taux de croissance des bactéries méthanogènes μ



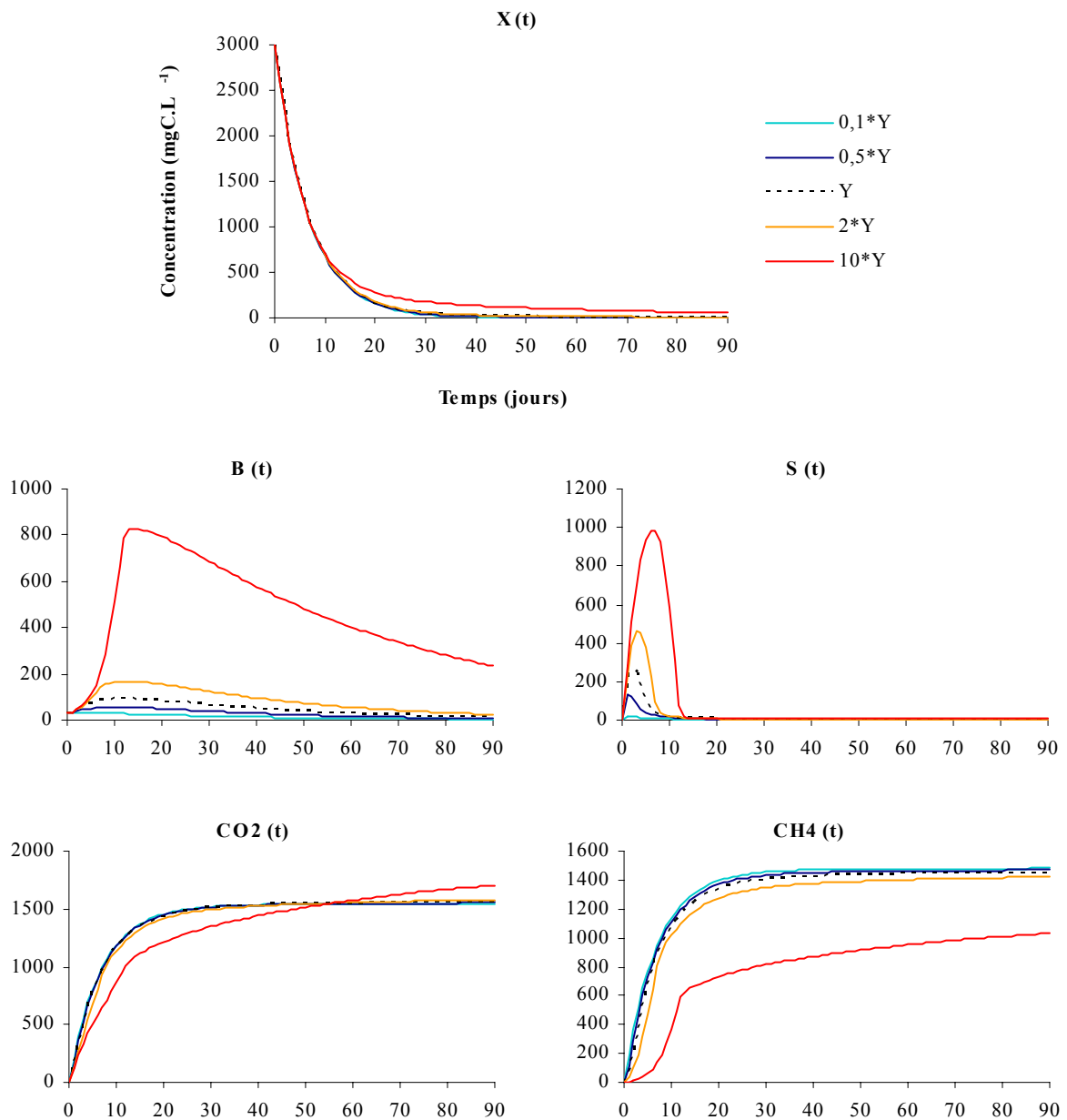
Mis à part pour sa valeur la plus faible ($0,04 \text{ j}^{-1}$), les valeurs du taux de croissance des bactéries méthanogènes n'ont que très peu d'influence sur l'évolution des différentes variables dans les conditions utilisées ici. La croissance des bactéries est d'avantage limitée par la concentration de substrat disponible $S(t)$, elle-même limitée par la vitesse de l'hydrolyse, que par la valeur du taux de croissance. Pour la valeur la plus faible, la croissance des bactéries est cependant fortement ralentie, entraînant une accumulation importante de la MO soluble précédant sa consommation par l'activité bactérienne. La production de biogaz est par conséquent cinétiquement impactée et plus particulièrement celle de méthane, directement liée à l'activité des bactéries méthanogènes (une partie du CO_2 est produite lors de la phase d'hydrolyse et l'influence est donc moins importante).

Simulation n°3 : Sensibilité du modèle aux valeurs de la constante de demi saturation K_S

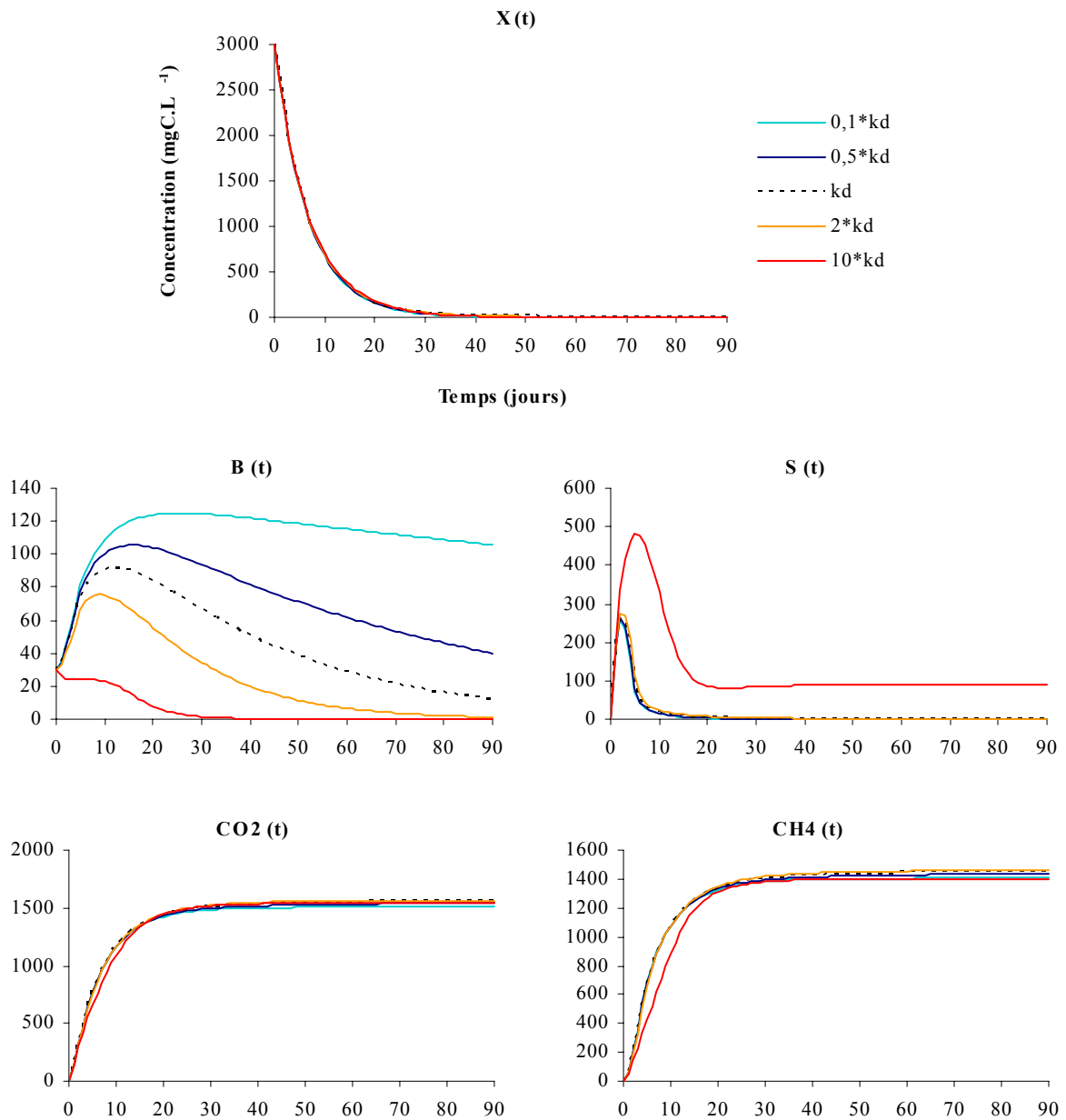


Les valeurs de la constante de demi saturation testées ne présentent pas un impact considérable sur l'évolution du système et notamment sur les productions de dioxyde de carbone et de méthane. Dans les conditions simulées ici, le taux de croissance maximal des bactéries est rapidement atteint, et ce quelle que soit la valeur de K_S , comme en témoignent les évolutions similaires des concentrations en bactéries méthanogènes. Toutefois, pour la valeur testée la plus élevée (1600 mgC.L^{-1}), le taux de croissance maximal des bactéries n'est pas atteint ($S_{\max} \ll K_S$) impliquant un léger retard sur les évolutions des concentrations en bactéries et, par conséquent, du méthane produit.

Simulation n°4 : Sensibilité du modèle aux valeurs du taux d'utilisation du substrat Y

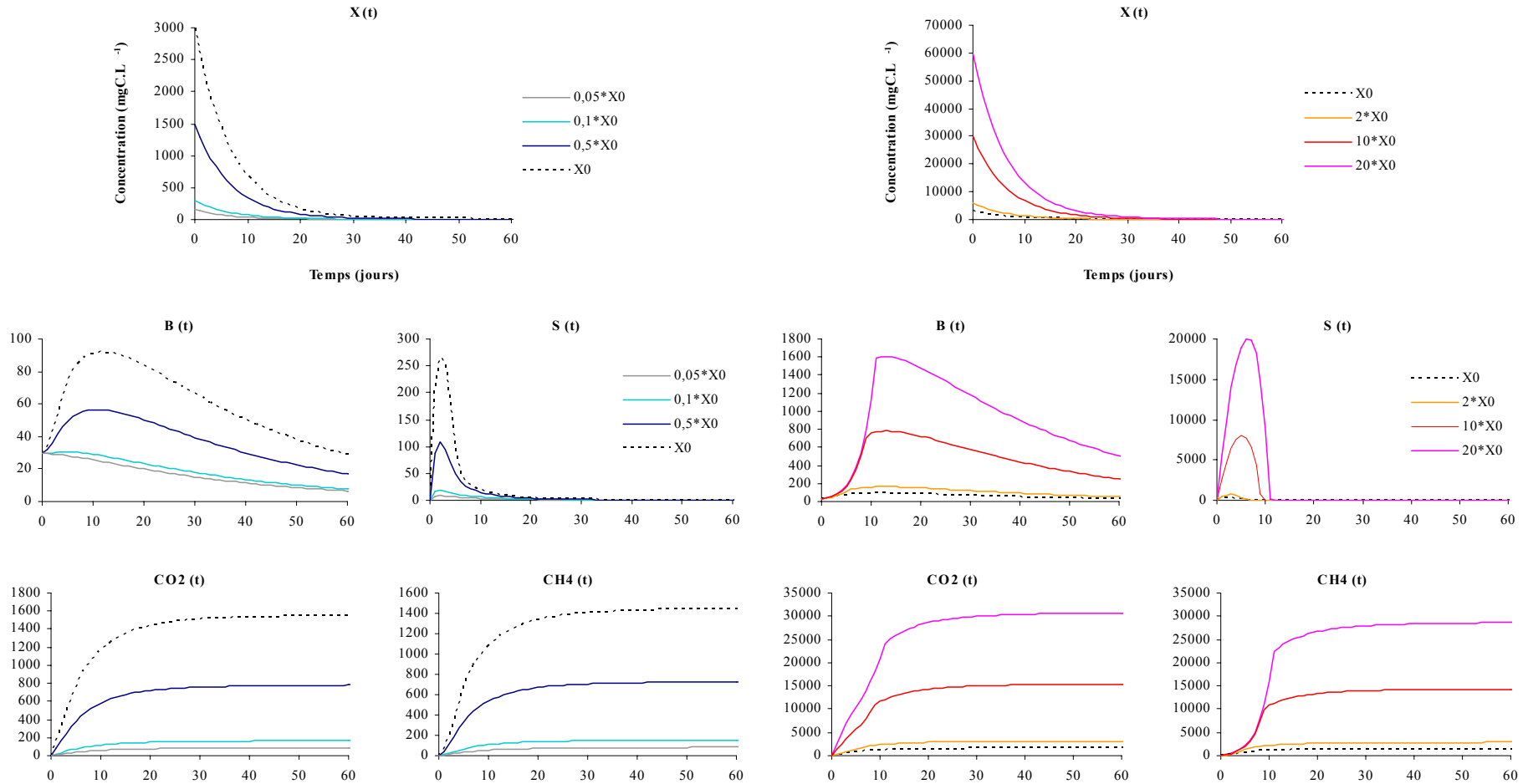


Mis à part pour sa valeur la plus élevée ($0,5 \text{ mgC(B).mgC(S)}^{-1}$), les différentes valeurs testées du taux d'utilisation du substrat n'influent que légèrement sur l'évolution du système. Pour la valeur la plus élevée, l'impact est important sur l'ensemble des variables du système. Le développement des bactéries est très important et atteint des concentrations élevées. En effet, dans ces conditions, pour deux mgC de substrat dégradé, un mgC bactérien est synthétisé. En conséquence, beaucoup moins de méthane est produit par unité de substrat dégradé et la stoechiométrie de la réaction est donc affectée. Une fois la totalité du substrat consommé ($t \approx 15$ jours), la production de méthane continue toutefois proportionnellement à la mortalité bactérienne du fait du recyclage de la biomasse inactive en tant que nouveau substrat. Cet effet s'observe également sur l'évolution des concentrations en MO complexe (X) où des valeurs non nulles persistent après 40 jours de dégradation du fait de cette activité endogène.

Simulation n°5 : Sensibilité du modèle aux valeurs du taux de mortalité k_d 

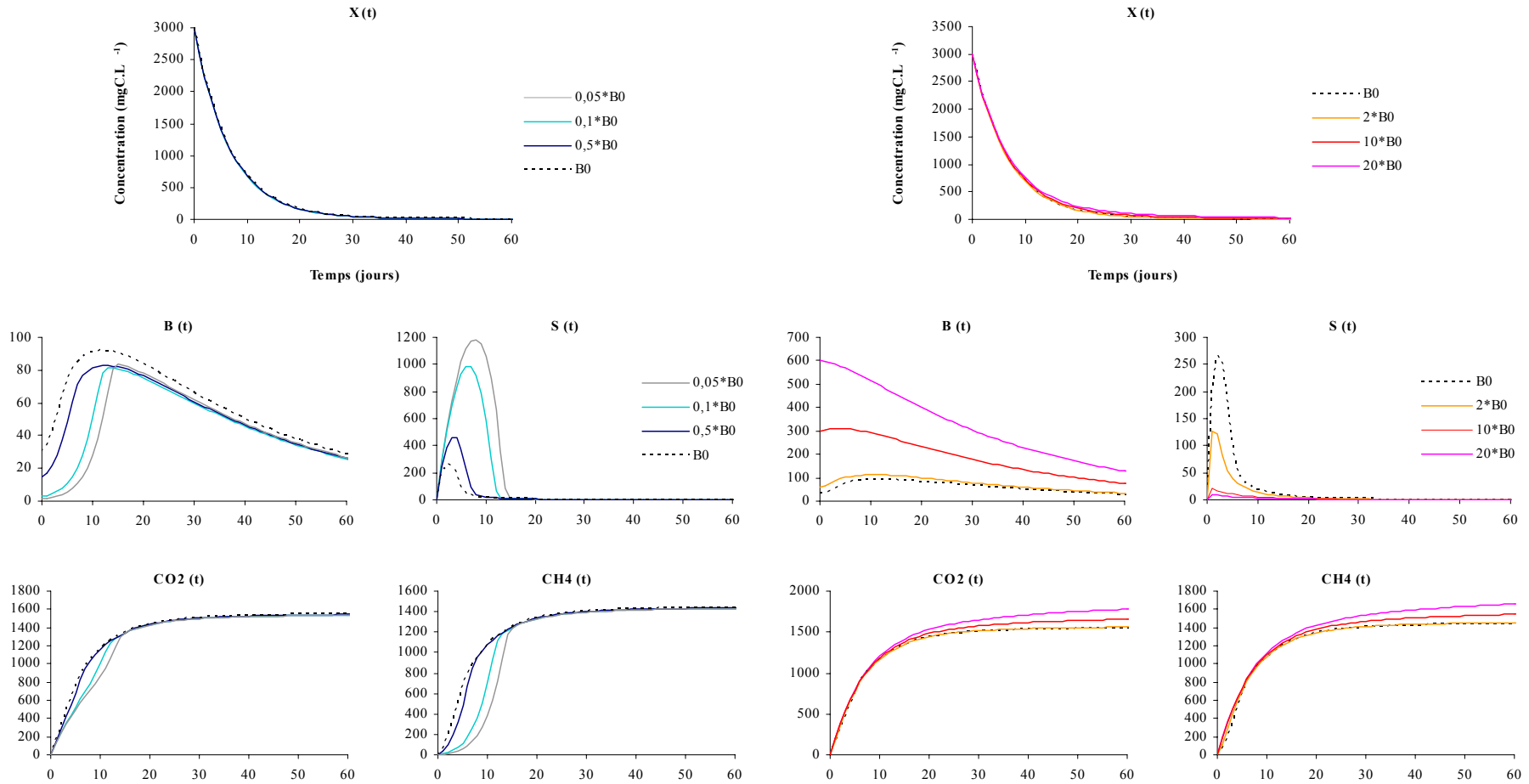
Les différentes valeurs de la constante de mortalité affectent principalement les évolutions des concentrations en bactéries et notamment les concentrations finales (au terme de 90 jours de dégradation). Pour les constantes les plus faibles, la concentration en bactérie ne diminue que très faiblement et la concentration à 90 jours est par conséquent très élevée, plus de trois fois plus importante qu'initialement. Les autres variables du système ne sont que très peu affectées par les valeurs du taux de mortalité, mis à part la concentration en MO soluble S qui présente une fraction ultime non dégradée pour la valeur du taux de mortalité la plus élevée. Pour cette valeur ($k_d = 0,4 \text{ j}^{-1}$), la croissance bactérienne (avec un taux de $0,4 \text{ j}^{-1}$ également) est dominée par la mortalité et la quantité de bactérie au-delà de 30 jours de dégradation est quasi nulle d'où la persistance d'une fraction de substrat hydrolysé (étape non biologique ici) mais non dégradée par les bactéries méthanogènes.

Simulation n°6 : Sensibilité du modèle aux valeurs de conditions initiales en substrat complexe X(0)



Pour une représentation plus claire des résultats, les graphiques des simulations réalisées pour les valeurs inférieures et supérieures à la valeur de base (cf. **Tableau 51**) ont été séparés partie de gauche et de droite respectivement. Les résultats sont discutés ci après.

Simulation n°7 : Sensibilité du modèle aux valeurs des conditions initiales en bactéries méthanogènes B(0)



Pour une représentation plus claire des résultats, les graphiques des simulations réalisées pour les valeurs inférieures et supérieures à la valeur de base (cf. **Tableau 51**) ont été séparés, partie de gauche et de droite respectivement. Les résultats sont discutés ci après.

Simulation n°6 : Sensibilité du modèle aux valeurs de conditions initiales en substrat complexe X(0)

Mises à part les différences de concentrations maximales atteintes pour les variables $B(t)$, $S(t)$, $CO_2(t)$ ou $CH_4(t)$ inhérentes (et proportionnelles) aux différentes concentrations initiales en MO complexe simulées, il est remarquable que les cinétiques de productions du biogaz et plus particulièrement du méthane sont modifiées. Pour des concentrations initiales faibles en MO complexe, les productions de méthane présentent une allure exponentielle (graphique de gauche) tandis que pour des concentrations élevées, elles ont une allure sigmoïdale (graphique de droite). Ainsi, lorsque peu de substrat dégradable est disponible, ce dernier est très vite utilisé et devient rapidement limitant. La cinétique de production de méthane est alors directement liée à la cinétique de l'hydrolyse. Pour les concentrations les plus faibles (150 et 300 $mgC.L^{-1}$), il est d'ailleurs remarquable que la quantité de substrat disponible n'a même pas permis une augmentation de la concentration initiale en bactérie. En revanche, pour les concentrations les plus élevées en MO complexe initiale, les productions cumulées de méthane lors des premiers jours sont proportionnelles aux concentrations bactériennes qui augmentent de manière considérables. La production de méthane présente alors une allure sigmoïdale typique d'une croissance microbienne en « batch ».

Simulation n°7 : Sensibilité du modèle aux valeurs des conditions initiales en bactéries méthanogènes B(0)

Les effets cinétiques de la concentration initiale en bactéries méthanogènes sont ici clairement visibles sur les productions de biogaz, et tout particulièrement de méthane. Pour des concentrations initiales élevées en microorganismes, la MO soluble (S) est rapidement convertie en biogaz et ne s'accumule que très peu ($S(t) < 300 mgC.L^{-1}$). Pour les concentrations les plus élevées, la croissance bactérienne est même inexistante ($dB/dt < 0$), tout comme dans le cas précédent, simulation n°6, avec une très faible concentration en substrat. La production de biogaz présente alors une allure exponentielle directement liée à la cinétique de l'hydrolyse. Du fait du recyclage de la biomasse inactive, les productions cumulées ultimes de biogaz présentent des différences significatives. Dans le cas contraire (faibles concentrations initiales en bactéries), la production de méthane présente des phases de latence plus ou moins importantes, les phases les plus longues étant associées aux concentrations initiales en bactéries les plus faibles. La production de biogaz est alors limitée, non plus par l'hydrolyse, mais par le fort développement bactérien initial. En parallèle, la MO soluble s'accumule de manière importante, jusqu'à des valeurs de 1200 $mgC.L^{-1}$, durant le temps nécessaire au développement des bactéries qui vont la consommer. Les productions de méthane présentent ainsi des formes sigmoïdales.
