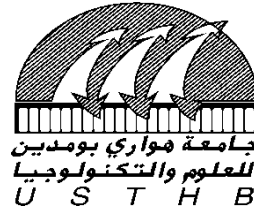


**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène**

**Faculté De Génie Mécanique Et Génie Des Procédés**



**THESE**

Présentée pour l'obtention du **diplôme de DOCTORAT 3<sup>eme</sup> Cycle (LMD)**

**En : GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : GENIE DES PROCEDES INDUSTRIELS**

**Par : ZERROUKI Souhaib**

**Sujet**

**VALORISATION DES EFFLUENTS INDUSTRIELS POUR LA PRODUCTION DE BIOGAZ**

Soutenue publiquement, le 04/02/2016, devant le jury composé de :

Mme BENSMAILI Aicha	Professeur à l'USTHB	Présidente
Mme BENTAHAR Fatiha	Professeur à l'USTHB	Directrice de thèse
Melle RIHANI Rachida	Maître de Conférence/A à l'USTHB	Co-Directrice de thèse
M HANINI Salah	Professeur à l'Université de Médéa	Examinateur
Mme MOHELLEBI Faroudja	Professeur à l'ENP	Examinatrice
Mme SADAoui Zahra	Professeur à l'USTHB	Examinatrice
Mme N.P FERHAT	Responsable à NCA-Rouïba	Invitée

---

**DEDICACE**

Je dédie ce modeste travail à :

**Mes parents**

Mes frères et Mes sœurs

Ma famille

Mes amis

---

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire des phénomènes de transferts de l'institut de génie mécanique et de génie des procédés à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene.

En premier lieu ma directrice de thèse Mme **F. BENTAHAR** Professeur à l'USTHB qui m'a accueilli dans son laboratoire et qui m'a fait découvrir un domaine de recherche passionnant, pour ses conseils, ses encouragements, l'orientation et sur les critiques qu'elle m'a prodigué durant toute la période de thèse. C'est avec son soutien que ce travail a pu aboutir. Qu'elle trouve ici l'expression de ma plus profonde gratitude et de mon admiration pour ses qualités scientifiques, Merci encore.

Je remercie également ma Co-directrice de thèse *M<sup>elle</sup>* **R. RIHANI** Maître de conférences à l'USTHB d'avoir accepté de diriger de très près mes travaux de thèse. Je la remercie de tout cœur pour mille et une petites ou grandes choses : pour son soutien quotidien, ses conseils, son esprit critique et de sa disponibilité.

Mme **A. BENSMAILI**. Professeur à l'USTHB m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de soutenance. Je l'en remercie vivement.

Je suis reconnaissant à M. **S. HANINI** Professeur à l'Université de Médéa, Mme **F. MOHELLEBI** Professeur à l'Ecole Nationale polytechnique, et Mme **Z. SADAoui** Professeur à l'USTHB d'avoir accepté la tâche d'examiner cette thèse malgré leurs charges de travail.

Je remercie également Mme **N.P FERHAT** responsable, à NCA de Rouïba, sans elle ce travail n'aurait pas été possible.

Un grand merci plus particulièrement à notre technicienne du laboratoire *M<sup>elle</sup>* **S.BENTOURKI** pour l'aide apportée au niveau des manipulations. Je tiens à remercier aussi les membres du laboratoire LPDT, pour leur aide et l'ambiance de travail créée au sein du laboratoire.

Enfin, merci à tous ceux qui m'ont toujours soutenu.

---

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	1
<b>CHAPITRE I REVUE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
I.1 Définition des rejets : déchets et effluents	4
I.2 Effluents industriels	5
I.2.1 Effluents industriels biodégradables	5
I.2.2 Evaluation de la biodégradabilité d'un effluent	6
I.2.3 Valorisation des effluents	6
I.3 Méthanisation	7
I.3.1. Historique	7
I.3.2 Principe général de la méthanisation	8
I.3.3 Processus de digestion anaérobie	8
a) Hydrolyse	8
b) Acidogénèse	9
c) Acétogénèse	9
d) Méthanogénèse	10
I.3.4 Physico-chimie de la méthanisation	11
a) Température	11
b) pH	11
c) Homogénéité du substrat	12
d) Concentration en matière organique dans les substrats	12
e) Rapport C/N	12
f) Nutriments	12
I.3.5 Technologies de méthanisation des effluents industriels	13
a) Procédés à biomasse libre	14
b) Procédés à biomasse fixée	15
I.4 Optimisation par plan d'expériences	17
a) Réponse, facteur, niveau	18
b) Variables codées	18
c) Domaine expérimental	19
I.5 Travaux antérieurs	19
<b>CHAPITRE II MATERIELS ET METHODES</b>	
II.1 Dispositif expérimental	24
II.2 Méthodes d'analyses	25
II.2.1 Dosage de la demande chimique en oxygène (DCO)	25
II.2.2 Comptage cellulaire	25
II.2.3 Dosage des protéines	25
II.2.4 Dosage des sucres totaux	26
II.2.5 Dosage de l'azote ammoniacal	26
II.2.6 Détermination de la matière sèche (MS)	26
II.2.7 Détermination de la matière volatile (MV)	26
II.2.8 Détermination de la matière en suspension (MES)	26

---

II.2.9 Analyse du biogaz	27
a) Mesure du volume de biogaz	27
b) Composition du biogaz	27
II.2.10 Analyse des acides gras volatiles	27
II.2.11 Mesure des paramètres physico-chimiques	27
<b>CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSION</b>	
III.1 Origine et caractérisation du substrat	28
III.2 Essai préliminaire	29
III.2.1 Evolution du pH	29
III.2.2 Biomasse	30
III.2.3 Demande chimique en oxygène	31
III.2.4 Production volumique de biogaz	32
III.2.5 Analyse de biogaz	33
III.2.6 Sucres totaux	34
III.2.7 Azote ammoniacal	35
III.3 Etude paramétrique	37
III.3.1 Effet du pH	37
a) Biomasse	37
b) Demande chimique en oxygène	38
c) Evolution du pH	40
d) Production volumique de biogaz	41
e) Analyse de biogaz	42
f) Sucres totaux	43
III.3.2 Effet des additifs	44
a) Biomasse	45
b) Production volumique de biogaz	46
c) Demande chimique en oxygène	47
d) Sucres totaux	48
III.4 Optimisation par plan d'expériences	50
III.4.1 Détermination des équations du modèle pour les deux réponses	51
III.4.2 Effets simples	53
III.4.3 Effets d'interaction	54
III.4.4 Surface de réponse	55
III.4.5 Analyse de la variance ANOVA	57
III.4.6 Diagramme de Pareto	58
<b>CHAPITRE IV MODELISATION DES RESULTATS</b>	
IV.1 Modélisation de la production cumulée de biogaz	60
IV.2 Modélisation de la cinétique de biodégradation	64
IV.3 Modélisation de l'évolution des sucres Totaux	67
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	70
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	73

---

**Annexes**

Annexe 1 : Etalonnages des différents dosages	80
Annexe 2 : Reproductibilité des résultats	82
Annexe 3 : Description de l'environnement JMP «Plan d'expériences »	83
Annexe 4 : Procédés de fabrication du Jus à la NCA de Rouïba	85

---

## NOMENCLATURE

### LISTE DES ACRONYMES ET ABREVIATIONS

AFNOR :	Association Française de Normalisation
AGV :	Acides Gras Volatils
APHA :	Association américaine de la santé (American Public Health Association)
B (t) :	Production cumulée de biogaz (NmL)
C/N :	Rapport carbone/azote
COT :	Carbone Organique Total
CSTR :	Réacteur agité continu (Continuous Stirred Tank Reactor)
DBO <sub>5</sub> :	Demande Biologique en Oxygène (g/L)
DCO :	Demande Chimique en Oxygène (g/L)
<i>d</i> :	Différence entre les valeurs mesurées et calculées
EGSB :	réacteur à lit de boue granulaire expansé (Expanded Granular Sludge Bed)
FBR:	Réacteur à lit fluidisé (Fluidized Bed Reactor)
IC :	Réacteur à recirculation interne
GES :	Gaz à effet de serre
<i>k</i> :	Constante de vitesse (h <sup>-1</sup> )
<i>L<sub>u</sub></i> :	Quantité initiale de la matière organique biodégradable (g COD/L)
<i>m</i> :	La différence entre les valeurs mesurées et simulée
MS :	Matière sèche
MES :	Matière en suspension
MV :	Matière volatile
OHPA :	Bactéries productrices obligées d'hydrogène (Obligate Hydrogen Producing Acetogens)
<i>P</i> :	Potentiel ultime de biogaz (NmL)
RMSE :	Erreur quadratique moyenne (Root Mean Square Error)
<i>R</i> <sup>2</sup> :	Coefficient de corrélation
<i>R<sub>max</sub></i> :	Vitesse maximale de production de biogaz (NmL.h <sup>-1</sup> )
<i>T</i> :	Température (°C)
<i>t</i> :	Temps (h)
ST :	Solide total
UASB :	Réacteur anaérobie à lit de boues et à flux ascendant (Upflow Anaerobic Sludge Blanket)
<i>Y<sub>t</sub></i> :	Teneur en matière organique au temps <i>t</i> (g DCO/L)
<i>y</i> :	Valeur mesurée
<b>Lettres grecques</b>	
<i>λ</i> :	Temps de latence (h)
<i>μ</i> :	Vitesse spécifique maximale de croissance (h <sup>-1</sup> )

---

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1 :</b>	Place des rejets dans un système de production	5
<b>Figure I.2 :</b>	Modes de valorisation des effluents industriels	7
<b>Figure I.3 :</b>	Etapas de la digestion anaérobie (Moletta, 2002)	10
<b>Figure I.4 :</b>	Procédés de méthanisation à biomasse libre -a) infiniment mélangé ; b) écoulement piston	14
<b>Figure I.5 :</b>	Procédés de méthanisation à biomasse fixée -a) réacteur à lit de boues à flux ascendant (UASB); b) réacteur à support fixe; c) réacteur à support fluidisé; d) réacteur à support turbulé	16
<b>Figure II.1 :</b>	Dispositif expérimental	24
<b>Figure III.1 :</b>	Evolution temporelle du pH	30
<b>Figure III.2 :</b>	Evolution temporelle de la croissance cellulaire	31
<b>Figure III.3 :</b>	Evolution temporelle de la demande chimique en oxygène	32
<b>Figure III.4 :</b>	Production cumulée de biogaz	33
<b>Figure III.5 :</b>	Chromatogramme du biogaz	34
<b>Figure III.6 :</b>	Evolution temporelle des sucres totaux	35
<b>Figure III.7 :</b>	Evolution temporelle de l'azote ammoniacal	36
<b>Figure III.8 :</b>	Evolution temporelle de la croissance cellulaire	38
<b>Figure III.9 :</b>	Evolution temporelle de la demande chimique en oxygène	40
<b>Figure III.10 :</b>	Evolution temporelle du pH	41
<b>Figure III.11 :</b>	Production cumulée de biogaz	42
<b>Figure III.12 :</b>	Chromatogramme du biogaz	43
<b>Figure III.13 :</b>	Evolution temporelle des sucres totaux	44
<b>Figure III.14 :</b>	Evolution temporelle de la croissance cellulaire	46
<b>Figure III.15 :</b>	Production cumulée de biogaz	47
<b>Figure III.16 :</b>	Evolution temporelle de la demande chimique en oxygène	48
<b>Figure III.17 :</b>	Evolution temporelle des sucres totaux	49
<b>Figure III.18 :</b>	Coefficients du modèle de la réponse Volume	51
<b>Figure III.19 :</b>	Coefficients du modèle de la réponse DCO	52
<b>Figure III.20 :</b>	Valeurs réelles en fonction des valeurs prédites pour les deux réponses choisies	53
<b>Figure III.21 :</b>	Effets simples de la température, du pH et du rapport C/N sur les réponses Choisies	54
<b>Figure III.22 :</b>	Effet d'interaction Température-pH-C/N sur les réponses choisies	55
<b>Figure III.23 :</b>	Surface de réponse correspondant au T-pH	56
<b>Figure III.24 :</b>	Surface de réponse correspondant au pH-C/N	56
<b>Figure III.25 :</b>	Valeurs réelles en fonction des valeurs prédites pour les deux réponses choisies	58
<b>Figure III.26 :</b>	Diagramme de Pareto (volume)	58
<b>Figure III.27 :</b>	Diagramme de Pareto (DCO)	59
<b>Figure IV.1 :</b>	Validation du modèle de Gompertz (a)	62
<b>Figure IV.2 :</b>	Validation du modèle de Gompertz (b)	62

---

<b>Figure IV.3 :</b>	2 <sup>eme</sup> méthode de validation du modèle de Gompertz (a)	63
<b>Figure IV.4 :</b>	2 <sup>eme</sup> méthode de validation du modèle de Gompertz (b)	63
<b>Figure IV.5 :</b>	Validation du modèle de premier ordre (a)	65
<b>Figure IV.6 :</b>	Validation du modèle de premier ordre (b)	65
<b>Figure IV.7 :</b>	2 <sup>eme</sup> méthode de validation du modèle de premier ordre (a)	66
<b>Figure IV.8 :</b>	2 <sup>eme</sup> méthode de validation du modèle de premier ordre (b)	66
<b>Figure IV.9 :</b>	Validation du modèle YIDFERT (a)	68
<b>Figure IV.10 :</b>	Validation du modèle YIDFERT (b)	68
<b>Figure IV.11 :</b>	2 <sup>eme</sup> méthode validation du modèle YIDFERT (a)	69
<b>Figure IV.12 :</b>	2 <sup>eme</sup> méthode validation du modèle YIDFERT (b)	69

### LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I.1 :</b>	Facteurs influençant la méthanisation	13
<b>Tableau I.2 :</b>	Nombre de digesteurs de taille industrielle pour le traitement des effluents agroalimentaires dans le monde en janvier 2003 (Kleerebezem <i>et al.</i> 2003)	17
<b>Tableau III.1 :</b>	Différents essais expérimentaux	28
<b>Tableau III.2 :</b>	Caractéristiques des différents substrats	29
<b>Tableau III.3 :</b>	Milieu de culture Bergersen modifié	45
<b>Tableau III.4 :</b>	Matrice des essais et les valeurs codées	50
<b>Tableau III.5 :</b>	Estimation des coefficients pour les deux réponses	52
<b>Tableau III.6 :</b>	Analyse de la variance pour les deux réponses	57
<b>Tableau III.7 :</b>	Analyse de la variance pour les deux réponses	57
<b>Tableau IV.1 :</b>	Paramètres cinétiques du modèle de Gompertz	61
<b>Tableau IV.2 :</b>	Paramètres du modèle cinétique du premier ordre	64
<b>Tableau IV.3 :</b>	Paramètres caractéristiques du modèle proposé	67

## ملخص

قمنا في هذا البحث بدراسة الهضم اللاهوائي للنفايات السائلة لمعمل تعليب العصائر روبية بهدف إنتاج الطاقة من جهة والتخلص من المادة العضوية من جهة أخرى، وذلك من خلال عملية إنتاج غاز الميثان. لذلك، تم اختبار المعايير الأساسية للتخمير وهي: درجة الحرارة، درجة الحموضة، إضافة مواد تحفيزية عدة عوامل تم رصدها: حجم الغاز الحيوي المنتج، طلب الأكسجين الكيميائي، السكريات الكلية، ونمو الكتلة الحيوية، ... الخ.

الأس الهيدروجيني عامل مهم في استقرار وحسن سير عملية التخمير اللاهوائي. الخروج عن نطاق مثالي يؤثر على نمو الكائنات الدقيقة، وبالتالي تفكك المواد العضوية وإنتاج الغاز الحيوي، بالمقابل إضافة وسط مغذي تحت وسط هيدروجيني مراقب سمح بمرود تفكك أفضل للمواد العضوية مقارنة بإضافة كبريتيت الصوديوم، حوالي 80%. استخدام التصميم التجريبي سمح لنا بالحصول على معلومات عن مدى تأثير عدة عوامل (الحرارة، الأس الهيدروجيني، نسبة الكربون/نسبة النتروجين) على إنتاج الغاز الحيوي وتفكك المواد العضوية دراسة حركية إنتاج الغاز الحيوي وحركية التحلل البيولوجي للمواد العضوية سمحت بالحصول على توافق جيد بين النماذج والبيانات التجريبية

**كلمات البحث:** الغاز الحيوي، التخمير اللاهوائي، هاضم لاهوائي، النفايات الصناعية السائلة

## Résumé

Ce travail de recherche a porté sur la digestion anaérobie des effluents de «La Nouvelle Conserverie Algérienne de Rouïba» ce qui permet d'une part, de les valoriser d'une façon énergétique et d'autre part, d'éliminer la fraction organique. et ce par le procédé de méthanisation. L'originalité de ce travail réside dans l'utilisation de substrat et dans l'addition des additifs dans le processus de fermentation. Pour cela, les paramètres clés de la fermentation ont été testés à savoir : la température, le pH, l'addition des additifs, ...etc. Les paramètres suivis sont : le volume de biogaz produit, la demande chimique en oxygène, les sucres totaux, la croissance de la biomasse, ...etc.

La stabilité et le bon fonctionnement du digesteur ont été suivis en contrôlant le pH. En s'écartant des gammes optimales, il affecte la croissance des microorganismes, et par conséquent, la dégradation de la matière organique ainsi que la production de biogaz. Il a été mis en évidence que l'addition de milieu de culture sous pH contrôlé permet un meilleur taux d'abattement par rapport à l'addition de sulfite de sodium, dans ce cas, le rendement atteint est de 80%. L'optimisation de la fermentation des effluents de conserverie via le plan d'expériences nous a permis d'avoir des informations sur l'effet des différents paramètres testés (température, pH, rapport C/N) sur la production de biogaz et la dégradation de la charge organique. La cinétique de production de biogaz ainsi que la cinétique de biodégradation de la matière organique ont été modélisées avec le modèle de Gompertz modifié et le modèle cinétique de premier ordre respectivement. Un bon accord entre ces modèles et les données expérimentales a été obtenu avec une erreur maximale de 5%.

**Mots clés :** biogaz, digestion anaérobie, digesteur, effluent industriel, méthanisation.

---

## **Abstract**

The aim of this study is to evaluate the performance of anaerobic digestion of wastewater from the fruit juice industry. The originality of this work consists of the use of substrate and the addition of additives in the fermentation process. In such case, the key parameters of the fermentation were: temperature, pH, addition of additives ...etc. Different parameters were monitored, such as cumulative biogas volume, chemical oxygen demand (COD), total sugar, and biomass growth. The stability of the anaerobic digestion were carried out by controlling of pH. It affects the growth of microorganisms and consequently the degradation of organic matter as well as biogas production.

The addition of nutrient medium improved the cumulative biogas production as well as the COD abatement. In this case, the COD removal reached about 80%. The experimental design method used to investigate the effects of various factors (temperature, pH, C/N) on biogas production and the organic matter removal. The modified Gompertz equation and the first-order kinetic model were used to describe the cumulative biogas production and the organic matter removal, respectively. A good agreement was found between simulated and experimental data with a maximum error of 5%.

**Key words:** biogas, anaerobic digestion, digester, industrial effluents, methanisation.

## **INTRODUCTION GENERALE**

L'exploitation de nouvelles sources d'énergie constitue un enjeu essentiel tant au niveau mondial qu'au niveau national. Le besoin grandit de jour en jour pour diverses raisons, dont la plus connue est la hausse du prix du pétrole, mais aussi à cause de la croissance des besoins en énergie de populations qui n'ont pas accès aux ressources énergétiques conventionnelles. De plus en plus, on cherche à développer des filières de production d'énergies propres, renouvelables et durables et qui permettront de fournir de l'énergie tout en diminuant l'impact environnemental.

De façon générale, de nombreuses activités industrielles génèrent des effluents et des déchets qui doivent être traités. Certaines industries produisent des résidus avec une forte teneur en matière organique, notamment les industries agricoles et alimentaires. Une méthode efficace pour traiter les effluents fortement chargés de matière organique est la digestion anaérobie ou méthanisation. Ce procédé fait intervenir des bactéries qui vivent en absence d'oxygène et qui transforment les polluants organiques en biogaz. Ce dernier peut être utilisé comme source d'énergie car il est composé principalement de méthane et de dioxyde de carbone.

À la fin du vingtième siècle, la méthanisation resurgit comme étant une technique efficace pour le traitement des pollutions. En particulier, avec la prise de conscience internationale du besoin croissant de protéger l'environnement et de développer des solutions liées aux problèmes d'élimination des déchets, et la pénurie d'eau qui se fait ressentir dans plusieurs pays. En plus, les domaines concernés par ce procédé se sont multipliés pour y inclure les résidus, les déchets et les effluents résiduaux issus des industries agroalimentaires. Les fluctuations quasi incessantes du prix du pétrole et les soucis continus dans les zones de production ont relancé les intérêts vers la digestion anaérobie. Les développements technologiques dans ce domaine ont conduit à la multiplication des applications de valorisation car le biogaz est convertible en pratiquement toutes les formes utiles d'énergie.

Par ailleurs, la technologie de la digestion anaérobie des effluents industriels a subi de grandes modifications pour s'adapter aux différents cas spécifiques. En effet, le digesteur mélangé a été utilisé initialement pour la digestion des boues de station d'épuration jusqu'au fermenteur à garnissage mobile actuel. Ceci a permis de concevoir des bioréacteurs de différentes géométries, qui restent le lieu idéal des interactions biologiques. Souvent, on

cherche à contrôler la croissance des microorganismes en maîtrisant les conditions de culture appliquées dans les procédés. Il existe différents types de bioréacteurs, ils dépendent de leur ingénierie, leurs caractéristiques hydrodynamiques et de la nature des déchets à traiter. La mise en œuvre de la méthanisation dans un bioréacteur consiste à convertir la matière organique, qu'elle soit sous forme soluble ou solide en biogaz propre et renouvelable qui est le méthane (CH<sub>4</sub>). Les proportions relatives du gaz produit dépendent essentiellement des substrats utilisés et des conditions opératoires de la fermentation. Le gaz formé est composé majoritairement de méthane (50-75 %), de dioxyde de carbone (25 à 45 %), d'autres éléments sous forme de traces comme l'hydrogène sulfureux (H<sub>2</sub>S), l'hydrogène (H<sub>2</sub>), l'eau (H<sub>2</sub>O), l'oxygène (O<sub>2</sub>), l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) et l'azote (N<sub>2</sub>). Il est à souligner que ce procédé ne conduit pas forcément à la conversion de toute la matière organique, il dépend essentiellement des performances des bioréacteurs.

Dans un contexte de développement durable et de réduction de gaz à effet de serre (GES), les énergies renouvelables notamment la méthanisation ont repris une place importante dans le domaine de la recherche en Algérie. De nombreuses industries agroalimentaires, grandes consommatrices d'eau, déversent directement leurs effluents organiques fortement polluants dans des oueds réputés inaptes à assurer la moindre auto-épuration notamment en période de sécheresse (Yahi. 2010). Ce travail de recherche vise d'une part, à apporter une première contribution concernant la valorisation énergétique et l'élimination de la fraction organique des effluents de «La Nouvelle Conserverie Algérienne de Rouïba» et ce par le procédé de méthanisation. Et d'autre part, servira à l'ingénieur à faire des choix stratégiques et technologiques pour gérer les rejets d'une conserverie.

La thèse est organisée en quatre chapitres.

Le premier chapitre constitue une synthèse bibliographique rappelant les différents effluents industriels et les déchets organiques qui peuvent être valorisés par le procédé de la digestion anaérobie. Un historique de sa mise en œuvre y est présenté. Les aspects biochimiques et biologiques qui régissent le processus de méthanisation sont abordés dans ce chapitre. De plus, une présentation des différentes étapes de la digestion anaérobie à savoir l'hydrolyse, l'acidogène, l'acétogène et finalement la méthanogène est donnée, avec en plus les populations bactériennes qui sont mises en jeu. De même, les principaux paramètres qui peuvent influencer le phénomène de la digestion anaérobie ainsi que les paramètres qui peuvent le contrôler sont présentés. Nous dresserons à la fin de ce chapitre un état de l'art sur les différents travaux réalisés sur la digestion anaérobie.

Le deuxième chapitre de ce manuscrit répertoriera le matériel utilisé ainsi que la mise au point de la méthodologie analytique employée pour réaliser ce travail.

Quant au troisième chapitre, il est consacré aux résultats obtenus lors de cette étude et leur interprétation. Ce chapitre est divisé en trois sous-parties :

- Etude préliminaire ;
- Etude paramétrique ;
- Etude par un plan d'expériences.

Le quatrième et dernier chapitre explore les résultats expérimentaux au regard de différentes modélisations de la dégradation anaérobie et de la production de biogaz.

A la fin, une conclusion générale est présentée où seront rappelés les objectifs fixés et les résultats obtenus avec des recommandations.

## CHAPITRE I

### REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Produire le biogaz en éliminant les déchets permet d'économiser d'une part, de l'énergie fossile et d'autre part, de produire une énergie renouvelable à faible coût, en mettant en œuvre des outils de dépollutions performants. Le biogaz peut être produit à partir de toutes sortes de cultures ce qui constitue de nos jours l'un des grands défis de la recherche énergétique. La production de la bioénergie notamment la digestion anaérobie des effluents organiques a connu un regain d'intérêt considérable par la communauté scientifique. Actuellement, nous devons contribuer à réduire les émissions de gaz à effet de serre, et aussi, à empêcher la dissipation du méthane produit par les écosystèmes naturels. Parmi les avantages de ce procédé, sa valorisation en énergie thermique et électrique via la cogénération, et aussi le fait que ce soit un processus naturel encourageant son application.

Dans ce chapitre, nous présentons une synthèse bibliographique des principaux travaux de la littérature.

#### **I.1 Définition des rejets : déchets et effluents**

Tout ce qui sort d'une opération industrielle excluant les produits finis et avant leur traitement ou leur valorisation est défini par le terme rejet. La figure I.1 représente l'ensemble des flux associés à une unité industrielle fonctionnelle, elle illustre la notion de rejet qui peut être à l'état liquide, solide ou gazeux. Selon Debray (1997), la notion de rejet dépend de l'approche adoptée qu'il s'agisse d'une approche réglementaire, environnementale, économique ou fonctionnelle, elle reste très différente. Une distinction toute particulière est faite concernant les rejets liquides et gazeux que l'on définit comme des effluents plus ou moins pollués en aval d'un procédé industriel. Cependant, il existe deux modes de traitement des déchets et des effluents à savoir : traitement externe s'il est effectué à l'extérieur de l'unité via une filière spécialisée et traitement interne s'il est effectué sur le site de production des déchets. (Sancey. 2011).

La décharge de ces rejets dans les stations d'épuration n'est pas autorisée et nécessite un traitement ultérieur. C'est pour cela qu'un traitement anaérobie s'avère nécessaire.

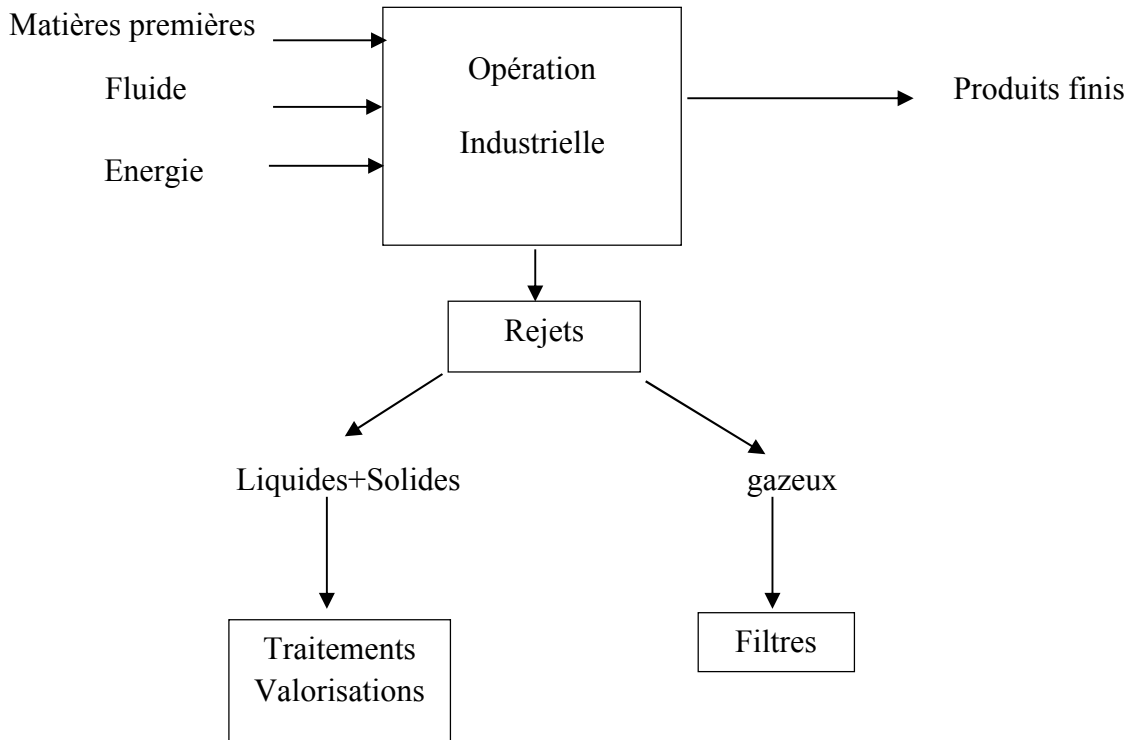


Figure I.1 : Rejets dans une unité de production industrielle.

## I.2 Effluents industriels

Ce sont des rejets liquides issus des procédés d'extraction ou de transformation de matières premières en vue de fabriquer des produits industriels ou des biens de consommation. Ces eaux sont extrêmement hétérogènes. Leur quantité et leur qualité varient en fonction du procédé mis en œuvre ainsi que du domaine industriel. Elles présentent un large spectre de polluants qui peuvent être de natures organiques, minérales, volatiles, combustibles, inertes,...etc. (Frédéric et Alugardon. 2009). Cette grande diversité de polluants requiert une approche spécifique surtout dans le choix du procédé de traitement. Par exemple, l'adoption d'un traitement biologique couplée à une valorisation (engrais, biogaz,...etc.) nécessite l'utilisation des effluents qui contiennent une fraction organique élevée : des effluents biodégradables.

### I.2.1 Effluents industriels biodégradables

Ce sont des rejets liquides qui contiennent en grande proportion de la matière organique. Par matière organique, nous considérons les molécules organiques complexes de haut poids moléculaires (les protéines, les polysaccharides, les lipides,...etc.). Les effluents les mieux biodégradables sont ceux qui contiennent de la matière organique d'origine végétale ou animale, les effluents issus des industries agro-alimentaires (abattoirs, caves

vinicoles, laiteries, fromageries,...etc.). Toutefois, les rejets municipaux peuvent être pris en considération (boues, graisses de station d'épuration, matières de vidange,...etc.).

### **I.2.2 Evaluation de la biodégradabilité d'un effluent**

Les paramètres les plus utilisés pour déterminer le taux de la charge organique et par conséquent, le caractère biodégradable sont la demande chimique en oxygène (DCO) et la demande biologique en oxygène DBO (Rassam *et al.* 2012).

**La DCO** représente la quantité d'oxygène consommée par les oxydants chimiques et ce pour oxyder la matière organique (milligrammes d'oxygène par litre). C'est une mesure indirecte de la concentration de la matière organique. La méthode normalisée la plus utilisée consiste à oxyder l'échantillon par le dichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) en milieu acide et à l'ébullition. Le dosage de la quantité d'oxydant consommé permet de déterminer la concentration d'oxygène consommée et par conséquent, le taux d'abattement de la DCO au sein du digesteur. Elle est représentative de la majeure partie des composés organiques mais également de sels minéraux oxydables comme les sulfures et les chlorures.

**La DBO** représente la quantité d'oxygène nécessaire à la dégradation de la matière organique par les micro-organismes. Elle mesure la charge polluante d'origine carbonée. Elle fournit aussi une indication sur la qualité de l'effluent et de son degré de pollution. Elle est calculée en faisant la différence entre la teneur initiale en oxygène dissous et la teneur résiduelle dans l'effluent après incubation à l'obscurité pendant 5 jours à 20°C. Les valeurs de  $DBO_5$  peuvent être très faibles pour des eaux peu biodégradables et aller jusqu'à des milliers de grammes par litre dans le secteur de l'agroalimentaire.

Ces deux paramètres sont complémentaires, ils sont liés par une relation mathématique qui permet d'évaluer la biodégradabilité d'un effluent, il s'agit du rapport DCO/DBO. Ce rapport dépend du type d'effluent, par exemple pour des eaux usées (Rassam *et al.* 2012), il est donné ci-après :

- $DCO/DBO < 2$  : effluent facilement biodégradable ;
- $2 < DCO/DBO < 4$  : effluent moyennement biodégradable ;
- $DCO/DBO > 4$  : effluent difficilement biodégradable.

### I.2.3 Valorisation des effluents

La valorisation au sens étymologique est un ensemble de procédés par lesquels on transforme un déchet matériel ou un produit en apparence inutile en un nouveau matériau ou produit de qualité ou d'utilité supérieure. Les traitements biologiques comme la digestion anaérobie ont montré leur efficacité pour les effluents de natures organiques car ils sont le plus généralement accompagnés d'une valorisation ou d'un recyclage (Shu-guang *et al.* 2007) qui peut être :

- Une valorisation biologique avec production d'engrais ;
- Une valorisation énergétique avec production de biogaz ;
- Un recyclage des eaux traitées et réintroduction dans les réseaux d'irrigation.

La figure I.2 représente les différents modes de valorisation des effluents industriels.

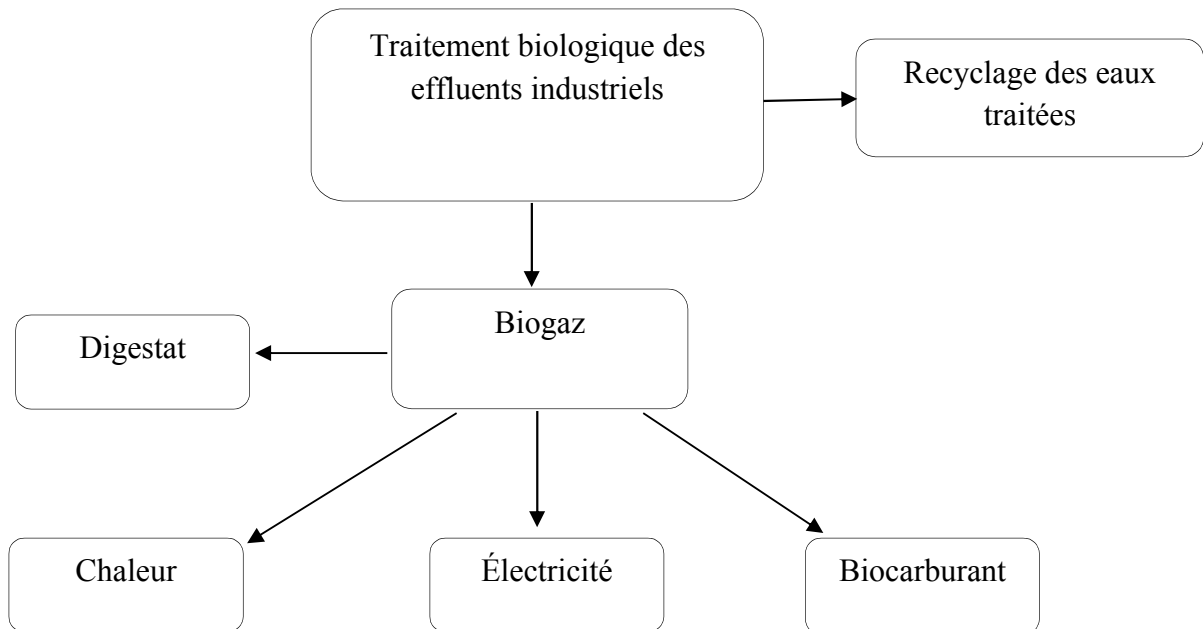


Figure I.2 : Modes de valorisation des effluents industriels.

## I.3 Méthanisation

### I.3.1 Historique

La méthanisation a été mise en évidence, pour la première fois, dans les marais du Lac Majeur en Italie en 1776 par Alessandro Volta (Moletta. 2008). Il montra notamment que le gaz qui s'en échappait était inflammable. En 1787, Antoine Lavoisier a mis en évidence le gaz des marais et le nomma : «gas hidrogenium carbonatrum». Mais ce n'est que plus tard, en 1856, que le nom de « méthane » fût proposé. Il est enfin adopté définitivement en 1892, lors

du congrès de nomenclature chimique. En 1884, un élève de Louis Pasteur, Ulysse Gayon, évoque déjà l'utilisation de ce gaz de fermentation comme source de chauffage et d'éclairage. Au début du XX<sup>ème</sup> siècle, la première installation produisant du méthane exploitable, a vu le jour à Exeter (Grande Bretagne). Le méthane y est réutilisé pour l'éclairage urbain. Le premier essor de la méthanisation débuta après la seconde guerre mondiale. Le second eut lieu après les chocs pétroliers de 1973 et 1979.

### **I.3.2 Principe général de la méthanisation**

La méthanisation, aussi appelée digestion anaérobie, est une voie de dégradation naturelle de la matière organique complexe en méthane et en dioxyde de carbone par des micro-organismes fonctionnant en anaérobiose. Les micro-organismes anaérobies utilisent la pollution organique (matières organiques biodégradables) comme substrat et la transforme en biogaz qui peut être valorisable selon plusieurs formes. Ainsi, la digestion anaérobie permet une réduction de la matière sèche d'environ 50% (OTV. 1997) et la production d'un biogaz, composé principalement de méthane (55-70%) et de dioxyde de carbone (25-40%), avec des traces d'hydrogène et de sulfure d'hydrogène H<sub>2</sub>S (Mata-Alvares. 2003). Le méthane peut être valorisé sous forme d'énergie (chaudière produisant de la chaleur ou de l'électricité) (Mateescu *et al.* 2008). Il est à souligner que les micro-organismes n'utilisent qu'environ 10 à 15% de l'énergie du substrat pour leur croissance (Moletta. 1993), le reste étant utilisé pour la production du biogaz.

### **I.3.3 Processus de digestion anaérobie**

La transformation de la matière organique complexe passe par une succession d'intermédiaires métaboliques qui sont transformés par différents types de population de micro-organismes. Les différentes étapes de la digestion anaérobie sont présentées dans la figure I.3. Elle comprend généralement quatre étapes, qui sont l'hydrolyse, l'acidogénèse, l'acétogénèse et la méthanogénèse.

#### **a) Hydrolyse**

L'étape d'hydrolyse est un processus de dégradation des composés particuliers de haut poids moléculaire, mettant en jeu divers micro-organismes hydrolytiques anaérobies, stricts ou facultatifs, mésophiles ou thermophiles (Degremont. 1989). Elle consiste à la solubilisation de molécules complexes (protéines, polysaccharides, lipides, cellulose,...etc.) en composés plus simples (acides aminés, sucres simples, acides gras, glycérol,...etc.). Cette

transformation lente permet de rendre assimilable le substrat par les bactéries. Il est à souligner que cette étape est limitante lorsque la matière organique est non soluble dans l'eau.

### **b) Acidogénèse**

L'étape d'acidogénèse consiste en une dégradation des composés issus de l'étape d'hydrolyse, et ce par l'action de bactéries acidogènes et fermentatives. Elle conduit à la formation d'un mélange de composés tels que : les acides organiques, les acides gras volatils (AGV), les alcools, l'hydrogène, le dioxyde de carbone, l'ammonium,...etc. Les bactéries impliquées dans ces réactions d'Acidogénèse ont des temps de réplication très courts (de trente minutes à quelques heures). Les bactéries du genre *Clostridium* constituent souvent une fraction importante de la population anaérobie qui participe à l'étape d'acidogénèse, bien que d'autres groupes bactériens comme les *enterobacteriaceae* et les *bacteroides*, soient également présents.

### **c) Acétogénèse**

L'étape d'acétogénèse permet la transformation des acides, issus de la phase d'acidogénèse, en acétate et en dioxyde de carbone, par l'action des bactéries acétogènes. Cette opération est réalisée par deux types de bactéries :

- Les bactéries productrices obligées d'hydrogène

Ce sont des bactéries anaérobies strictes, également appelées OHPA (Obligate Hydrogen Producing Acetogens). Elles sont capables de produire de l'acétate, et de l'hydrogène  $H_2$  à partir des métabolites réduits issus de l'acidogénèse tels que : le propionate et le butyrate.

- Les bactéries acétogènes non syntrophes

Leur métabolisme est majoritairement orienté vers la production d'acétate à partir de molécules organiques. Elles se développent dans les milieux riches en dioxyde de carbone. Les bactéries "homo-acétogènes" font partie de ce groupe, elles utilisent l'hydrogène et le dioxyde de carbone pour produire de l'acétate. Elles ne semblent pas entrer en compétition pour l'hydrogène avec les *archaea* méthanogènes hydrogénotrophes et sont présentes en quantité beaucoup plus faible dans les biotopes anaérobies.

Par ailleurs, les vitesses réactionnelles d'acétogénèse sont généralement lentes et dépendantes de la concentration en  $H_2$ , ce qui modifie la thermodynamique des réactions. L'association entre les bactéries productrices obligées d' $H_2$  et les méthanogènes est la clef de voûte de la réaction de méthanisation. En effet, les réactions des OHPA sont thermodynamiquement défavorables dans les conditions standards, elles ne deviennent possibles qu'avec des pressions partielles d'hydrogène très faibles.

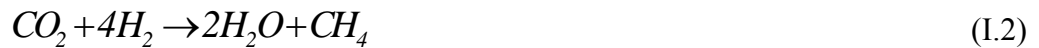
**d) Méthanogénèse**

La méthanogénèse consiste à transformer l'acétate, l'hydrogène et le dioxyde de carbone en méthane. Pour cela, il existe deux grandes voies de minéralisation, faisant chacune appel à des archées anaérobies strictes :

- Les méthanogènes acétoclastes :



- les méthanogènes hydrogéntrophes :



Dans les digesteurs anaérobies, environ 60 à 70% du méthane sont produits par les méthanogènes acétoclastes (Degrémont. 1989).

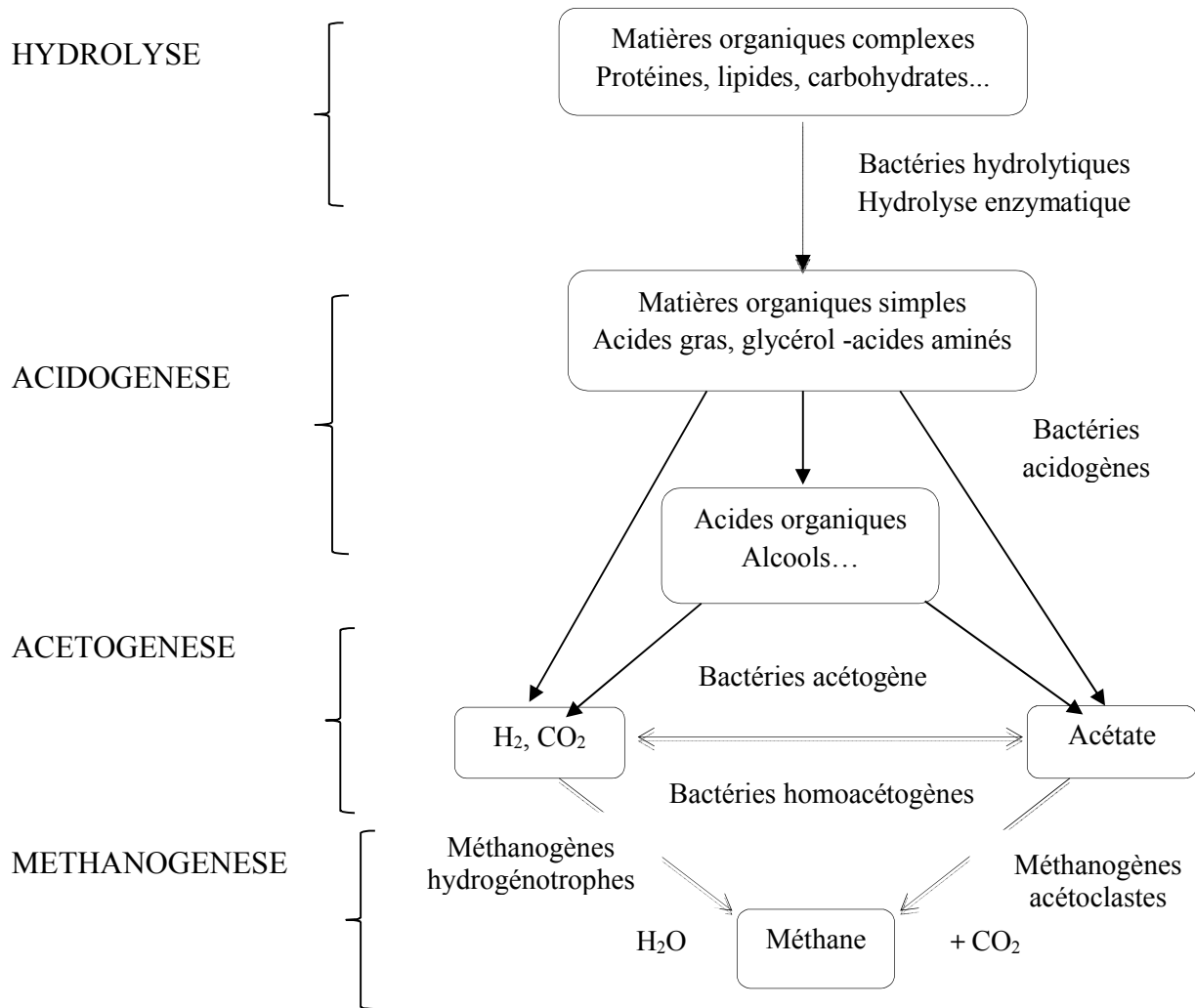


Figure I.3 : Etapes de la digestion anaérobie (Moletta. 2002).

### **I.3.4 Physico-chimie de la méthanisation**

La méthanisation est un processus biologique complexe qui nécessite la mise en place de certaines conditions physico-chimiques pour lesquelles la réaction biologique est optimisée. Le tableau I.1 récapitule les différents paramètres influençant le procédé de la méthanisation.

#### **a) Température**

La température est un paramètre important pour les procédés biologiques car elle affecte la cinétique de croissance des microorganismes et le transfert de matière. Les plages de température communément utilisées sont : la plage mésophile (25-40°C) et la plage thermophile (50-65°C). Comparativement aux systèmes mésophiles, les systèmes thermophiles traitent des charges organiques plus importantes car le fonctionnement à température élevée permet d'améliorer la vitesse d'hydrolyse et par conséquent la cinétique de dégradation, mais ces procédés sont instables à cause de la production rapide des acides gras volatils. Quant au mode mésophile, il est plus courant dans l'industrie, il est réputé stable. Cependant, certaines études sont réalisées à 55°C (conditions thermophiles), conditions plus favorables à une vitesse de réaction plus élevée et une meilleure solubilisation des composés (Angelidaki *et* Sanders. 2004). Il est à souligner que la température est maintenue en thermostatant le digesteur et en le chauffant à partir d'une fraction de biogaz produit.

#### **b) pH**

Le pH est un paramètre chimique important puisque la communauté bactérienne méthanogène est sensible aux variations de pH et à l'acidification du milieu. En effet, l'activité des méthanogènes est optimale au voisinage de la neutralité, elle est comprise entre 6,5 et 8,5. L'accumulation d'acides gras volatils ou le sulfure d'hydrogène dont la forme non ionisée peut produire une acidification dans le méthaniseur et inhiber ainsi la méthanisation. Par conséquent, il est important de suivre la valeur de pH en l'ajustant si nécessaire par des acides ou des bases et ce dans l'alimentation ou bien automatiquement dans le digesteur. Ce paramètre n'est pas toujours facilement contrôlable puisqu'il est lié à d'autres paramètres (charge organique, nature du substrat, teneur en graisses, activité microbienne,...etc.). Les bactéries acidifiantes réalisent l'étape d'acidification des effluents en amont du réacteur anaérobie. Elles produisent ainsi des quantités importantes d'ions hydrogène suite à l'hydrolyse des molécules avec une diminution du pH des effluents. Les bactéries productrices de méthane peuvent fonctionner, de manière optimale dans un intervalle très

restreint de pH, compris entre 6,7 et 7,4 (Bitton. 1999). Leur activité décroît avec la chute du pH jusqu'à une inhibition totale au-dessous d'une valeur de pH de 4,5. Une régulation du pH peut s'avérer nécessaire pour favoriser la réaction d'acidification, particulièrement dans le cas d'effluents fortement chargés en matières organiques.

#### **c) Homogénéité du substrat**

C'est un paramètre important pour optimiser les conditions de la méthanisation en assurant un bon contact entre les micro-organismes et la biomasse traitée et en évitant les gradients de température dans le digesteur. Cette homogénéité est réalisée selon trois stratégies à savoir : brassage mécanique, recirculation du biogaz, recirculation du digestat.

#### **d) Concentration en matière organique dans les substrats**

Le niveau de concentration en matière organique dans les substrats est important pour le fonctionnement de l'installation et pour la prévision des quantités de biogaz produit. Ce paramètre peut être mesuré par la « Demande Chimique en Oxygène » (DCO). La mesure de cette grandeur à l'entrée et à la sortie du méthaniseur permet de calculer l'efficacité du traitement. Ce paramètre peut être mesuré par le «Carbone Organique Total COT».

#### **e) Rapport C/N**

En plus de la matière organique qui sert à la fois de source de carbone et d'énergie aux microorganismes, ces derniers ont des besoins nutritionnels comme l'azote par exemple. La proportion entre le carbone et l'azote présente dans la matière organique est importante pour le bon fonctionnement des digesteurs, elle est donnée par le rapport C/N. Punal *et al.* (2000) ont montré que le rapport C/N optimum de la méthanisation qui permet d'assurer un bon fonctionnement du digesteur est compris entre 20 et 30. L'augmentation de l'apport en azote peut mener à une production accrue d'ammoniaque, ce qui peut nuire aux microorganismes et inhibe la méthanisation (Rapport *et al.* 2008). En effet, le carbone représente la principale source d'énergie pour les micro-organismes tandis que l'azote participe à la croissance microbienne (Igoni *et al.* 2008).

#### **f) Nutriments**

Les micro-organismes sont cultivés dans des milieux de culture contenant tous les éléments chimiques dont ils ont besoin. En général, ces milieux sont une simulation du milieu naturel de chaque espèce. Certains éléments fondamentaux sont nécessaires à des concentrations assez élevées ; ce sont des macroéléments : C, N, P, S, ...etc. D'autres jouent un rôle important mais à de très faibles concentrations, ce sont les oligoéléments : Co, Ni,

Zn,...etc. Ils se manifestent par un effet inhibiteur lorsque leur concentration dépasse un certain seuil et parfois la présence des vitamines est indispensable selon (Ergüder *et al.* 2001; Noyola et Tinajero. 2005). L'ajout de micronutriments permet d'augmenter l'activité des méthanogènes. Le tableau I.1 regroupe les différents facteurs influençant la méthanisation.

Tableau I.1 : Facteurs influençant la méthanisation

Facteur d'influence	Gamme/ Commentaires	Références
<b>pH</b>	pH optimal pour la méthanogénèse : 6,7-7,4 6,5-8,5	Bitton 1999 (Almansour. 2011)
<b>Température</b>	Température optimale pour la méthanogénèse : 34-38°C 55°C	Mata-Alvarez <i>et al</i> (1986) Angelidaki <i>et al.</i> 2004
<b>Alcalinité</b>	Alcalinité optimale pour la méthanogénèse : (entre 1000 et 5000 mg/L)	(Rittmann et McCarty, 2001)
<b>Sulfate</b>	Concentration de sulfates élevée ralentit la méthanisation (compétition avec les bactéries sulfato-réductrices)	Christensen et Kjeldsen, 1989)
<b>Inhibition</b>	Légère inhibition causée par les cations suivants (en mg/L) : Sodium                    3500-5500 Potassium                2500-4500 Calcium                    2500-4500 Magnésium                1000-1500 Ammonium (total)        1500-3000	(Frideric et Lugardon, 2012)

### I.3.5 Technologies de méthanisation des effluents industriels

Le développement de générations successives de réacteurs de méthanisation des effluents industriels a porté principalement sur le perfectionnement de la rétention ou le recyclage de la biomasse et sur l'optimisation des conditions hydrodynamiques. Selon la technologie utilisée, deux grandes familles de procédés de méthanisation peuvent être considérées (Moletta 2008 ; Görisch et Helm 2008 ; Boulenger et Gallouin. 2009).

### a) Procédés à biomasse libre

Dans les procédés à biomasse libre, les microorganismes se trouvent sous une forme libre ou en floc. La technique est simple et est adaptée généralement au traitement des effluents fortement chargés en matières organiques (déchets agricoles, boues urbaines, ...etc.). Dans ces fermenteurs, l'écoulement s'effectue soit par brassage (infiniment mélangé), soit par front (écoulement piston). Dans le premier procédé, le substrat est homogénéisé par brassage mécanique (agitateurs ou mélangeurs), pneumatique (recirculation du biogaz comprimé) ou hydraulique. Ce type de bioréacteur s'appelle aussi réacteur mélangé et contact anaérobie (recirculation de substrat contenu dans le digesteur). Ces différents moyens de brassage peuvent être appliqués seuls ou simultanément (Figure I.4-a). La recirculation et la réinjection des substrats permettent le maintien de la température désirée dans le réacteur. Afin d'augmenter le temps de séjour des microorganismes, un décanteur peut être placé après le digesteur ce qui permet de recycler une partie des microorganismes.

Dans le second, l'effluent à traiter se déplace lentement de l'entrée à la sortie permettant d'augmenter le temps de rétention des boues et d'augmenter ainsi le contact entre le substrat et les bactéries (Figure I.4-b). Il est à souligner que dans ce procédé, les microorganismes sont sous forme de flocons et la décantation s'effectue dans le digesteur.

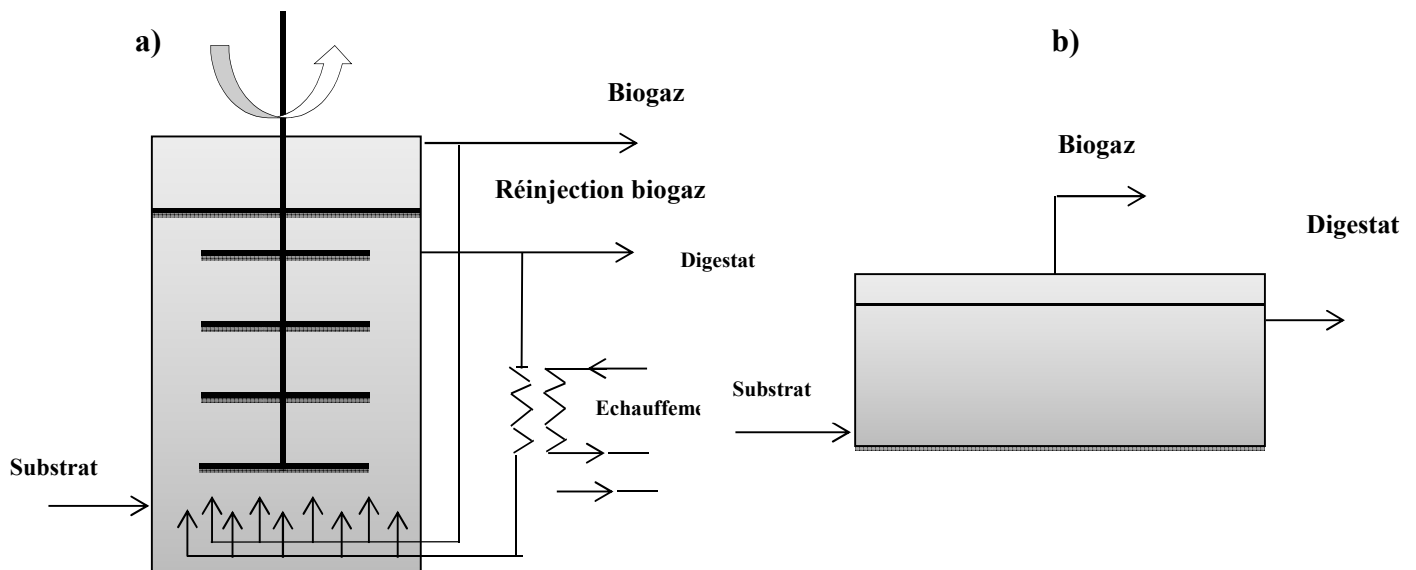


Figure I.4 : Procédés de méthanisation à biomasse libre  
-a) infiniment mélangé ; b) écoulement piston.

**b) Procédés à biomasse fixée**

Ces réacteurs sont adaptés au traitement d'effluents, moins chargés, afin d'éviter les risques de colmatage avec deux technologies à boues granulaires et à support.

Dans les réacteurs de première technologie et sous certaines conditions, des granulés sont formés par l'agrégation naturelle des bactéries anaérobies. C'est un mélange de microorganismes qui s'agglomèrent pour former des billes, ce qui permet de créer un film biologique dont les caractéristiques de sédimentation sont meilleures par rapport aux cellules libres. Les exemples de ces réacteurs sont le réacteur UASB (réacteur à lit de boues à flux ascendant) équipé d'une cloche de séparation qui permet la réalisation d'un décanteur intégré retenant les granules et les floccs(Figure I.5-a), et le réacteur IC (réacteur à recirculation interne) équipé de plusieurs compartiments empilés. Pour la seconde technologie, en élargissant la surface de fixation, le support permet la réduction du temps de rétention hydraulique et l'augmentation des charges volumiques appliquées (Farinet et Forest. 1994). Deux digesteurs sont classés dans cette famille. Les réacteurs à lit fixe avec un support vrac ou orienté immobile (Figure I.5-b) et les réacteurs à lit fluidisé (Figure I.5-c) ou turbulé (Figure I.5-d) avec un support vrac mobile par recirculation de la matière méthanisée ou du biogaz respectivement.

Le Tableau I.2 répertorie pour chaque secteur industriel, le nombre de procédés anaérobies construits à travers le monde pour le traitement des effluents de l'industrie agroalimentaire.

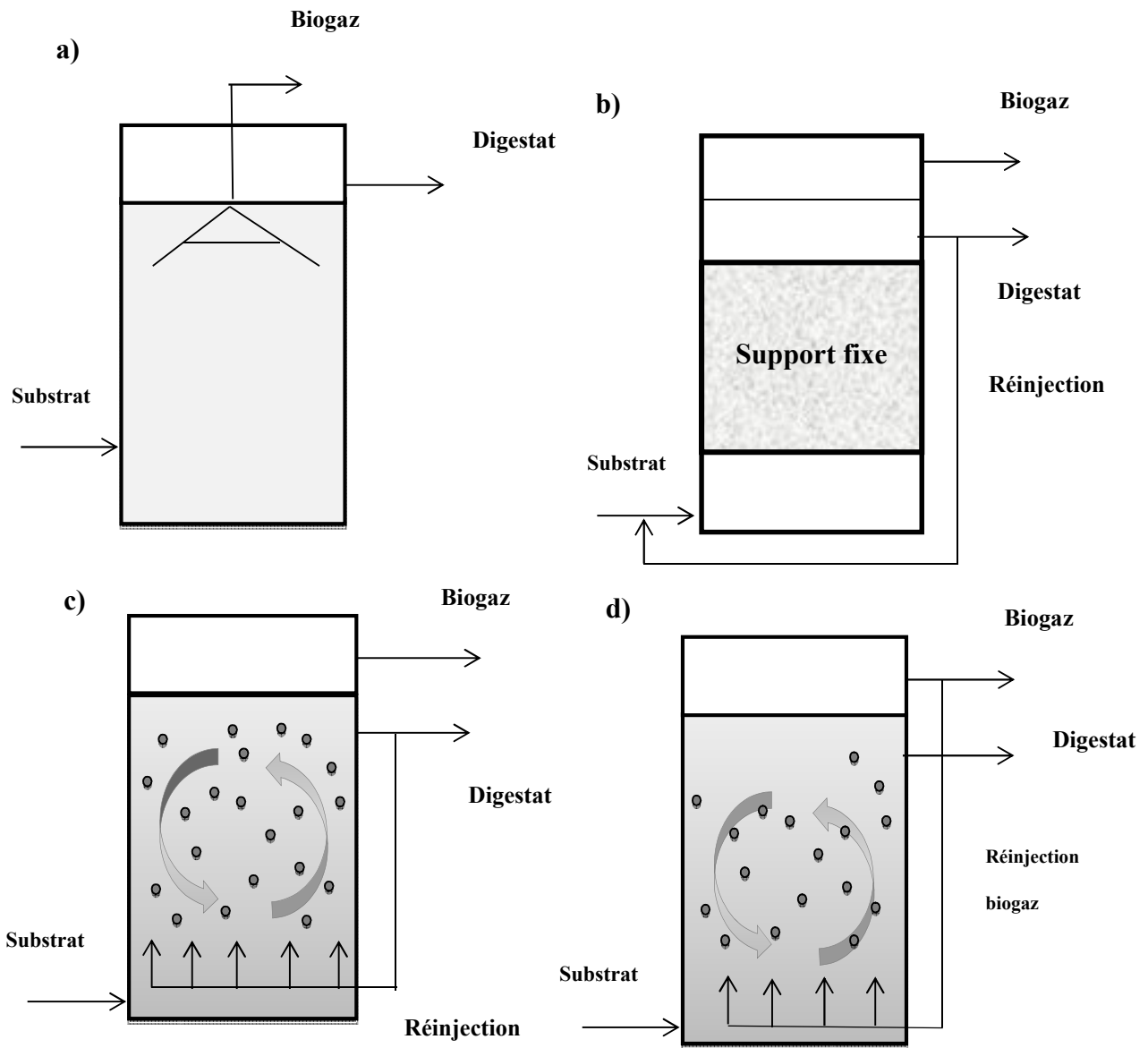


Figure I.5 : Procédés de méthanisation à biomasse fixée -a) réacteur à lit de boues à flux ascendant (UASB) ; b) réacteur à support fixe ; c) réacteur à support fluidisé ; d) réacteur à support turbulent.

Tableau I.2 : Nombre de digesteurs de taille industrielle pour le traitement des effluents des agroalimentaires dans le monde (Kleerebezem et Macarie. 2003)

Type d'industrie	Réacteur à biomasse libre		Réacteur à biomasse fixée				Total
	Faible charge*	Contact anaérobie	Lits fixe	Lits mobile	UASB	EGSB/IC	
Brasserie et malterie	2	-	6	4	185	88	285
Distillerie	25	31	40	-	76	9	181
Production de boissons	-	3	11	2	88	15	119
Sucrierie	-	49	7	1	32	3	92
Transformation de la pomme de terre	14	4	2		46	10	76
Laiterie, fromagerie	12	10	10	2	27	6	67
Amidonnerie	2	9	10	2	34		64
Levurerie	7	8	6		25	8	54
Confiserie	4	-	3	-	15	2	24
Production d'acide citrique	2	3	1	1	3	5	15
Brûlerie	-	-	7		4	1	12
Viticulture	-	-	6	1	3	1	11
Poissonnerie	1	4	-	-	2	1	8
Divers	10	22	40	5	112	25	214

\*Réacteurs continus mélangés (CSTR) et lagunes anaérobies

#### I.4 Optimisation par plan d'expériences

Un plan d'expériences consiste en la mise en œuvre organisée d'un ensemble d'unités expérimentales de manière à révéler les effets de différents traitements. Un plan d'expériences peut être défini comme une organisation raisonnée d'essais. Il vise à établir un modèle, exprimant la réponse en fonctions des facteurs.

Le choix de l'application de la méthode de plans d'expériences pour l'optimisation des conditions opératoires telles que : le pH, la température,...etc. lors de la digestion anaérobie, est basé principalement sur l'utilisation d'un plan peu coûteux et largement utilisé dans la littérature (Shehu *et al.* 2012 ; Markidis *et al.* 2013 ; Oliviera *et al.* 2014).

**a) Réponse, facteur, niveau**

Avant d'aborder le principe des plans d'expériences, il est important de préciser le vocabulaire utilisé.

Les phénomènes étudiés sont mis sous la forme mathématique suivante :

$$Y = f(U_{ij}) \quad (I.3)$$

Où Y, la grandeur à laquelle s'intéresse l'expérimentateur, est appelée la réponse,  $U_{ij}$  les variables (naturelle) qui influencent un phénomène, sont appelées les factures

$f$  est une fonction mathématique qui prédit les variations de la réponse selon les différentes valeurs données aux  $U_{ij}$ . En principe, il s'agit d'un polynôme du premier ou deuxième degré dans le cas des plans d'expériences.

Lorsque l'on étudie un facteur  $U_{ij}$ , on définit en fonction des besoins de l'étude, une valeur inférieure et une valeur supérieure. Les variations du facteur sont donc limitées par deux bornes qui sont appelées niveau bas et niveau haut. On désigne le niveau bas (codé -1) par le signe moins (-) et le niveau haut (codé +1) par le signe (+).

**b) Variables codées**

Les valeurs des variables codées sont définies de la manière suivante :

$$X_{ij} = \frac{(U_{ij} - U_j^{\circ})}{\Delta U_j} \quad (I.4)$$

Avec :

$X_{ij}$  : Valeur de la variable j pour l'expérience i ;

$U_{ij}$  : Valeur de la variable naturelle j à l'expérience i ;

$U_j^{\circ}$  : Valeur de la variable naturelle au centre de domaine ;

$\Delta U_j$  : Pas de variation de la variable naturelle j (moitié de l'écart entre la valeur maximum et la valeur minimum de la variable).

Les variables codées ainsi obtenues sont des nombres sans dimension, indépendants des unités, directement comparables entre eux.

**c) Domaine expérimental**

Avant toute étude il faut définir le domaine dans lequel on doit travailler, c'est à dire les limites entre lesquelles chaque facteur expérimental va varier. A partir de l'espace où

peuvent varier ces facteurs, on déterminera le domaine expérimental possible, du fait des contraintes théoriques, expérimentales et techniques.

### **I.5 Travaux antérieurs**

En 1998, Jain et Mattiasson, ont étudié l'adaptation d'une culture de bactéries méthanogènes à des milieux acides, les essais ont été menés à des pH inférieurs à 4. Ils ont montré que la production de méthane était fortement ralentie mais pas stoppée, et le rendement en méthane restait suffisamment élevé (il est de 16% plus élevé par rapport à l'essai réalisé en milieu neutre, pH égal à 7). Les résultats obtenus ont permis d'envisager de nouvelles perspectives pour le traitement d'effluents très acides notamment les effluents de papeteries.

En 1998, Henham et Makkar, ont étudié l'effet de la qualité du biogaz sur les performances d'un moteur hybride, à injection mixte de gasoil et de gaz. Ces auteurs ont montré que les performances du moteur augmentent avec la teneur en méthane (58%). Cependant, un pourcentage plus élevé de méthane implique un biogaz plus énergétique et des performances améliorées (plus de puissance et de chaleur générées).

Kim *et al.* 2003 ont étudié l'influence de différentes techniques de prétraitement de substrat sur le rendement de production de biogaz à partir des boues de station d'épuration. Les techniques testées sont : chimiques, ultrasoniques, thermochimiques et thermiques. Ces auteurs ont trouvé que le prétraitement thermochimique a donné les meilleurs rendements de production de biogaz et d'élimination de la matière organique. Les essais menés ont montré que la production de méthane a augmenté de plus de 34% et la réduction de la DCO a atteint 67,8%. Ces chercheurs ont trouvé que le volume de biogaz produit dans le cas de traitement thermochimique est de 5037L/m<sup>3</sup>. Quant aux autres techniques : chimiques, ultrasoniques et thermiques, le volume recueilli est seulement de 4147L/m<sup>3</sup>, 4413L/m<sup>3</sup> et 4843L/m<sup>3</sup> respectivement.

Bouallagui *et al.* 2004 ont étudié l'effet de la température sur le rendement de biogaz à partir des déchets de fruits et légumes. L'étude a été menée dans un réacteur tubulaire de capacité de 18L dans les conditions psychrophiles (20°C), mésophiles (35°C) et thermophiles (55°C) à diverses concentrations en solide total (ST) (4, 6, 8 et 10%). Le temps de rétention hydraulique durant la fermentation a varié de 10 à 20 jours. Ces auteurs ont trouvé que l'augmentation de la température a permis d'améliorer le rendement de production de biogaz avec un taux de production de biogaz dans le mode thermophile plus élevé qu'avec les deux

autres modes psychrophile et mésophile. La production d'énergie nette dans le digesteur en fonctionnement thermophile est supérieure à celle obtenue dans les digesteurs psychrophiles et mésophiles (de 195,7 et 49,07kJ/j respectivement).

Parawira *et al.* 2004 ont étudié la co-digestion des déchets de pommes de terre et des feuilles de betterave. L'étude a été menée dans des erlenmeyers de volume de 0,5L, et en mode mésophile (37°C). Selon ces auteurs, la combinaison des deux types de déchets a permis d'améliorer la production de méthane jusqu'à 62% par comparaison à la production obtenue en utilisant uniquement le substrat de pommes de terre.

Karakashev *et al.* 2005 ont étudié l'effet de la température sur la complexité de l'écosystème méthanogène. Ils ont montré que les digesteurs mésophiles présentaient une diversité bactérienne supérieure à celle impliquée dans les réacteurs thermophiles.

En 2006, Kaparaju et Rintala, ont montré que la digestion anaérobie des rejets d'orange a permis de produire jusqu'à 0,6 m<sup>3</sup>kg<sup>-1</sup> MV. Selon ces auteurs, 1 tonne de déchets d'orange produit jusqu'à 60m<sup>3</sup> de méthane. La charge organique qui a conduit aux meilleurs rendements a varié dans la gamme 2,8 à 4,2kg MV.m<sup>-3</sup>.j<sup>-1</sup>. Au-delà d'une charge de 5,6kg MV.m<sup>-3</sup>.j<sup>-1</sup>, les méthanogènes sont inhibées due à l'accumulation des acides gras volatils.

L'effet de la température sur la co-digestion d'un mélange composé de déchets de végétaux et de copeaux de bois a été réalisé par Hegde et Pullammanappallil. (2007). L'étude a été menée en batch et en mode mésophile (38°C) et thermophile (55°C) dans deux réacteurs de volume respectifs 200 et 316L. Ils ont constaté que les méthanogènes se développent plus rapidement en mode thermophile qu'en mode mésophile. Lors du lancement de la digestion dans les deux réacteurs, ils ont constaté une accumulation initiale des acides gras volatils tels que : l'acide acétique, l'acide propionique et l'acide butyrique. Cependant, ces acides cumulés ont été dégradés plus rapidement dans le digesteur fonctionnant en mode thermophile.

Porpatham *et al.* 2008 ont montré que la réduction de la concentration de CO<sub>2</sub> dans le biogaz produit a permis d'améliorer les performances du moteur à combustion interne (cas d'un moteur à allumage commandé) et ce en terme de puissance et de chaleur produite, et aussi à réduire le temps d'allumage du carburant. Sur le plan environnemental, ils ont constaté une baisse des émissions d'hydrocarbures imbrûlés.

Espinoza-Escalante *et al.* 2009 ont optimisé les paramètres qui peuvent influencer la production de biogaz à partir de la vinasse, à savoir : le pH, la température et le temps de rétention hydraulique. La fermentation a été effectuée dans un bioréacteur en verre en mode

semi-continu de capacité d'un litre. Les résultats obtenus par ces chercheurs montrent que la production de biogaz est optimale en mode thermophile (55°C), avec un pH se situant autour de 5,5.

Martín Santos *et al.* 2010 ont réalisé la digestion anaérobie des effluents liquides extraits à partir d'écorces d'oranges dans un réacteur agité mécaniquement. Les effluents testés sont fortement chargés en matière organique (150g DCO/L), ce qui les rend particulièrement polluants. Selon une stratégie différente par rapport aux travaux de la littérature et afin d'activer la biomasse libre contenue dans l'effluent à traiter, le réacteur a été alimenté avec un milieu synthétique composé principalement de glucose, d'acétate de sodium et d'acide lactique. Dans ce cas, la capacité en biogaz atteinte a été de 297NmL CH<sub>4</sub>/g DCO avec 84% de dépollution en un peu plus de 70h.

La méthanisation des boues dans les régions chaudes de l'Algérie, notamment dans le sud-ouest de l'Algérie a été effectuée par Kalloum *et al.* 2011. Les expérimentations ont été menées dans un digesteur de laboratoire de capacité d'un litre. La quantité de biogaz produit dans ce digesteur était d'environ de 280,31NmL avec une capacité de production de 30NmL/mg DCO. Les performances d'élimination de la matière organique sont atteintes à 88%, ce qui permet de diminuer les quantités de boues à évacuer de la station et permet leur stockage.

Le pouvoir fermentescible des effluents liquides extraits de déchets agricoles a été mis à profit par Fang *et al.* 2011. Ces auteurs ont proposé d'étudier la production de biogaz à partir de jus de pommes de terre. Pour cela, ils ont testé la capacité de production de trois types de bioréacteurs à savoir : réacteur en mode batch, le réacteur à lit de boue granulaire expansé (EGSB), et le réacteur à lit de boue anaérobie à flux ascendant (UASB). Le potentiel de méthane maximal déterminé en mode batch est de 470mL CH<sub>4</sub>/g MV). Ils ont montré que le potentiel de méthane obtenu dans le réacteur à lit de boue granulaire expansé était meilleur par comparaison à celui obtenu dans le réacteur à flux ascendant, il est de 380mL CH<sub>4</sub>/g MV avec un taux de charge organique de 3,2g DCO/L. Par contre, dans le réacteur à flux ascendant, la charge organique était plus élevée, elle était de 5,1g DCO/L, ceci n'a pas permis d'améliorer le potentiel de méthane qui était de 240mL CH<sub>4</sub>/g MV.

Afin de déterminer les meilleures performances de traitement des déchets solides municipaux, Derbal *et al.* 2012 ont étudié l'influence de la température sur le procédé de méthanisation. Les expériences ont été menées dans un réacteur de capacité d'un litre et selon

deux modes de température mésophile (35°C) et thermophile (55°C). Ils ont trouvé que le volume de biogaz produit dans le mode thermophile est relativement plus élevé comparativement au mode mésophile (0,481m<sup>3</sup>/kg et 0,450m<sup>3</sup>/kg respectivement). La composition moyenne en biogaz pour les deux modes mésophile et thermophile est quasiment identique, elle est (CH<sub>4</sub>: 61,1%, CO<sub>2</sub>: 38,9%) et (CH<sub>4</sub>: 62,3%, CO<sub>2</sub>: 37,7%) respectivement.

La digestion anaérobie des effluents industriels a subi ces dernières années plusieurs modifications, c'est ainsi, les fermenteurs de méthanisation suivent constamment les évolutions afin de s'adapter aux cas spécifiques à traiter. Kastner *et al.* 2012 ont étudié la méthanisation des déchets agroalimentaires en testant la capacité de traitement de deux configurations différentes : le bioréacteur agité continu (CSTR) et le bioréacteur à lit fluidisé (FBR). Le rendement de biogaz atteint dans ces réacteurs, CSTR et FBR était de 670NL/kg.MV, et 550NL/kg.MV respectivement. La concentration moyenne en méthane est de 60% pour les deux réacteurs.

La modélisation et l'optimisation via le plan d'expériences des paramètres influençant la désintégration thermo-alcaline des boues d'épuration ont été effectuées par (Shehu *et al.* 2012). Pour cela, trois paramètres ont été considérés à savoir : la température, la concentration en NaOH et le temps de fermentation. L'effet d'interaction et d'optimisation des paramètres testés ont été obtenus en utilisant le logiciel STATISTICA 6.0. Les valeurs optimales des paramètres de fonctionnement ont été obtenues pour une température de 80,5°C, une concentration de NaOH de 2,29M et de temps de fermentation de 21 minutes. La désintégration optimale est atteinte à 61,45%.

L'évaluation de la dégradation anaérobie de deux substrats a été effectuée par (Elaiyaraju et Partha. 2012) via la co-digestion binaire des écorces d'orange et de la plante 'jatropha'. Cette co-digestion "jatropha' - écorces d'orange" a été conduite dans des proportions massiques variées (1:2, 1:1, 1:0, et 0:1) à température ambiante et en batch. Les résultats obtenus montrent que le volume optimal atteint de biogaz est de 1140mL pour des proportions de 1:2. La composition moyenne en biogaz est de (CH<sub>4</sub>: 75%, CO<sub>2</sub>: 16%, CO: 9%). Le modèle de Gompertz modifié a été utilisé pour décrire la cinétique de production de biogaz, cette dernière a été validée de manière satisfaisante.

Budiyono *et al.* 2013 ont étudié l'effet du pH sur la production de biogaz à partir des déchets de vinasse issus de la production du bioéthanol. L'étude a été menée en batch et à

température ambiante. Ils ont trouvé que le pH optimum de la méthanisation de leurs déchets se situe autour de 6, le rendement de production atteint est de 3,25mL/g DCO.

La production de biogaz à partir des déchets de vinasse, a été réalisée par Syaichurrozi *et al.* (2013) en testant des rapports de DCO/N variés : 400/7, 500/7, 600/7 et 700/7. La fermentation a été menée en batch et à température ambiante durant 60 jours. Les résultats obtenus montrent que le volume optimal atteint de biogaz est de 139,17mL/g DCO pour une proportion de 600/7. Le modèle de Gompertz modifié et le modèle cinétique de biodégradation ont été utilisés pour décrire la cinétique de production de biogaz et de dégradation de la matière organique respectivement.

Koupaie *et al.* 2014 ont étudié la co-digestion binaire de jus de boissons industrielles. Les expériences ont été menées en mode mésophile et dans 20 bouteilles chacune de volume 160mL. Les rendements atteints variaient entre 308,34 et 890,90mL/g.MV. Ces auteurs ont trouvé que la cinétique de dégradation anaérobie de la matière volatile était du pseudo-premier ordre.

Scano *et al.* 2014 ont étudié la digestion anaérobie des déchets de fruits et légumes. L'étude expérimentale a été réalisée sur une période de 6 mois. Afin de maximiser le rendement de biogaz et d'améliorer sa qualité en terme de méthane, ces auteurs ont adopté différentes conditions : un taux de charge organique constant, un substrat d'alimentation équilibré et une teneur en sucres inférieure à 40%, ce qui leur a permis d'assurer la stabilité du procédé de méthanisation et d'obtenir un taux élevé en méthane, qui est de 0,43 Nm<sup>3</sup> /Kg MV.

## CHAPITRE II

### MATERIELS ET METHODES

#### II.1 Dispositif expérimental

Le digesteur, représenté en figure II.1, est un bioréacteur de forme cylindrique en acier inoxydable d'une capacité de 5 litres dont le fond est de forme hémisphérique, sa hauteur est de 0,355 m avec un diamètre interne de 0,15 m. Le réacteur est muni d'une double enveloppe dans laquelle circule de l'eau thermostatée. Le bioréacteur est muni d'un couvercle comportant plusieurs tubulures dont :

- une vanne permettant d'effectuer les prélèvements pour le suivi des paramètres ;
- une tubulure pour la récupération des gaz produits ;
- un agitateur pour assurer l'homogénéisation de l'effluent.

L'arbre de l'agitateur et l'agitateur sont en acier inoxydable. L'étanchéité entre la bride et les parois internes du fermenteur est assurée à l'aide d'un joint torique. Le biogaz produit est stocké et quantifié à l'aide d'une éprouvette graduée grâce à un système de déplacement d'eau. Ce digesteur peut fonctionner en mode semi-continu ou bien en mode continu.

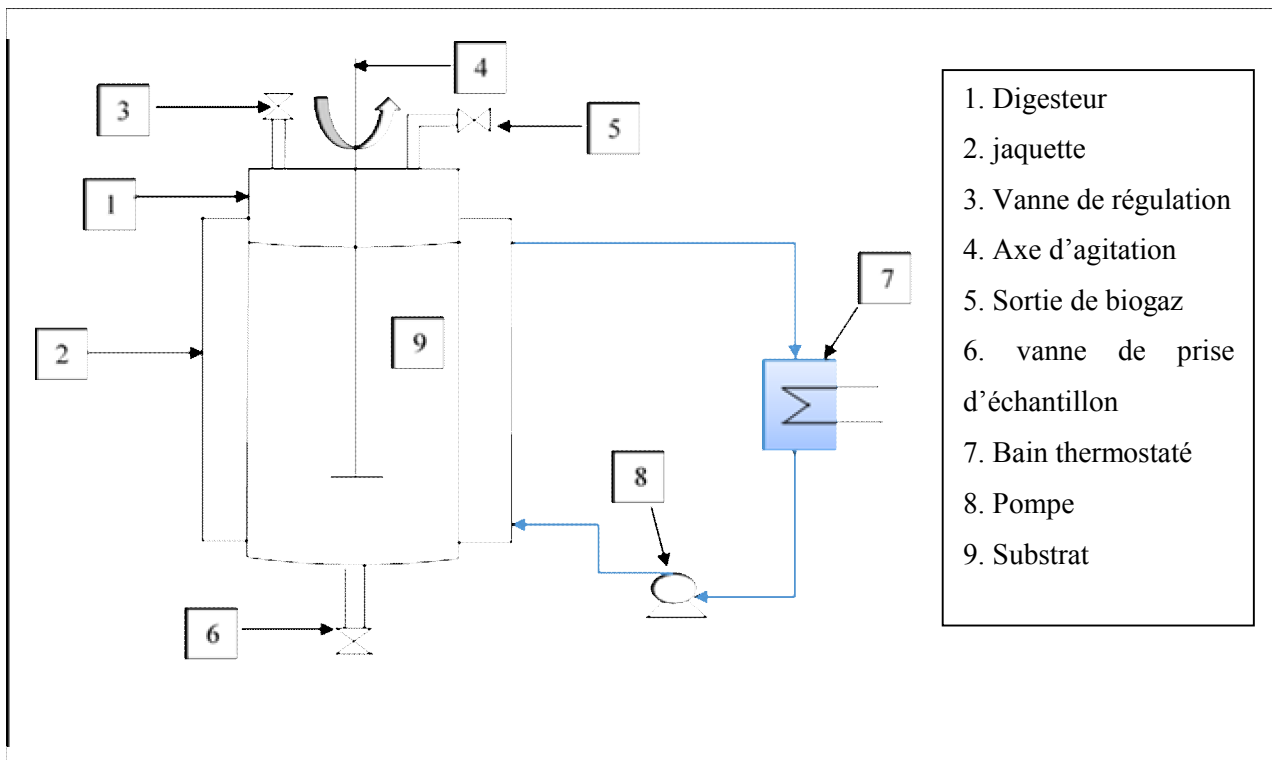


Figure II.1 Dispositif expérimental.

## II.2 Méthodes d'analyses

Dans cette partie, les différentes méthodes d'analyses utilisées durant les essais sont présentées.

### II.2.1 Dosage de la demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène est la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation chimique de la matière organique et minérale en conditions acides. Le dosage de la DCO est réalisé par la méthode au bichromate de potassium selon la norme AFNOR T90-101. Les matières organiques sont oxydées avec un excès de bichromate de potassium en milieu acide ( $H_2SO_4$ ), en présence de sulfate d'argent comme catalyseur, à  $150^\circ C$  pendant deux heures. La DCO est déterminée par le dosage de l'excès de bichromate à l'aide d'une solution titrée de fer ferreux et d'ammonium en présence de quelques gouttes de ferroïne (indicateur coloré d'oxydo réduction).

### II.2.2 Comptage cellulaire

Le comptage des cellules par unité de volume se fait au moyen de la cellule de Mallassez et au microscope optique de marque NAHITA. Le principe consiste à dénombrer les cellules contenues dans les limites des carreaux de la cellule de Mallassez. Les dénombrements sont effectués sur plusieurs mesures ; leur nombre dépend de la concentration cellulaire et des dilutions effectuées sur la solution à dénombrer.

En prenant en considération le facteur de dilution ( $f$ ) et le nombre de cellules ( $n$ ), la concentration cellulaire est calculée comme suit :

$$N = \left( \frac{n_{\text{Bactéries}}}{50.10^{-5}} \right) \cdot f \quad (\text{II.1})$$

Des observations microscopiques sont effectuées quotidiennement à l'aide d'un microscope optique, afin de suivre l'état physiologique des cellules. Le comptage est effectué sur un volume de  $10^{-5}$  mL de la cellule de Mallassez.

### II.2.3 Dosage des protéines

Le dosage est réalisé selon la méthode de Lowry *et al* (1951). Après réaction du biuret, au cours de laquelle les protéines établissent des liaisons avec l'ion cuivrique en milieu basique, la réduction d'un composé phosphomolybdique - phosphotungstique du réactif de Folin-Ciocalteu par les acides aminés aromatiques donne la coloration bleu-vert finale. La densité optique est lue à 500nm.

### II.2.4 Dosage des sucres totaux

La méthode utilisée pour la mesure des sucres totaux est une méthode standard proposée par Dubois *et al.* (1956) décrite par Herbert *et al.* (1971). C'est une méthode spectrophotométrique dans le visible. L'absorbance est lue à une longueur d'onde de 490nm.

### II.2.5 Dosage de l'azote ammoniacal

La concentration en  $\text{NH}_4^+$  est déterminée par une méthode standard (APHA. 1998). C'est une méthode spectrophotométrique dans le visible. L'absorbance est lue à une longueur d'onde 420 nm. Cette méthode présente l'avantage d'utiliser des faibles volumes de réactifs et d'échantillon.

### II.2.6 Détermination de la matière sèche (MS)

Un volume (V) d'échantillon liquide est versé dans une capsule préalablement tarée ( $P_1$ ). Elle est ensuite placée dans une étuve à 105°C pendant 24 heures afin d'obtenir les matières sèches. Ensuite, la capsule est refroidie dans un dessiccateur pendant 10 minutes avant de la peser ( $P_2$ ). La différence entre les deux pesées permet d'obtenir en matière sèche (MS) la concentration de la culture en  $\text{g.L}^{-1}$ .

$$MS = \frac{(P_2 - P_1)}{V} \quad (\text{II.2})$$

### II.2.7 Détermination de la matière volatile (MV)

Un volume (V) d'échantillon liquide est versé dans une capsule préalablement tarée ( $P_1$ ). Celle - ci est ensuite placée dans un four à 505°C pendant 2 heures afin d'obtenir les matières volatiles. Ensuite, la capsule est refroidie dans un dessiccateur pendant 10 minutes avant de la peser ( $P_2$ ). La différence entre les deux pesées permet d'exprimer en matière volatile (MV), la concentration de la culture en  $\text{g.L}^{-1}$ .

$$MV = \frac{(P_2 - P_1)}{V} \quad (\text{II.3})$$

### II.2.8 Détermination de la matière en suspension (MES)

Après avoir centrifugé un volume (V) d'échantillon, nous versons le culot dans une capsule préalablement tarée ( $P_1$ ). Elle est ensuite placée dans une étuve à 105°C pendant 24 heures afin d'obtenir les matières sèches. Ensuite, la capsule est refroidie dans un dessiccateur pendant 10 minutes avant de la peser ( $P_2$ ). La différence entre les deux pesées permet d'obtenir en matière en suspension (MES) en  $\text{g.L}^{-1}$

$$MES = \frac{(P_2 - P_1)}{V} \quad (\text{II.4})$$

### **II.2.9 Analyse du biogaz**

#### **a) Mesure du volume de biogaz**

Le volume de biogaz produit dans le digesteur va transiter dans une éprouvette graduée remplie d'eau, la variation de niveau d'eau produit par la production du biogaz, indique le volume de gaz produit, ce système très utilisé et facile à mettre en œuvre (Budiyo *et al.* 2013 ; Kafle and Kim. 2013 ; Syaichurrozi *et al.* 2013).

#### **b) Composition du biogaz**

La composition du biogaz est déterminée par chromatographie en phase gazeuse de type Perkin Elmer 600 couplé à une spectrométrie de masse de type Perkin Elmer 600C (GC /MS). La séparation des gaz se fait à l'aide d'une colonne de type Rtx®-VMS d'une longueur de 60m et d'un diamètre de 250 $\mu$ m, le gaz vecteur utilisé est l'hélium avec un débit de 1mL/min, la température du four est de 40°C avec une rampe de 3°C/min jusqu'à 180°C. La température de l'injecteur et de détecteur est de 180°C. Le volume d'injection est de 4mL.

### **II.2.10 Analyse des acides gras volatils**

La nature et la concentration des acides gras volatils (AGV) sont déterminées par HPLC de type SHIMADZU. La séparation est réalisée au moyen d'une colonne de type Agilent Hi-Plex d'une longueur de 300mm, d'un diamètre de 7,7mm, et d'une granulométrie de 8 $\mu$ m. La température du four est de 50°C. La phase mobile utilisée est l'acide sulfurique (0,01M), avec un débit de 0,6mL/min, le volume d'injection est de 20 $\mu$ L.

### **II.2.11 Mesure des paramètres physico-chimiques**

La mesure des paramètres physico-chimiques qui affectent la digestion anaérobie sont : le pH, le potentiel d'oxydoréduction, la conductivité. Ces paramètres sont effectués à l'aide de sondes spécifiques calibrées avant chaque expérience : la mesure du pH avec une sonde (WTW) ; la mesure du potentiel redox avec une sonde (électrode senti x 41, pH 0.14/ 0.80°C Shotien 3 mL/L KCl) ; la mesure de la conductivité avec une sonde (WTW, TetraCon 325). Les prélèvements quotidiens sont relevés au moyen d'un multi-paramètre à affichage digital de marque INOLAB.

## CHAPITRE III

### RESULTATS ET DISCUSSION

L'objectif de ce travail est la valorisation énergétique couplée à une élimination de la pollution organique des effluents de La Nouvelle Conserverie Algérienne De Rouïba par le procédé de la digestion anaérobie.

L'étude expérimentale est constituée de plusieurs séries d'expériences regroupées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Différents essais expérimentaux

Série	Etude	Expériences	
A	Etude préliminaire	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Substrat brut</li> </ul>	
B	Etude paramétrique	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Effet du pH</li> <li>• Effet des additifs</li> </ul>	
C	Etude par un plan d'expériences	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Facteurs : -Température (°C) -pH -rapport C/N</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Réponse : -Volume de biogaz (NmL) -DCO</li> </ul>
D	Modélisation des résultats	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Volume du biogaz</li> <li>• Charge organique</li> <li>• Sucres totaux</li> </ul>	

#### III.1 Origine et caractérisation du substrat

Dans le cadre de ce travail, les expériences ont été menées afin de valoriser les caractéristiques énergétiques de trois substrats différents à savoir : substrat 1 «thé-pêche», substrat 2 «orange-abricot» et substrat 3 «menthe-citron». Ces substrats ne sont pas conformes à la commercialisation, ils nous ont été livrés par «La Nouvelle Conserverie Algérienne De Rouïba». La valorisation énergétique de ces effluents s'avère importante afin d'éviter leurs rejets dans le milieu naturel. Les caractéristiques des différents substrats sont données dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Caractéristiques des différents substrats

Caractéristiques	Substrat 1	Substrat 2	Substrat 3
pH	3,60 ± 0,01	2,90 ± 0,01	2,55 ± 0,01
DCO (g/L)	550 ± 10	550 ± 10	300 ± 10
DBO <sub>5</sub> (g/L)	175,0 ± 4,3	179,0 ± 4,3	93,0 ± 4,3
DCO/DBO <sub>5</sub>	3,14	3,07	3,22
Sucres totaux (g/L)	115,8 ± 0,1	121,9 ± 0,1	124,26 ± 0,10
Protéine (g/L)	0,185 ± 0,010	2,43 ± 0,10	-
Azote ammoniacal	0,80 ± 0,20	1,02 ± 0,20	0,34 ± 0,20
Acide acétique (mol/L)	-	0,042	-
Acide butyrique (mol/L)	-	0,001	-
MS (g/L)	110,92 ± 1,23	114,18 ± 1,26	110,28 ± 1,22
MV (g/L)	0,780 ± 0,008	0,850 ± 0,009	0,727 ± 0,008
MES (g/L)	3,59 ± 0,03	7,56 ± 0,06	1,82 ± 0,01
Conductivité (µS/cm)	682,0 ± 0,1	1960 ± 0,1	540 ± 0,1
Potentiel d'oxydoréduction (mV)	226,00 ± 0,01	224,4 ± 0,01	215,8 ± 0,01

### III.2 Essai préliminaire

Afin de caractériser le substrat (orange-abricot), un essai préliminaire à pH libre et en mode mésophile (38°C) a été effectué.

#### III.2.1 Evolution du pH

Le pH est la conséquence d'un certain nombre de paramètres et de processus d'ordre biologique, chimique ou physique (Maxime Rouez. 2008). Sa variation dépend principalement des différentes réactions biochimiques impliquées dans la digestion anaérobie, telles que l'hydrolyse, l'acidogénèse, l'acétogénèse et la méthanogènes.

La figure III.1 représente l'évolution temporelle du pH. Nous remarquons une légère diminution dans le pH du milieu due à la formation des acides gras volatils qui ont conduit à l'acidification du milieu (Budyono *et al.* 2013), il reste dans une plage de valeurs comprises entre 2,81 et 3,15. Ces valeurs dépendent de la nature du substrat et du type de traitement utilisé. Toutefois, la méthanisation peut se produire dans des milieux acides ou alcalins (Boone *et al.* 1986).

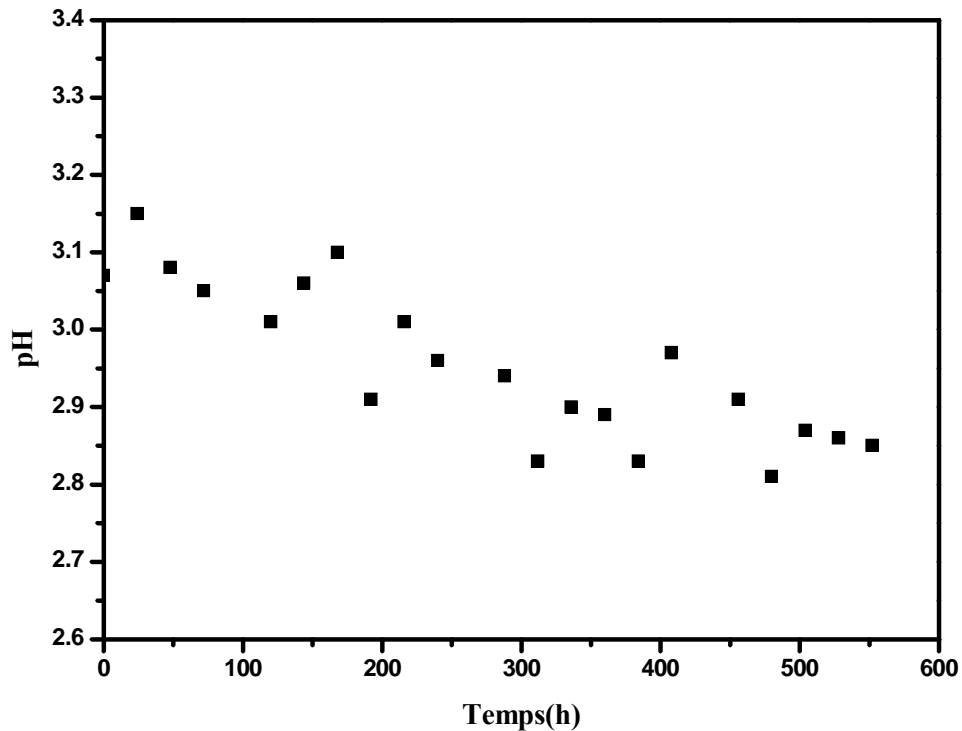


Figure III.1 : Evolution temporelle du pH.

### III.2.2 Biomasse

La figure III.2 illustre l'évolution temporelle de la concentration cellulaire. Nous remarquons que la phase de latence des microorganismes est atteinte après 72 heures de fermentation. La durée de la phase exponentielle est de 200 heures, avec une vitesse spécifique maximale de croissance de l'ordre de  $0,0030h^{-1}$ , cette vitesse dépend des espèces bactériennes impliquées dans le digesteur et des conditions opératoires appliquées. Notons que l'acidité du milieu n'a pas conduit à l'inhibition de la croissance des micro-organismes, ceci est en accord avec les observations de Björnsson (2000). Selon ces auteurs, les bactéries fermentatives peuvent fonctionner dans un milieu acide.

La concentration cellulaire maximale atteinte au sein du digesteur est de l'ordre de  $7,10.10^7$ cellules/mL.

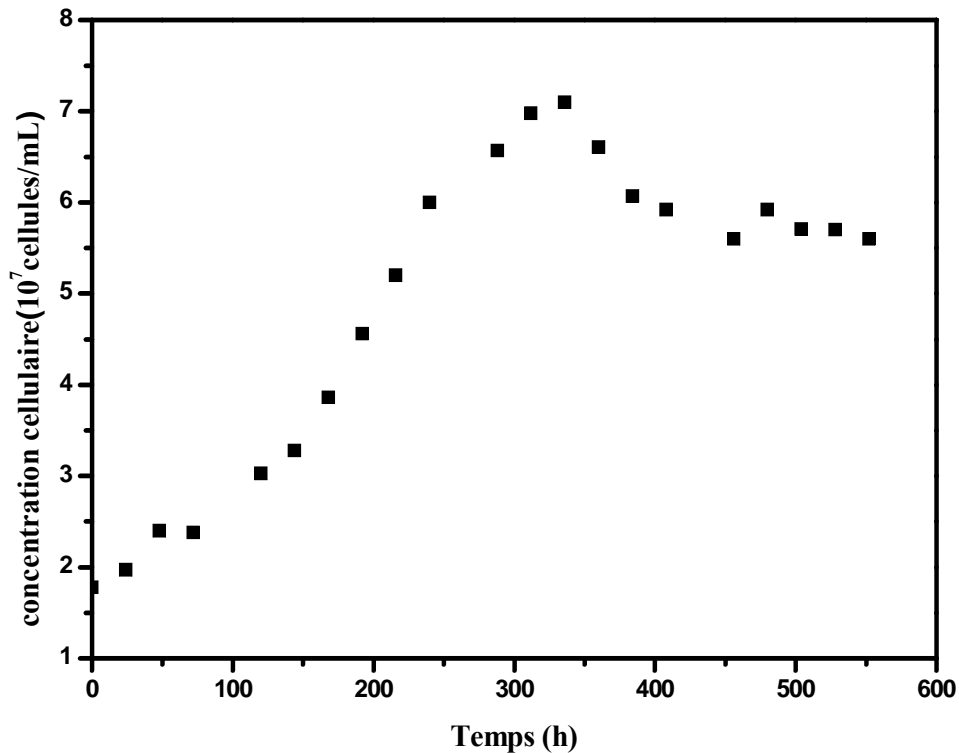


Figure III.2 : Evolution temporelle de la concentration cellulaire.

### III.2.3 Demande chimique en oxygène

La figure III.3 montre l'évolution temporelle de la demande chimique en oxygène du substrat orange-abricot dont la charge organique initiale est de 550g/L. Malgré l'acidité du milieu, nous obtenons une diminution de la charge organique jusqu'à une valeur de 220g/L. Dans ce cas, le taux d'abattement est de 60%. Ce résultat reste inférieur à celui obtenu par (Zhang *et al.* 2005) qui ont obtenu un taux d'élimination de la charge organique de l'ordre de 82% dans le cas de la digestion anaérobie des déchets de cuisine avec un pH neutre. La dégradation de la matière organique est liée directement à la croissance et à l'activité des micro-organismes responsables de la digestion anaérobie.

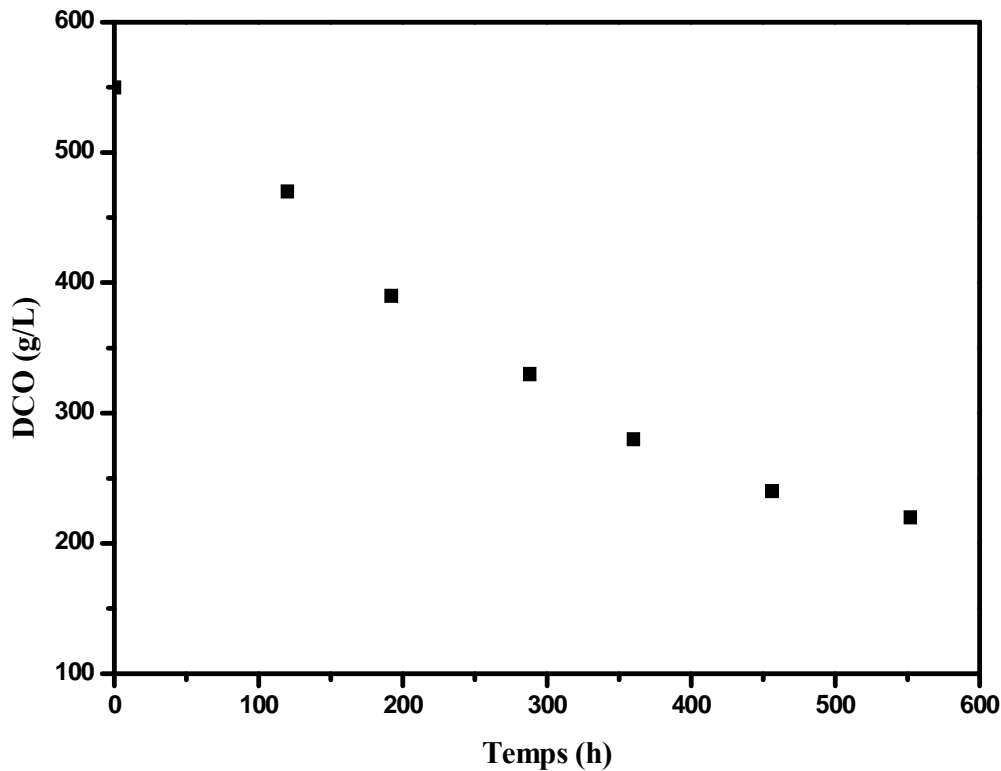


Figure III.3 : Evolution temporelle de la demande chimique en oxygène.

#### III.2.4 Production volumique de biogaz

Le volume de biogaz est un paramètre important pour le contrôle et la surveillance du processus de la digestion anaérobie. En effet, une production conséquente de biogaz reflète le bon fonctionnement du digesteur.

La figure III.4 illustre la production cumulée de biogaz pour une durée de 552 heures. Le volume de biogaz récupéré est de 23055NmL et qui se stabilise après environ 400 heures de fermentation. Le volume produit est intéressant comparativement à la charge introduite dans le digesteur qui est de 4500mL. Nous remarquons que la cinétique de production de biogaz se subdivise en trois principales phases :

- **Phase de latence**

Cette phase correspond à l'adaptation des microorganismes libres contenus dans le substrat à leur milieu. La durée de cette phase est très courte (<100 heures). Parmi les avantages de la digestion anaérobie des effluents liquides est leur rapide dégradation. (Sung et Dague. 1995).

- **Phase exponentielle**

Durant cette phase, la multiplication des microorganismes est optimale, ce qui conduit à une production optimale de biogaz après 300 heures de fermentation, la production de biogaz a atteint 22760NmL.

- **Phase de plateau**

Durant cette phase, la biomasse synthétisée se stabilise ce qui correspond à la phase stationnaire de la production de biogaz, la stabilité est atteinte après 400 heures de fermentation.

Notons que le pH du milieu est très acide, entre 2,81 et 3,15. Jain et Mattiasson (1998) ont trouvé que la production de méthane était fortement ralentie mais pas stoppée à des pH aussi bas que 4.

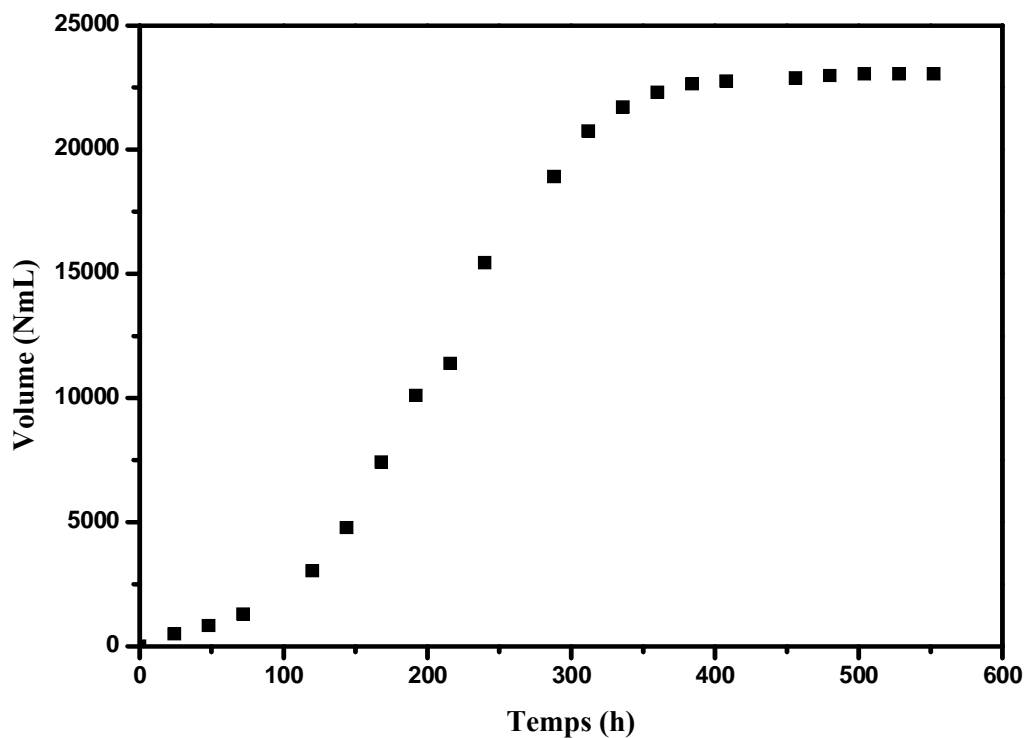


Figure III-4 : Production cumulée de biogaz.

### III.2.4 Analyse de biogaz

L'analyse effectuée par chromatographie couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) a permis d'obtenir le chromatogramme donné sur la figure III.5. Nous avons identifié les composés gazeux contenus dans le biogaz selon leur temps de rétention. Les

constituants du biogaz sont les suivants : le méthane (71,37%), le dioxyde de carbone (11,72%) et le sulfure d'hydrogène (16,83%). Ces résultats montrent la prédominance du méthane ce qui confère à notre biogaz le caractère combustible avec des pourcentages du même ordre de grandeur que ceux trouvés dans la littérature (Elaiyaraju et Partha. 2012). Llana Coalla *et al.* (2009) ont trouvé que le biogaz produit à partir de la pulpe de pomme présentait une proportion assez importante en méthane entre 77% et 80%.

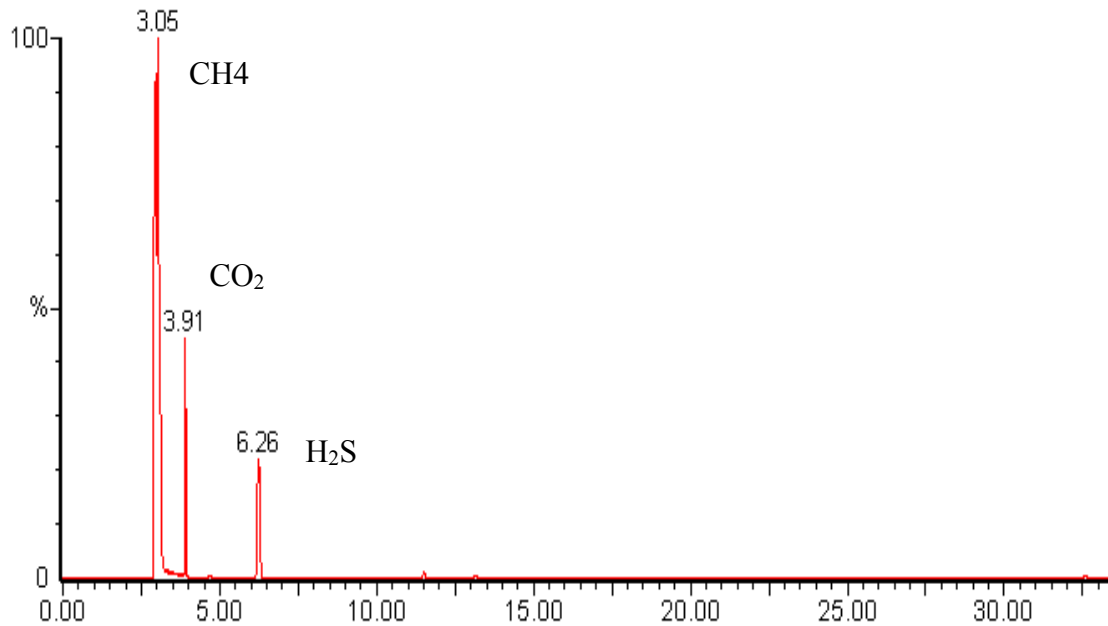


Figure III.5 : Chromatogramme du biogaz.

### III.2.6 Sucres totaux

La figure III.6 représente l'évolution temporelle des sucres totaux. Nous constatons que les sucres totaux diminuent jusqu'à 40,41g/L avec un taux d'abattement de 66% après 552 heures de digestion. Dans ce cas, les sucres issus de l'étape d'hydrolyse constituent une source nutritive et énergétique indispensable pour l'ensemble des micro-organismes, ils sont consommés en grande partie durant les premières étapes de la digestion anaérobie (Hess. 2007), leur consommation dépend de l'activité métabolique ainsi que des conditions opératoires au sein du digesteur. Par contre, les acides gras volatiles AGV à longues chaînes obtenus lors de la fermentation, dont une fraction subit la dégradation alors que l'autre fraction est difficile à dégrader et s'accumule, créant ainsi des fluctuations de la teneur en sucres totaux.

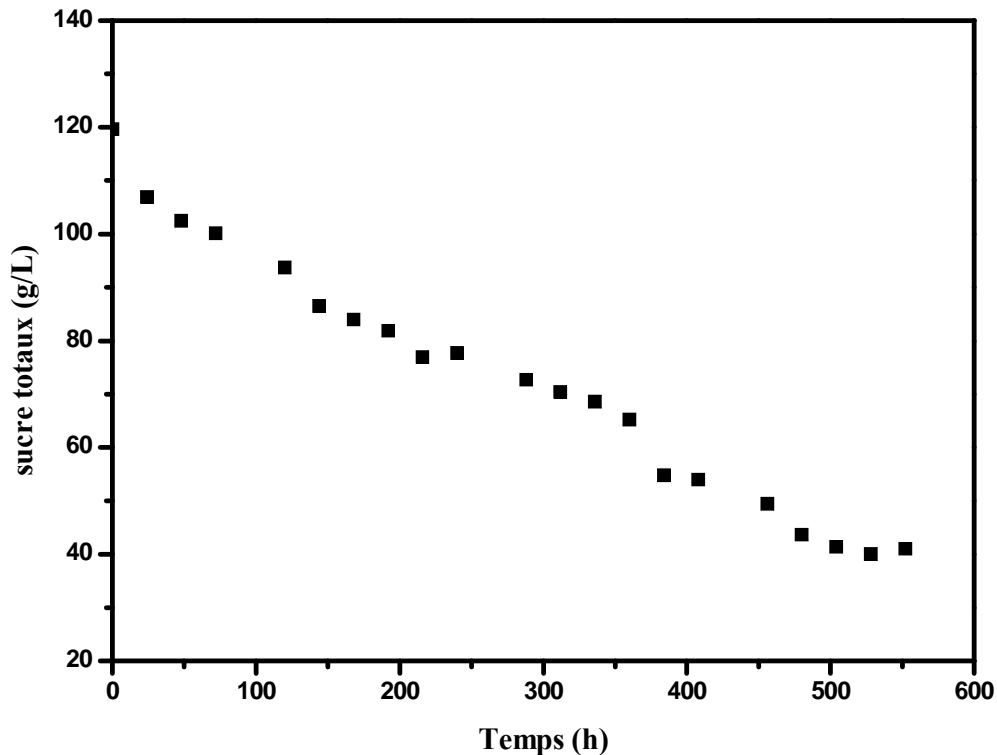


Figure III.6 : Evolution temporelle des sucres totaux.

### III.2.7 Azote ammoniacal

L'azote dans les effluents industriels peut être présent sous différentes formes à savoir : azote organique, azote ammoniacal (ammoniac  $\text{NH}_3$ , ion ammonium  $\text{NH}_4^+$ ), nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ), nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ) (Koller. 2009). La figure III.7 illustre la variation de la concentration de l'azote ammoniacal en fonction du temps. Une augmentation prononcée de la teneur en azote ammoniacal a été observée durant les 192 heures. Cette augmentation peut être expliquée par l'hydrolyse des composés azotés dans le digesteur, tels que : les protéines, les acides aminés (Derbel. 2012). Au-delà de 192 heures, la concentration en azote ammoniacal diminue au fur à mesure que les bactéries se développent pour atteindre une concentration de 1,90g/L, cette dégradation de la concentration en azote ammoniacal est due à la présence dans le milieu des bactéries anaérobies qui utilisent les nitrites comme accepteurs d'électrons lors de leur respiration, elles sont capables d'éliminer des quantités d'ammonium importantes sans recourir à l'oxygène ni à la matière organique. Ainsi, l'azote est un métabolite essentiel à la croissance des bactéries présentes dans le digesteur.

Globalement, la concentration en azote dans le substrat reste faible par rapport à la charge organique. Les substrats pauvres en azote sont généralement associés en co-digestion à d'autres substrats relativement riches en azote afin d'atteindre des productivités optimales (Yadvika *et al.* 2004).

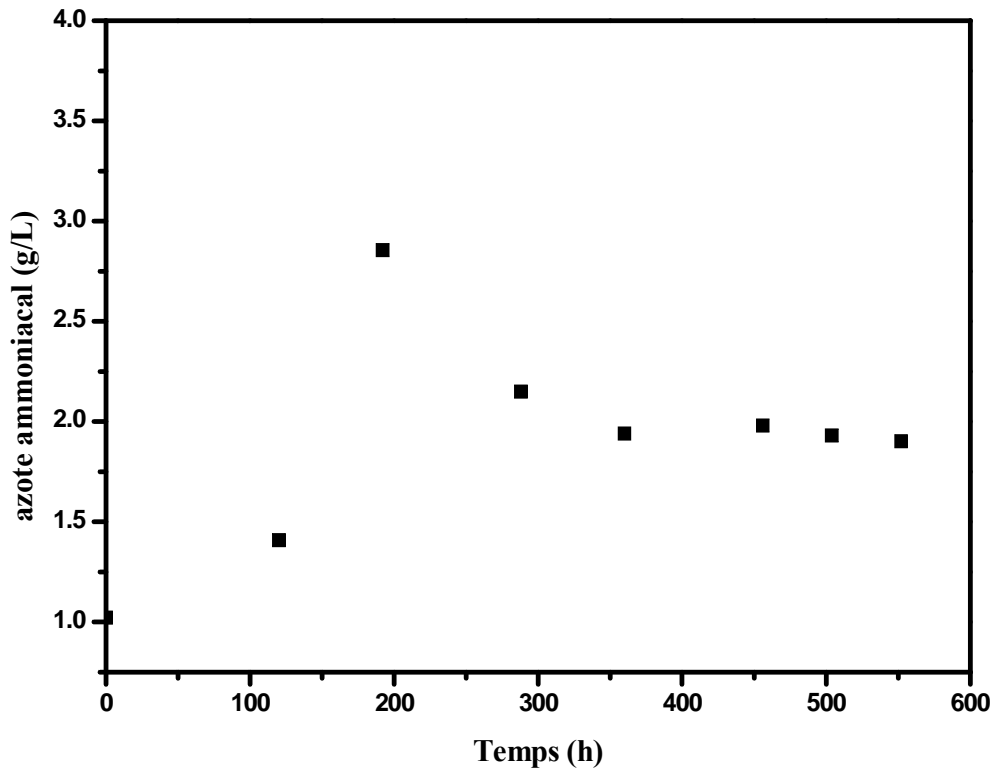


Figure III.7: Evolution temporelle de l'azote ammoniacal.

D'après les résultats de cette étude, nous avons tiré certaines conclusions. L'acidité du milieu n'a pas conduit à l'arrêt du processus de méthanisation.

Par ailleurs, le volume total récupéré après une fermentation de 552 heures en milieu acide est de 23055NmL. Le volume produit est intéressant comparativement à la charge introduite dans le réacteur qui est de 4500mL. La dégradation de la matière organique a conduit à un taux d'abattement de 60%.

Une régulation du pH peut s'avérer nécessaire pour favoriser la réaction d'acidification. La concentration faible en azote dans le substrat nécessite l'enrichissement du milieu de fermentation par une source d'azote.

### III.3 Etude paramétrique

L'optimisation paramétrique est la première étape de toute étude. Il s'agit d'observer les variations d'un seul paramètre alors que les autres sont fixés et d'en évaluer l'influence de sa variation sur l'ensemble du système. Le substrat utilisé dans cette étude est le substrat 1 «thé-pêche».

#### III.3.1 Effet du pH

D'après la bibliographie, le pH est un paramètre influençant la digestion anaérobie. Pour cela, l'étude a été réalisée selon deux cas :

- La digestion anaérobie avec un pH contrôlé à 7 ;
- La digestion anaérobie avec un pH ajusté initialement à 7.

L'effet du pH sera étudié en suivant son influence sur l'évolution de la croissance microbienne, la demande chimique en oxygène, la production de biogaz et la consommation des sucres totaux. De même, nous analyserons le biogaz obtenu.

##### a) Biomasse

La figure III.8 illustre l'évolution temporelle de la croissance cellulaire pour un pH contrôlé à 7 et un pH ajusté initialement. Nous remarquons que la courbe de croissance cellulaire est caractérisée, comme celle de nombreux microorganismes, par les phases classiques : une phase de latence, une phase d'accélération, une phase exponentielle, une phase stationnaire et une phase de déclin (Buchanan. 1918).

Nous remarquons que la phase d'adaptation de l'expérience réalisée à un pH contrôlé à 7 est atteinte au bout de 50 heures, cette durée est supérieure à celle obtenue à un pH ajusté initialement, qui est de 24 heures. La comparaison de la durée de la phase exponentielle permet de montrer que cette dernière est quasiment identique pour les deux cas étudiés, et est de 48 heures.

La vitesse spécifique maximale de croissance la plus élevée et par conséquent le temps de doublement le plus court, sont obtenus à un pH contrôlé. Cette vitesse est de l'ordre de  $0,0088h^{-1}$  comparativement à un ajustement initial qui est de l'ordre de  $0,0084h^{-1}$ . Cette vitesse dépend essentiellement des espèces bactériennes impliquées dans la fermentation anaérobie mais aussi des conditions opératoires appliquées, c'est-à-dire, l'ajustement de pH offre aux bactéries un milieu favorable à leur croissance, d'ailleurs le pH optimum de la méthanisation se situe autour de la neutralité (Droste. 1996), ce qui est en accord avec les travaux de la littérature (Budiyono *et al.* 2013). Globalement, les concentrations cellulaires

maximales atteintes sont de l'ordre de  $3,73 \cdot 10^6$  cellules/mL avec un pH contrôlé et de  $3,13 \cdot 10^6$  cellules/mL avec ajustement initial de pH. Ces résultats suggèrent que le pH agit comme facteur limitant la croissance des microorganismes impliqués dans la digestion anaérobie.

Selon Björnsson (2000), les bactéries fermentatives peuvent fonctionner dans une plage de pH plus large, allant de 4 à 8,5. Selon Switzenbaum *et al.* (1990), l'archée méthanogène peut fonctionner dans un intervalle de pH étroit, de 5,5-8,5 avec une gamme optimale de 6,5-8,0.

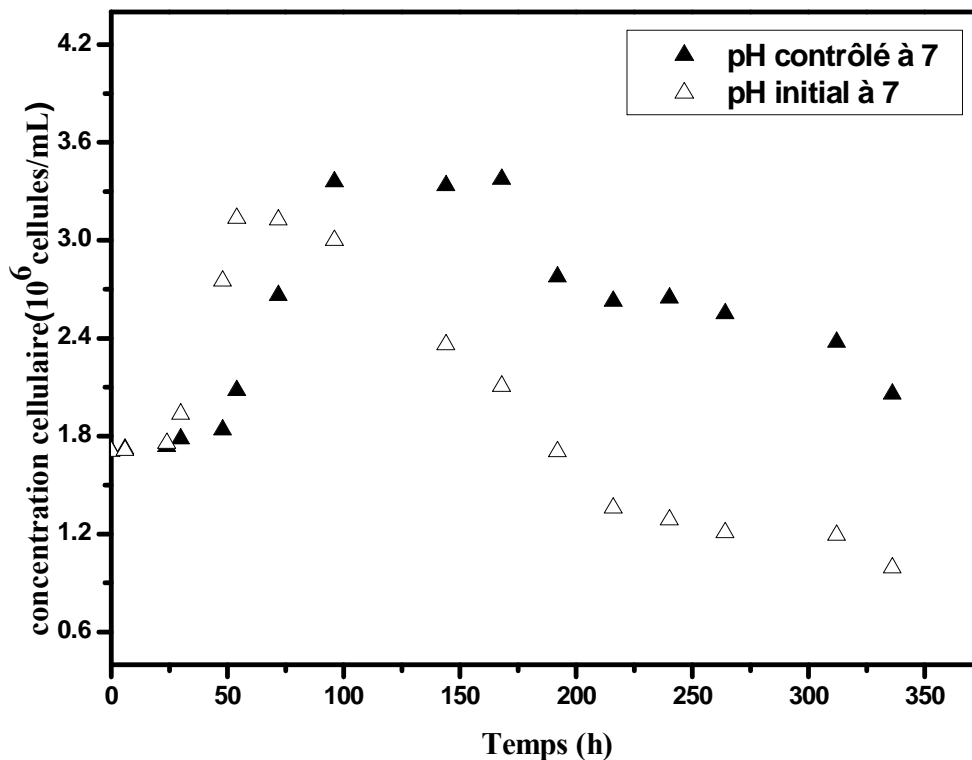


Figure III.8 : Evolution temporelle de la croissance cellulaire.

#### b) Demande chimique en oxygène

La demande chimique en oxygène est une mesure indirecte de la concentration en matière organique, utilisée surtout pour les effluents liquides. Dans notre cas, nous avons suivi l'influence du pH sur la dégradation de la matière organique du substrat 1 « thé-pêche » (figure III.9). Ce paramètre est directement lié à l'activité métabolique des bactéries et au type de substrat utilisé. Par activité métabolique, nous considérons à la fois la consommation et la conversion de la matière organique par des voies anaboliques comme la croissance ainsi que par des voies cataboliques comme la production d'énergie (Boulenger et Gallouin. 2009).

D'après l'allure de la courbe de la figure III.9, nous remarquons une nette diminution de la demande chimique en oxygène lorsque le pH est contrôlé à 7, la concentration atteinte est de l'ordre de 110,5g/L après 336 heures de digestion de l'effluent 1 « thé-pêche ». Il est clair que cette valeur est nettement inférieure par rapport à celle obtenue pour un milieu ajusté initialement, qui est de l'ordre de 280g/L. Dans notre cas, la digestion de l'effluent thé-pêche en milieu où le pH est optimal a permis de convertir une bonne fraction de la matière organique, cette conversion s'accompagne souvent d'une croissance bactérienne, et par conséquent l'activité métabolique est intense (Moletta. 2006). Par contre, les essais menés avec ajustement initial de pH, ont montré que le milieu de fermentation est de plus en plus acide, ce qui a conduit à l'inhibition de la croissance des microorganismes, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par (Speece, 1996). Par conséquent, la dégradation de la matière organique est très lente voire nulle, dans ce cas, le pH est un facteur limitant la croissance des microorganismes et par conséquent la dégradation de la matière organique (Kweyang *et al.* 2009).

Notons qu'à l'entrée du digesteur, la demande chimique en oxygène est de 550g/L pour les deux cas de fermentation. Dans ces cas, les taux d'abattement sont respectivement de 79,9% et 49,1%. D'après ces valeurs, la méthanisation constitue une solution intéressante et prometteuse, d'une part, pour la dépollution des effluents de conserveries, et d'autre part, pour la valorisation des sous-produits. Ces résultats ont été confirmés par plusieurs auteurs. Zhang *et al.* (2005) ont obtenu un taux d'élimination de 82% de la DCO dans le cas de la digestion anaérobie des déchets ménagers avec un pH de 7. Alors que la méthanisation de la pomme de terre a conduit à un meilleur taux d'élimination de la DCO qui a atteint 97% (Parawira *et al.* 2005). Lutoslawski *et al.* (2011) ont montré que l'abattement de la DCO à pH contrôlé est meilleur que dans le cas de pH non contrôlé.

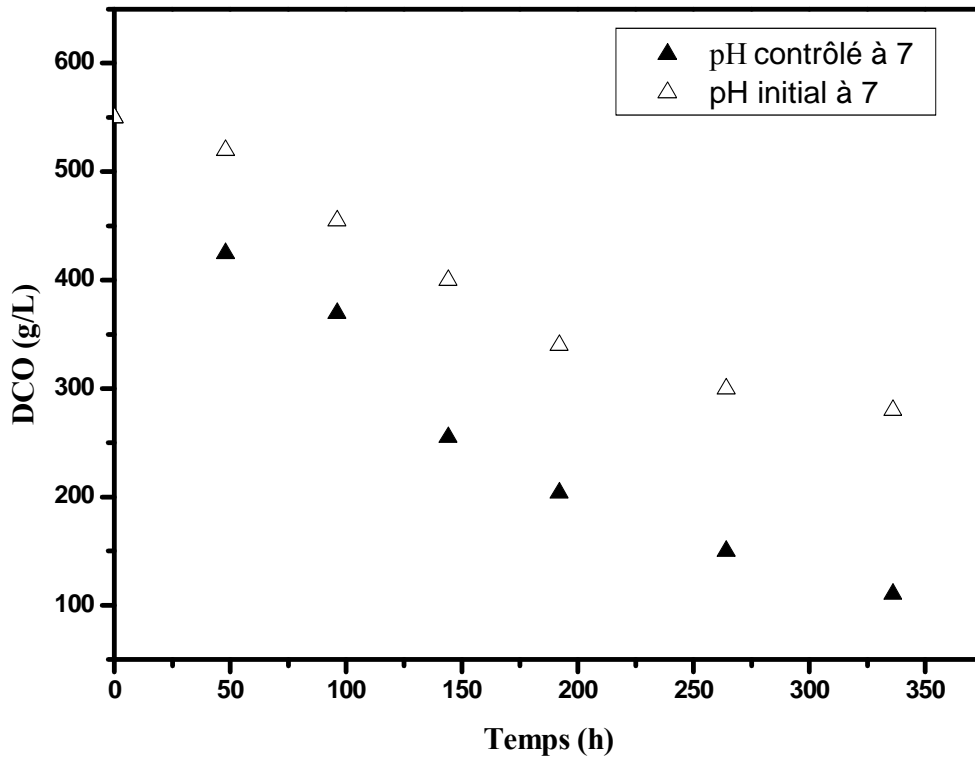


Figure III.9 : Evolution temporelle de la demande chimique en oxygène.

### c) Evolution du pH

La stabilité du processus en phase mésophile sera assurée à des valeurs de pH comprises entre 6,5 et 7,5. Les bactéries impliquées dans la digestion anaérobie supportent des pH variant entre 6 et 8, avec une activité optimale autour de 7 (Igoni *et al.* 2008). La figure III.10 représente l'évolution temporelle du pH et ce pour les deux modes de fonctionnement du digesteur. Nous remarquons qu'en milieu contrôlé à 7, nous avons de légères fluctuations de pH qui restent dans une plage étroite de valeurs comprises entre 7,20 et 7,50. Les fluctuations constatées sont normales et traduisent la croissance des bactéries, puisqu'une fraction de la source de carbone disponible dans le milieu est assimilée par les microorganismes ce qui a conduit à un milieu de plus en plus acide, alors que l'addition de la soude tend à neutraliser le milieu. Comme déjà mentionné, la digestion anaérobie se déroule de façon optimale au voisinage de la neutralité (Moletta. 2002), ce qui est en accord avec nos résultats expérimentaux. Dans nos conditions opératoires, nous pouvons considérer que le pH est constant, donc le milieu de pH égal à 7 permet à la fois une meilleure croissance des micro-organismes et aussi une meilleure production de biogaz. Par contre, la fermentation

menée avec ajustement initial de pH à une valeur neutre de 7,32, a conduit à une diminution de 2 unités au bout de 50 heures pour atteindre une valeur de 5, puis se stabilise à 4,38 au bout de 240 heures. Ceci influe fortement sur la croissance des micro-organismes et donc sur la vitesse d'assimilation des cellules, et par la suite sur le rendement de la production de biogaz et de dégradation de la matière organique. Ces diminutions de pH peuvent être justifiées par la présence des acides gras volatils comme intermédiaires des réactions de fermentation anaérobie (Kalloum *et al.*2011) et aussi par la source de carbone disponible dans le milieu de fermentation.

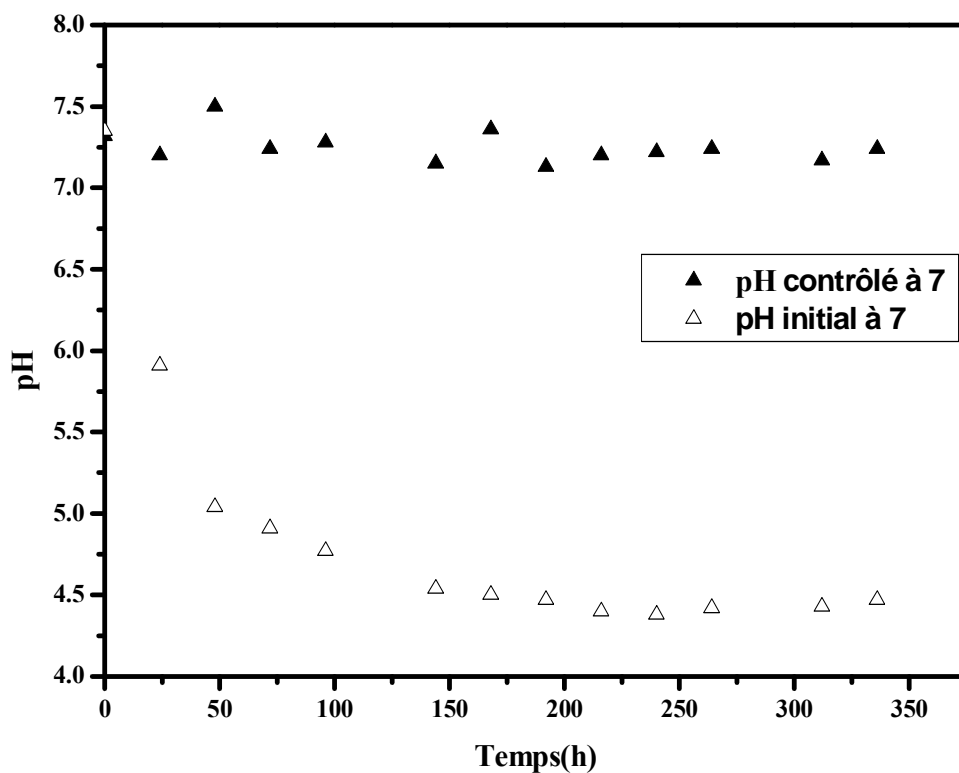


Figure III.10 : Evolution temporelle du pH.

#### d) Production volumique de biogaz

La figure III.11 illustre la production cumulée de biogaz pour une durée de 336 heures. Nous remarquons que l'ajustement de pH favorise la production de biogaz, qui est nettement supérieure à celle obtenue à un pH ajusté initialement. Nous remarquons aussi qu'avec un ajustement initial, la production est ralentie après 100 heures de fermentation due à une diminution progressive de pH, le milieu devient de plus en plus acide et par conséquent, défavorable à la croissance bactérienne (Speece, 1996). Cette diminution peut être attribuée à

l'accumulation d'acides gras volatils au sein du digesteur ce qui entraîne une baisse de pH qui inhibe l'activité des bactéries méthanogènes (Cysneiros *et al.* 2012). Nous remarquons également que le maintien d'un pH compris entre 7 et 7,5 offre aux bactéries méthanogènes un milieu favorable à leur développement, d'où un rendement optimal de production de biogaz. Ce qui est en accord avec la gamme optimale de pH des bactéries méthanogènes productrices de méthane qui varie de 6,7 à 7,4 (Bitton. 1999). Les volumes totaux récupérés après une fermentation de 336 heures en milieu où le pH est contrôlé et en milieu où le pH est ajusté initialement sont respectivement de 4650NmL et de 3310NmL.

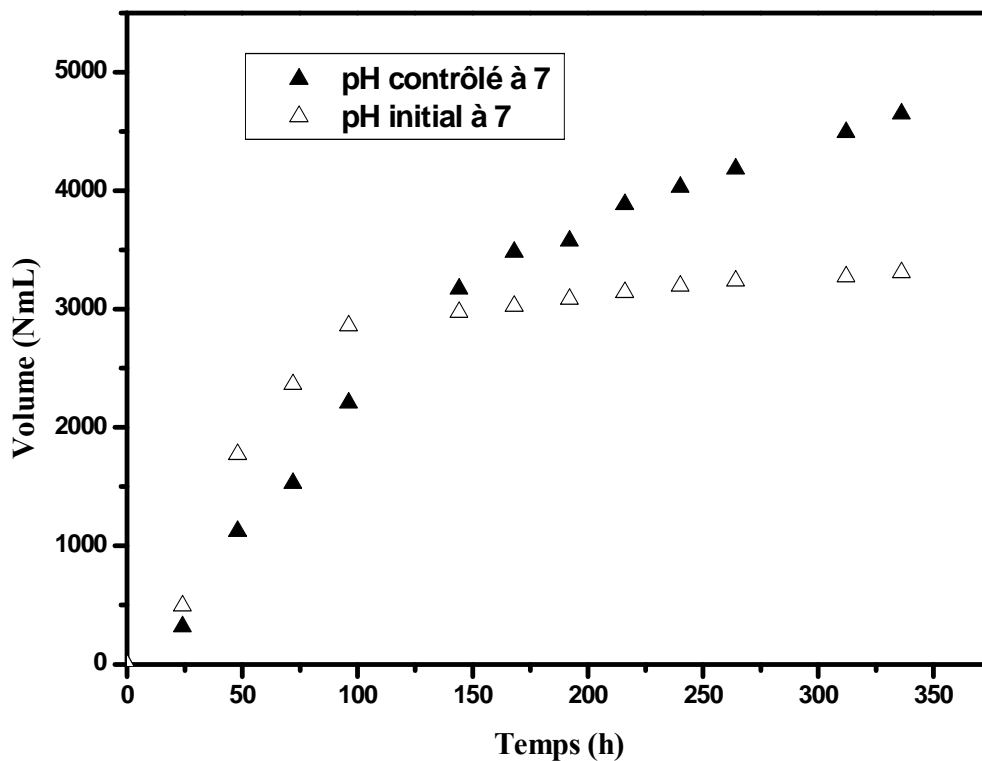


Figure III-11 : Production cumulée de biogaz.

#### e) Analyse de biogaz

L'analyse effectuée par chromatographie couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) a permis d'obtenir le chromatogramme donné sur la figure III.12. Nous avons identifié les composés gazeux contenus dans le biogaz selon leur temps de rétention. Nous avons trouvé les composés suivants : le méthane (54,54%), le dioxyde de carbone (45,45%). Ces résultats montrent que notre biogaz est combustible avec des pourcentages du même

ordre de grandeur que ceux trouvés dans la littérature (Kim *et al.* 2006, El-Mashad and Zhang. 2010, Yu *et al.* 2014).

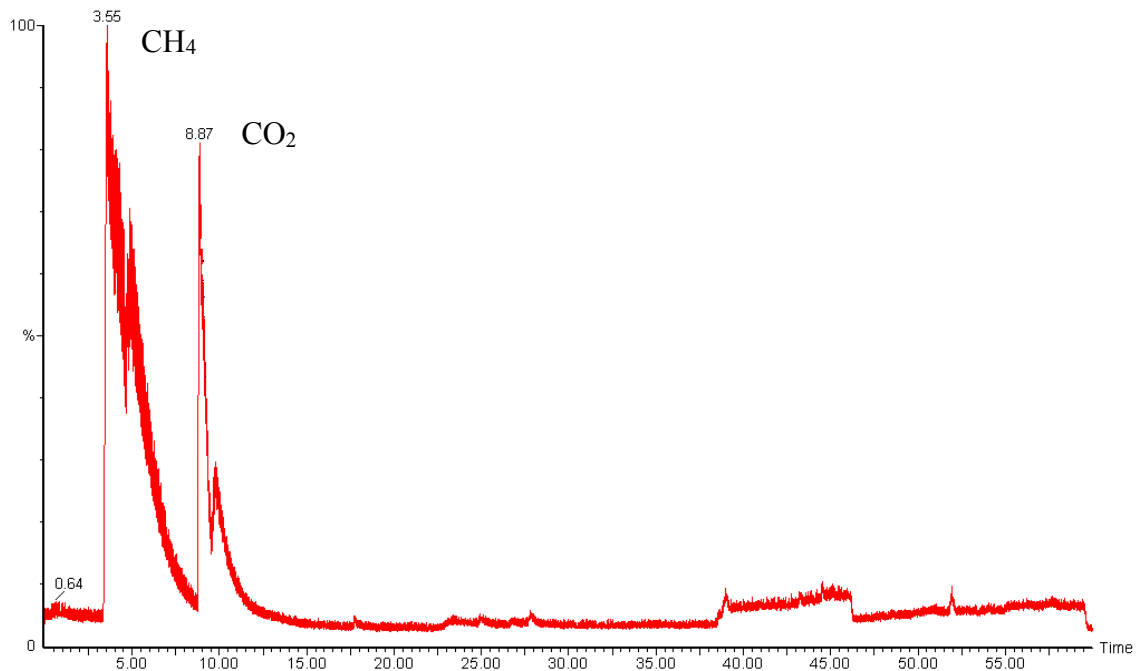


Figure III.12 : Chromatogramme du biogaz.

#### f) Sucres totaux

Les sucres sont présents dans une large variété de jus de fruits commerciaux (Fennema. 2000), ils sont constitués de fructose, de glucose et de saccharose (Roig et Thomas. 2003). La figure III.13 représente l'évolution temporelle des sucres totaux et ce pour les deux modes de fonctionnement du digesteur. Dans le cas du pH contrôlé, nous constatons que les sucres totaux diminuent jusqu'à 75,33g/L après 168 heures de digestion, cette valeur est inférieure à celle obtenue dans le cas de pH non contrôlé qui est de l'ordre de 80,11g/L. Cette différence peut être attribuée à l'acidité du milieu dans le cas de pH non contrôlé, en milieu acide, la croissance bactérienne ainsi que l'activité métabolique des microorganismes méthanogènes sont ralenties (Speece. 1996). Les sucres issus de l'étape d'hydrolyse constituent une source nutritive et d'énergie aux bactéries, ce qui facilite leur dégradation durant la fermentation.

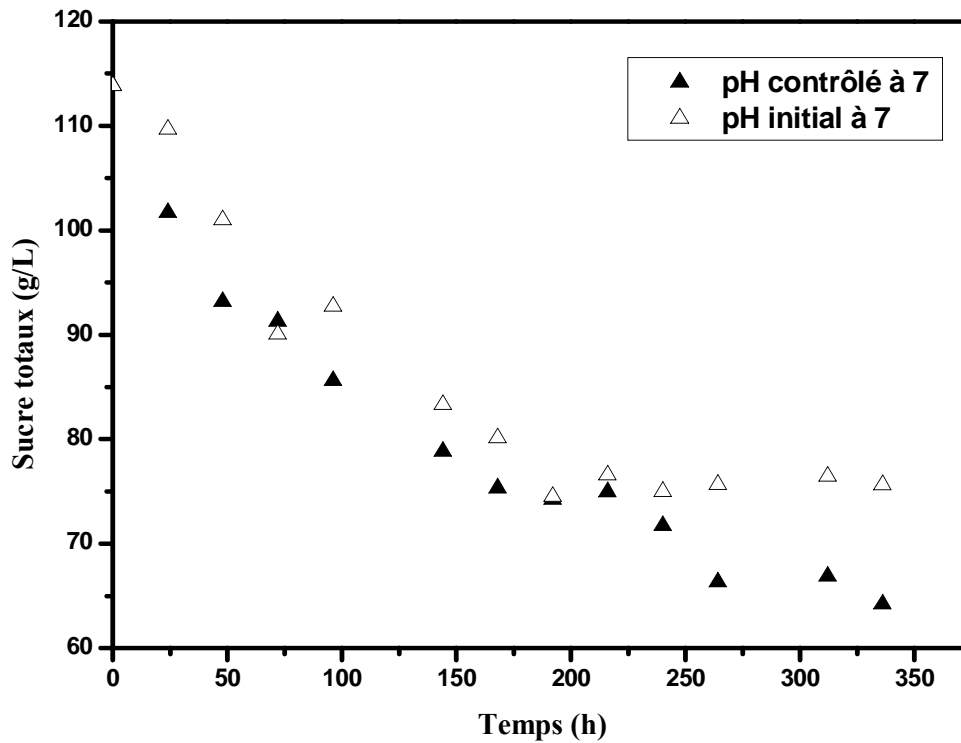


Figure III.13 : Evolution temporelle des sucres totaux.

### III.3.2 Effet des additifs

Nous présentons les résultats obtenus lors de la digestion anaérobie :

- avec un milieu de culture ;
- en présence de sulfite de sodium, avec un catalyseur de la réaction de désoxygénation.

Un milieu de culture est un milieu comportant les éléments chimiques strictement nécessaires à la croissance bactérienne. Il doit contenir une source de carbone (c'est la source d'énergie), généralement du glucose, une source de potassium et de phosphore ( $K_2HPO_4$ ), une source d'azote et de soufre, ( $(NH_4)_2SO_4$ ), une source de magnésium ( $MgCl_2$ ), une source de calcium ( $CaCl_2$ ), une source de fer, une source d'oligoéléments et de l'eau. Un tampon pH permet de maintenir un pH adapté :  $KH_2PO_4$ , par exemple. Nous avons utilisé un milieu de culture de type Bergersen modifié (El Hajji, 2010) dont la composition est donnée dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Milieu de culture Bergersen modifié (500 mL)

Produit	Formule chimique	Masse
Glucose	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	2g
Disodium hydrogénophosphate	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , 12H <sub>2</sub> O	0.45g
Magnésium de sulfate	MgSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O	0.1g
Chlorure de fer	FeCl <sub>3</sub>	0.02g
Chlorure de calcium	CaCl <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O	0.05g
Extrait de levure		0.5g

L'anaérobiose est un état caractérisé par l'absence d'oxygène, la désoxygénation par l'ajout de sulfite de sodium combiné au sulfate de cobalt dont le rôle est de catalyser la réaction, va consommer l'oxygène présent dans le fermenteur même à l'état de trace et ainsi la concentration du milieu atteindra des valeurs proches de zéro. Dans ce cas, une réaction d'oxydation catalytique est mise en œuvre. En présence d'ions de cobalt, les ions de sulfites sont oxydés en ions sulfates selon le schéma réactionnel suivant :



#### a) Biomasse

La figure III.14 illustre l'évolution temporelle de la concentration cellulaire pour le milieu de culture et l'effet de sulfite de sodium. Nous remarquons que la phase exponentielle pour les deux modes de traitement est quasiment identique, elle est de 100 heures. La vitesse spécifique maximale de croissance la plus élevée et par conséquent le temps de doublement le plus court, sont obtenus en présence d'un milieu de culture. Cette vitesse est de l'ordre de 0,0041h<sup>-1</sup> comparativement à l'effet de sulfite de sodium qui est de l'ordre de 0,0039h<sup>-1</sup>. Cette vitesse dépend essentiellement des espèces bactériennes impliquées dans la fermentation anaérobie mais aussi des conditions opératoires appliquées, c'est-à-dire, le milieu de culture offre aux bactéries un milieu nutritif favorable à leur croissance.

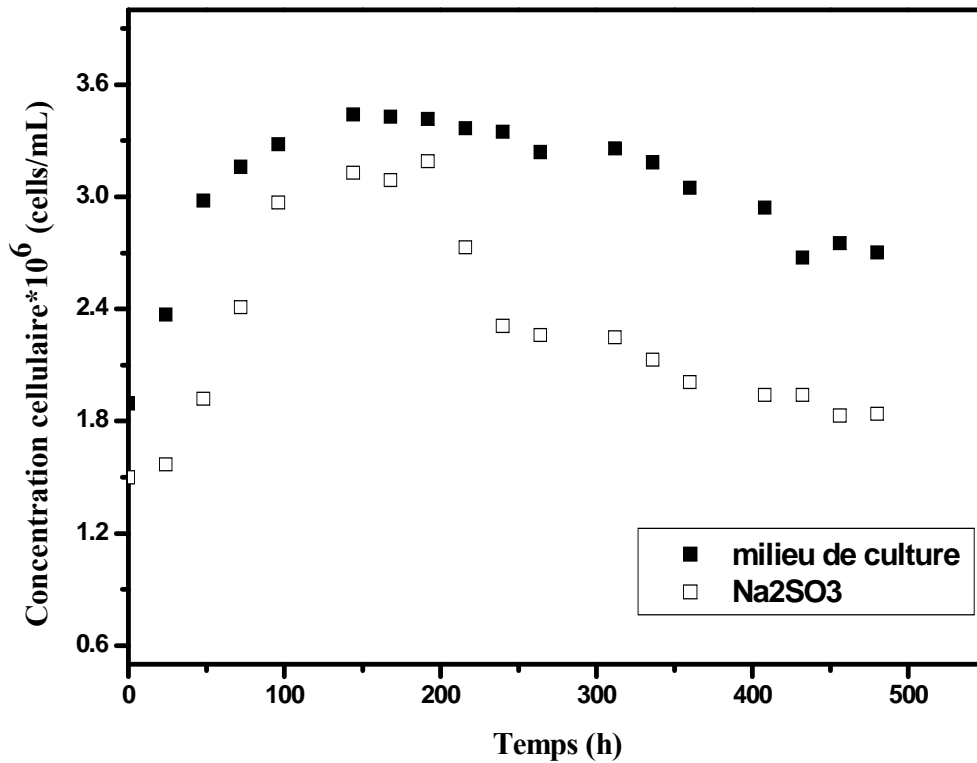


Figure III.14 : Evolution temporelle de la croissance cellulaire.

#### b) Production volumique de biogaz

La figure III.15 illustre la production cumulée de biogaz pour une durée d'environ 480 heures. Nous remarquons que le milieu de culture favorise la production de biogaz, qui est supérieure à celle obtenue en présence de sulfite de sodium. Ainsi, les volumes totaux récupérés après une fermentation de 480 heures en milieu de culture et en présence de sulfite de sodium sont respectivement de 5515,8NmL et de 2862,3NmL. L'addition de sulfite de sodium n'a en aucun cas amélioré la production de biogaz notamment par comparaison aux essais obtenus par ajustement initial de pH. Ceci peut être expliqué par une faible assimilation des sucres par les bactéries due à leur faible croissance (figure III.17). Ces résultats sont en accord à ceux obtenus par Petrovska *et al.* (1999).

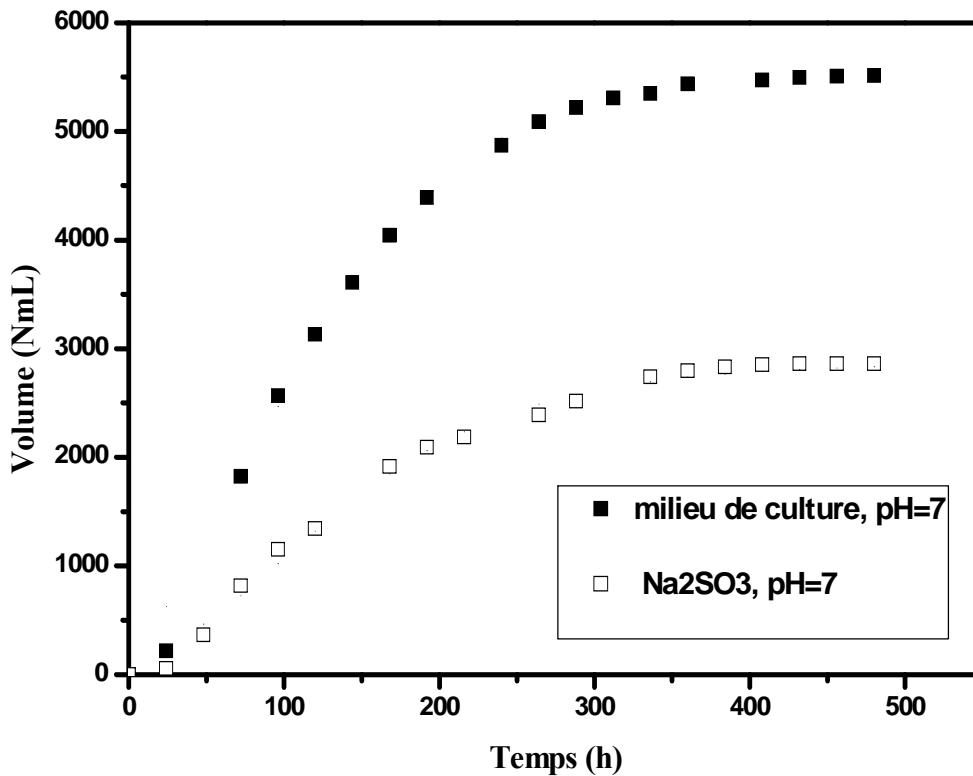


Figure III.15 : Production cumulée de biogaz.

### c) Demande chimique en oxygène

D'après l'allure de la courbe de la figure III.16, nous remarquons une nette diminution de la demande chimique en oxygène en présence d'un milieu de culture, la concentration atteinte est de l'ordre de 110g/L après 480 heures de digestion de l'effluent "thé-pêche". Il est clair que cette valeur est nettement inférieure donc une dégradation meilleure par rapport à celle obtenue pour un milieu traité avec le sulfite de sodium qui est de l'ordre de 290g/L. L'addition de milieu de culture sous pH contrôlé permet un meilleur taux d'abattement par rapport à l'addition de sulfite de sodium, ce qui augmente de plus la production de biogaz, Syaichurrozi *et al.* (2013). Cette différence dans la réduction de la DCO est attribuée à l'activité microbienne importante qui est maintenue en présence d'un milieu riche en éléments nutritifs comparativement à un milieu oxydé.

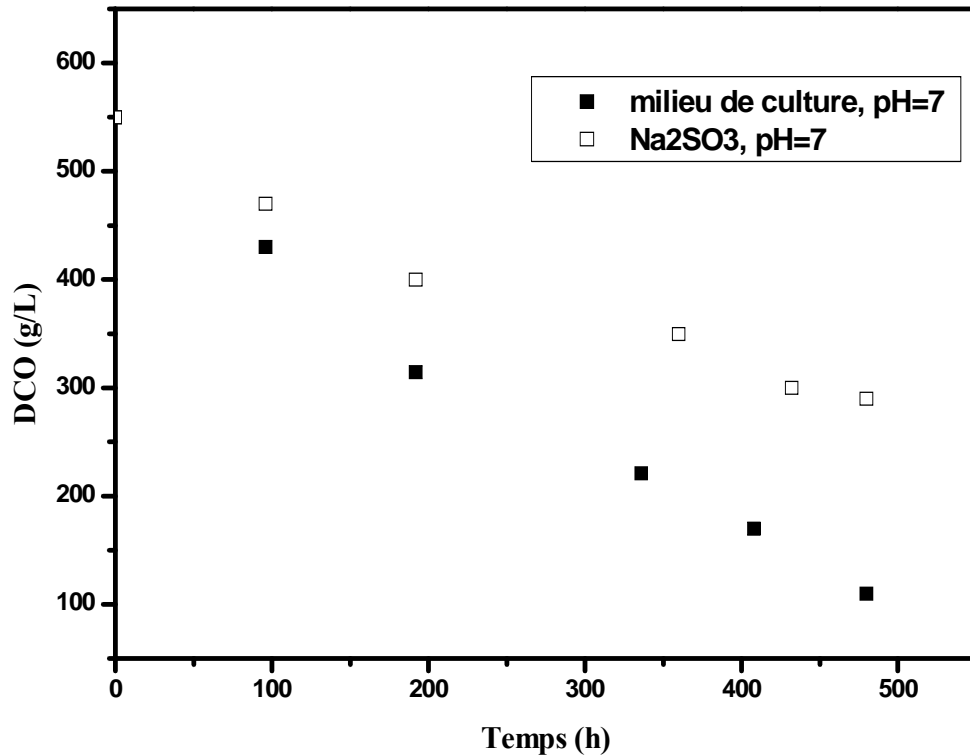


Figure III.16 : Evolution temporelle de la demande chimique en oxygène.

#### d) Sucres totaux

L'effet du milieu de culture et du sulfite de sodium sur la dégradation des sucres est présenté sur la figure III.17. Les sucres totaux semblent être dégradés à des vitesses différentes ; la dégradation est plus rapide dans le cas de la présence du milieu nutritif par rapport à l'addition de sulfite de sodium. En fait, l'ensemble des sucres consommés au cours de la fermentation diminuent jusqu'à 60,54g/L après 480 heures en présence d'un milieu de culture et de 77.1g/L avec l'addition de sulfite de sodium. Globalement, l'assimilation des sucres par les bactéries méthanogènes est meilleure en présence de milieu de culture par comparaison au milieu renfermant le sulfite de sodium, et par conséquent, une meilleure conversion énergétique de la matière organique.

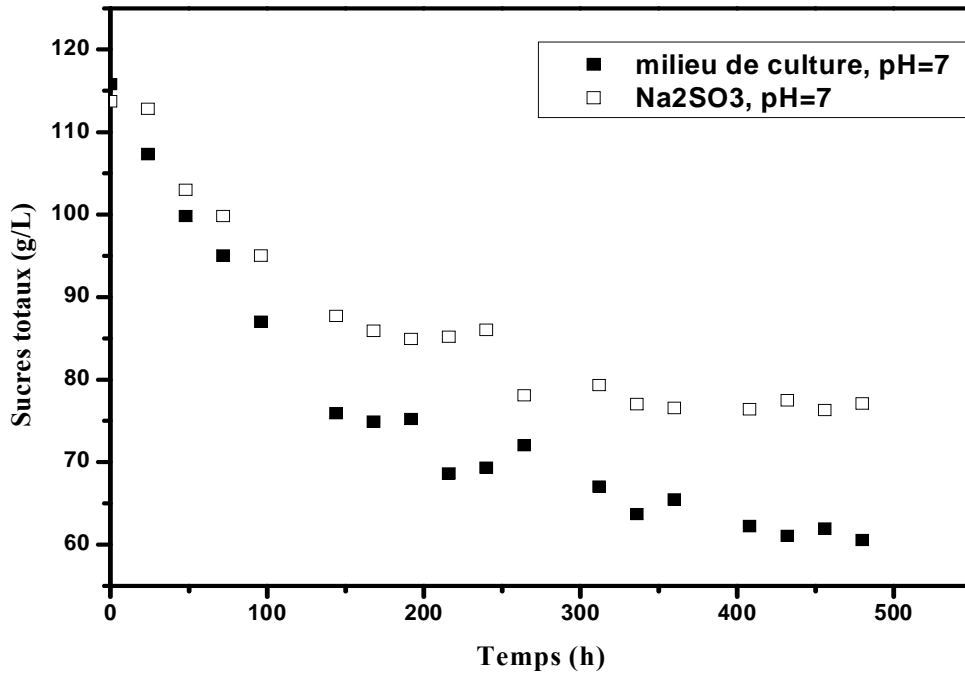


Figure III.17 : Evolution temporelle des sucres totaux.

D'après les résultats de cette étude paramétrique, nous avons tiré certaines conclusions. Le pH est un paramètre qui renseigne sur la stabilité et le bon fonctionnement du processus de méthanisation. En s'écartant des gammes optimales, il affecte la croissance des microorganismes et par conséquent la dégradation de la matière organique ainsi que la production de biogaz. La digestion anaérobie en mode de pH ajusté initialement à la valeur de 7,32 a conduit à des chutes de pH 'après 48 heures de fermentation, ceci peut être expliqué par l'accumulation des acides gras volatiles (AGV) qui inhibent la croissance des microorganismes et par la suite, l'activité métabolique, donc par conséquent le rendement de production de biogaz plus faible. Cependant, l'acidité du milieu n'as pas conduit à l'arrêt de la production de biogaz.

La dégradation de la matière organique a conduit à un taux d'abattement de 79,9% lorsque le milieu est contrôlé à 7, cet abattement est nettement supérieur à celui obtenu par ajustement initial de pH à 7 qui est de 49,1%.

L'addition de milieu de culture sous pH contrôlé permet un meilleur taux d'abattement par rapport à l'addition de sulfite de sodium, augmentant ainsi la production de biogaz.

### III.4 Optimisation par plan d'expériences

Afin de maximiser à la fois la production de biogaz et l'élimination de la matière organique, nous avons optimisé les variables qui influencent le procédé de méthanisation en effectuant une étude par plan d'expériences moyennant un plan factoriel à deux niveaux des trois paramètres étudiés, désigné par  $2^3$ . Nous avons planifié huit essais correspondants au nombre total de combinaisons des deux niveaux des trois facteurs pour cela, nous avons utilisé l'environnement du logiciel JMP.8. Deux réponses ont été retenues pour cette étude :

- La production cumulée de biogaz dans le but de déterminer les conditions optimales de production de biogaz ;
- La demande chimique en oxygène (DCO) afin d'estimer le taux d'abattement de la charge organique.

Ce plan a été conçu afin d'étudier l'influence des différents facteurs tels que : la température ( $X_1$ ), le pH ( $X_2$ ) et le rapport (C/N) ( $X_3$ ) sur les réponses choisies.

Le tableau III.4 présente les différentes valeurs des facteurs étudiés correspondantes aux valeurs codées servant à la création de la matrice d'expériences. Il permet aussi une formulation mathématique du plan d'expériences, qui dépend principalement des paramètres qui influent de la digestion anaérobie des effluents industriels, ainsi que les réponses correspondantes.

Tableau III.4 : Matrice des essais et les valeurs codées

Essais	Valeurs réelles			Valeurs codées			Volume	DCO
	T (°C)	pH	C/N	$X_1$	$X_2$	$X_3$	(NmL)	(%)
1	48	8	30	+1	+1	+1	8600	35,00
2	28	8	30	-1	+1	+1	33192	70,00
3	48	8	20	+1	+1	-1	7803	30,00
4	28	8	20	-1	+1	-1	<u>63920</u>	<u>84,00</u>
5	48	6	30	+1	-1	+1	8670	38,18
6	28	6	30	-1	-1	+1	33960	73,00
7	48	6	20	+1	-1	-1	12450	41,80
8	28	6	20	-1	-1	-1	19233	69,09
9	38	7	25	0	0	0	21360	60,00

Le tableau III.4 donne les combinaisons possibles entre tous les niveaux de chaque facteur. La matrice d'expériences comprend 3 colonnes et 9 lignes. Les réponses optimales sont obtenues pour l'essai N°4 qui correspond aux valeurs des paramètres de coordonnées :

- Réduites : (-1, +1, -1)
- Réelles : (T= 28 °C, pH= 8, C/N= 20).

### III.4.1 Modèle mathématique du plan d'expériences

Le modèle mathématique permet de relier les réponses mesurées aux variables associées aux facteurs. Il prend la forme d'un polynôme de degré un :

$$y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum \sum a_{ij} X_i X_j + \sum \sum \sum a_{ijk} X_i X_j X_k$$

Avec :  $i < j < k$

Où :

Y : c'est la réponse,

$X_i$ , le niveau du facteur i,

$X_j$ , le niveau du facteur j,

$a_0, a_i, a_{ij}, a_{ijk}$ , les coefficients du polynôme.

L'estimation des coefficients codés pour les deux réponses choisies sont données sur les figures III.18 et III.19.

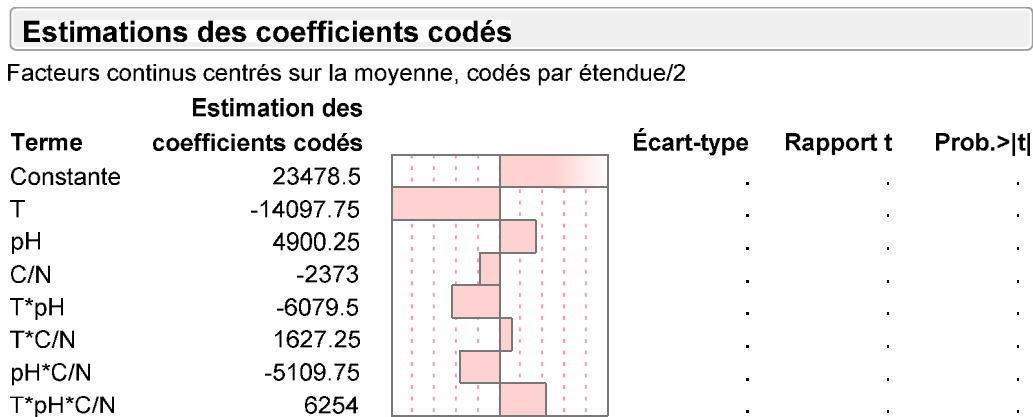


Figure III.18 : Coefficients du modèle de la réponse volume.

**Estimations des coefficients codés**

Facteurs continus centrés sur la moyenne, codés par étendue/2

Terme	Estimation des coefficients codés		Écart-type	Rapport t	Prob.> t
Constante	55.13375		.	.	.
T	-18.88875		.	.	.
pH	-0.38375		.	.	.
C/N	-1.08875		.	.	.
T*pH	-3.36125		.	.	.
T*C/N	1.43375		.	.	.
pH*C/N	-1.16125		.	.	.
T*pH*C/N	3.31625		.	.	.

Figure III.19 : Coefficients du modèle de la réponse DCO.

Tableau III.5 : Estimation des coefficients pour les deux réponses

Paramètre	Volume	DCO
Constante	23478,5	55,13375
T	-14097,75	-18,88875
pH	+4900,25	-0,38375
C/N	-2373	-1,08875
T*pH	-6079,5	-3,36125
T*C/N	+1627,25	+1,43375
pH*C/N	-5109,75	-1,16125
T*pH*C/N	+6254	+3,31625

Les expressions des polynômes d'ordre 1 obtenues sont données ci- après :

$$y_{Volume} = 23478,5 - 14097,75X_1 + 4900,25X_2 - 2373X_3 - 6079,5X_1X_2 + 1627,25X_1X_3 - 5109,75X_2X_3 + 6254X_1X_2X_3 \quad (III.2)$$

$$y_{DCO} = 55,13375 - 18,88875X_1 - 0,38375X_2 - 1,08875X_3 - 3,36125X_1X_2 + 1,43375X_1X_3 - 1,16125X_2X_3 + 3,31625X_1X_2X_3 \quad (III.3)$$

Avec :  $X_1$  la température,  $X_2$  le pH et  $X_3$  le rapport (C/N).

L'équation (III.2) montre que la production de biogaz est beaucoup plus élevée pour un pH élevé et pour une température et un rapport C/N faibles. Dans ce cas, l'influence de la température est plus importante puisque son coefficient est plus élevé.

Le terme décrivant l'interaction entre les facteurs ( $X_1X_2 - X_3$ ) n'est pas à négliger car le modèle peut varier d'une façon significative du facteur 1 au facteur 3. L'équation (III.3) montre que l'abattement de la charge organique est beaucoup plus intéressant que la température et le rapport C/N sont élevés.

La figure III.20 représente le tracé des réponses réelles (ou expérimentales) en fonction des réponses prédites par les deux modèles mathématiques, chaque point correspond à un essai du plan factoriel complet. Nous remarquons qu'il y a une tendance à un ajustement de la régression, et nous pouvons conclure qu'à priori les modèles sont en adéquation avec les résultats expérimentaux, et ceci du fait que les points sont proches de la première bissectrice.

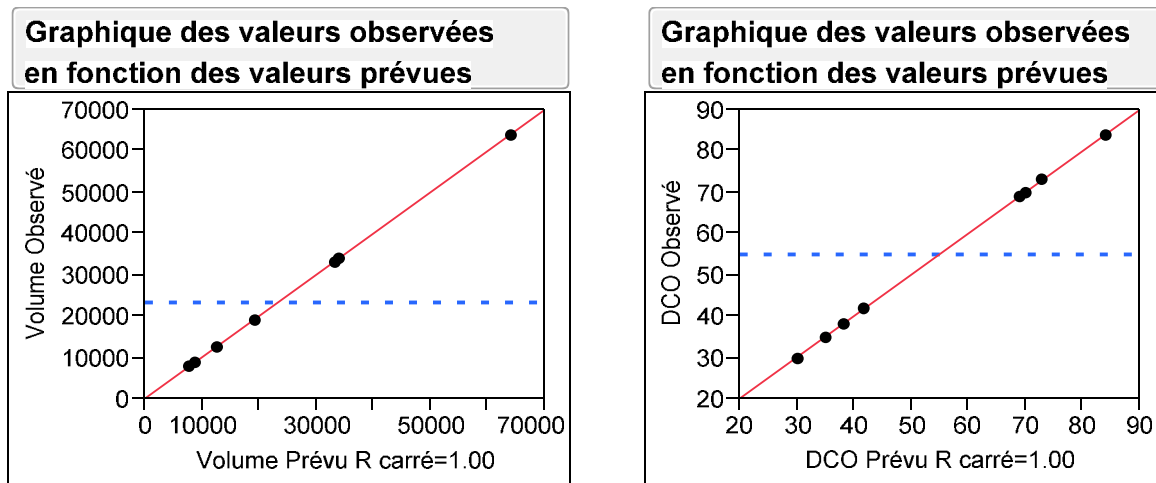


Figure III.20 : Valeurs réelles en fonction des valeurs prédites pour les deux réponses choisies.

#### III.4.2 Effets simples

Les effets des facteurs représentent le passage d'un paramètre de son niveau inférieur à un niveau supérieur, pendant que les autres sont au niveau zéro.

La figure III.21 montre que les effets simples de la température influent à la fois sur le volume de biogaz produit et aussi sur la dégradation de la matière organique (DCO). En effet, le volume de biogaz augmente alors que la DCO diminue en passant du niveau supérieur +1 au niveau inférieur -1, ce qui peut être expliqué par l'influence significative de la température sur le métabolisme bactéries impliquées ainsi que les transformations réalisées par les bactéries méthanogènes responsables de la conversion des acides gras en biogaz. Il est à souligner, qu'une température élevée peut inhiber la production de biogaz. Nous remarquons également que le rapport C/N n'a pratiquement aucun effet sur la production de biogaz et la DCO, puisqu'il donne pratiquement le même volume et la même DCO en passant de -1 à +1. Ce rapport est compris entre 20 et 30 ce qui permet d'assurer un bon fonctionnement du digesteur (Punal *et al.* 2000). Le pH du milieu influe positivement sur le volume de biogaz, ce

dernier augmente en passant du niveau inférieur -1 au niveau supérieur +1. Par contre, il ne présente aucun effet sur la dégradation de la matière organique.

Par ailleurs, nous constatons que les effets entre les facteurs diffèrent, notamment celui de la température (facteur 1) est plus significatif comparativement à ceux obtenus par le pH (facteur 2) et le rapport C/N (facteur 3), dans ce cas, la température influe négativement sur les deux réponses.

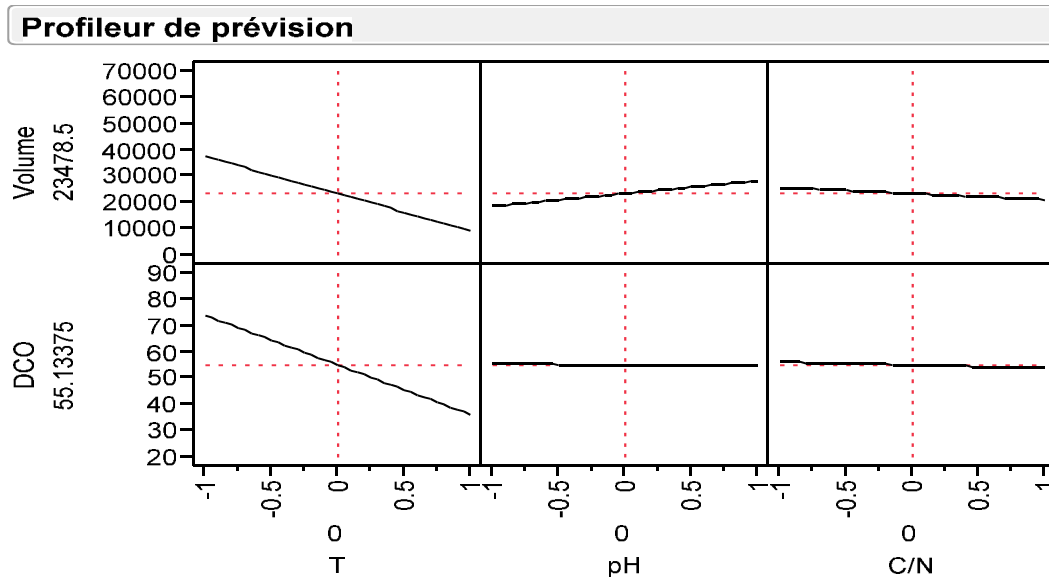


Figure III.21 : Effets simples de la température, du pH et du rapport C/N sur les réponses choisies.

### III.4.3 Effets d'interaction

Les effets d'interaction indiquent les effets d'un facteur au niveau inférieur et au niveau supérieur d'un autre facteur. Ces effets sont significatifs lorsque les signes des pentes de leurs courbes sont différents. Il y a donc interaction entre les paramètres considérés. La présence d'une interaction se traduit graphiquement par des droites non parallèles.

La figure III.22 illustre les effets relatifs aux interactions température-pH, température-rapport C/N, pH-rapport C/N. D'après cette figure, nous remarquons que les profils d'interactions ne sont pas négligeables. Il apparaît des effets négatifs des interactions des facteurs (1-2 ; 1-3) sur le volume de production de biogaz. Par contre, ils sont positifs sur l'abattement de la charge organique, et ce au niveau supérieur +1.

Il est à souligner qu'aucune interaction n'est constatée entre les facteurs (2-1 ; 3-1) sur la production de biogaz et sur l'abattement de la charge organique. Globalement, cette optimisation par plan d'expériences permet de confirmer les résultats optimaux obtenus

expérimentalement, à une faible température (facteur 1 et niveau inférieur -1), à un pH élevé (facteur 2, niveau supérieur +1) et à un faible rapport C/N (facteur 3, niveau inférieur -1).

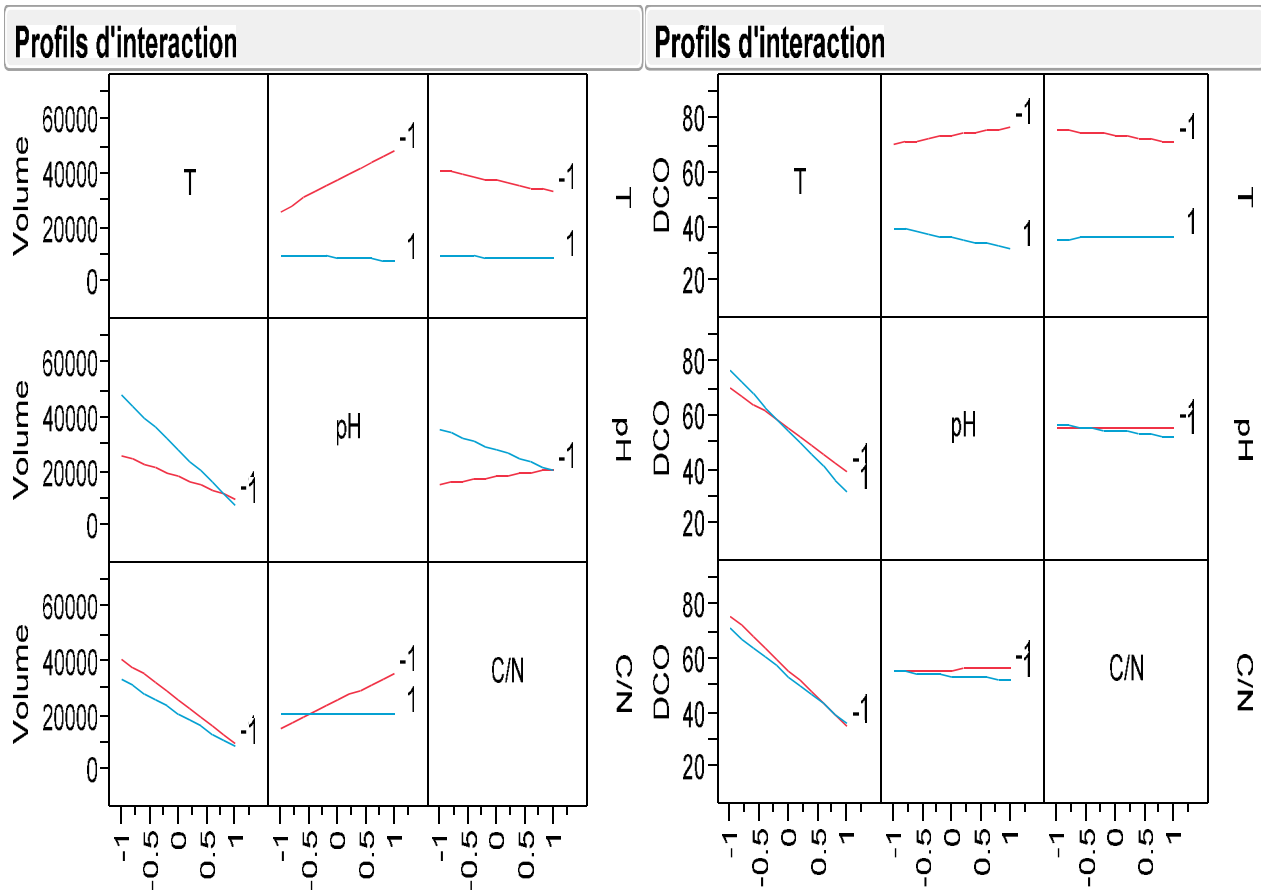


Figure III.22 : Effet d'interaction Température-pH-C/N sur les réponses choisies.

#### III.4.4 Surfaces de réponse

Les surfaces de réponse sont des représentations graphiques quantitatives à trois dimensions des réponses du système étudié vis-à-vis des facteurs qui l'influencent. La restitution sous forme graphique de l'équation du modèle permet d'illustrer les variations de la réponse et éventuellement d'identifier une zone du domaine expérimental dans laquelle le volume de biogaz et le taux d'abattement sont optimaux.

Les figures III.23 et III.24 représentent les variations des surfaces de réponse de la DCO et du volume de biogaz produit en fonction des effets T-pH et T-C/N respectivement. Il est clair que l'évolution de la surface des deux réponses confirme les résultats obtenus précédemment, à savoir que le volume de biogaz produit augmente avec l'augmentation du facteur pH et la diminution des facteurs température et le rapport C/N. Par contre, la dégradation de la matière organique diminue avec l'augmentation des facteurs température et

pH et la diminution du rapport C/N. Globalement, l'effet du rapport C/N est moindre par rapport à celui de la température et du pH.

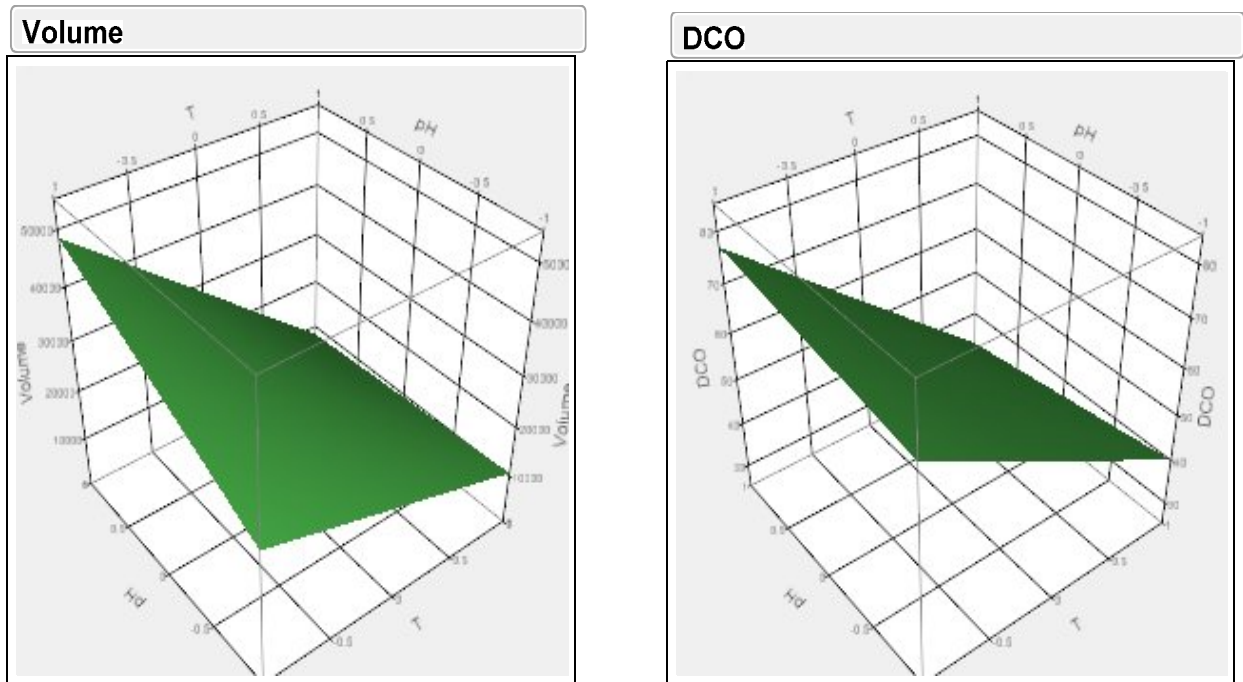


Figure III.23 : Surfaces de réponse correspondant au T-pH.

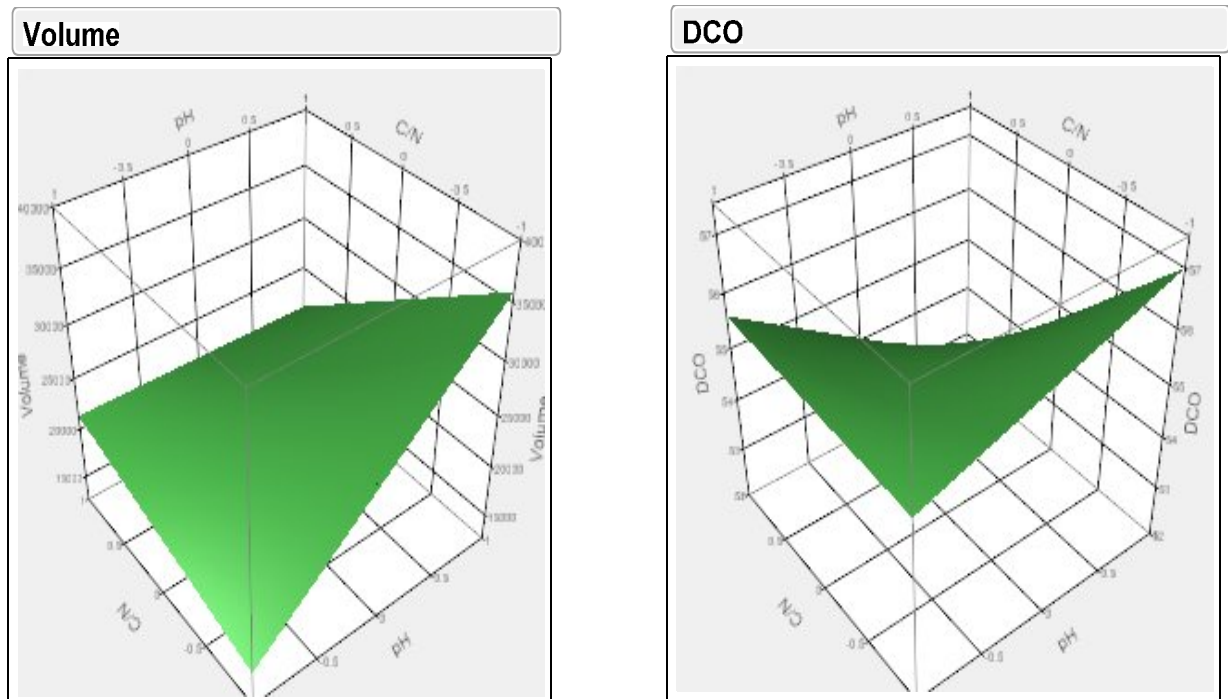


Figure III.24 : Surfaces de réponse correspondant au pH-C/N.

### III.4.5 Analyse de la variance ANOVA

L'analyse de la variance (en anglais : ANalysis Of Variance, ANOVA), permet de tester la qualité et l'adéquation des deux modèles élaborés et aussi de confirmer leur validité. Les valeurs de  $R^2$  (0,88 ; 0,97) des deux modèles (III.2, III.3), montrent une bonne régression linéaire des données expérimentales et un bon degré de corrélation entre les valeurs expérimentales et calculées. L'analyse de la variance permet de tester l'adéquation du modèle de régression donnée dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Analyse de la variance pour les deux réponses

Réponse	Source des variations	DI	SS	MS	F-ratio	Prob>F
Volume	Modèle	6	2352863536	392143923	1,2533	0,5939
	Résidus	1	312900128	312900128		
	Total	7	2665763664			
DCO	Modèle	6	2982,5573	497,093	5,6501	0,3114
	Résidus	1	87,9801	87,980		
	Total	7	3070,5374			

Il ressort du tableau III.6 que les valeurs de Prob>F calculées pour les deux réponses sont en bon accord avec les résultats déterminés expérimentalement. La signification de chaque paramètre est déterminée également par la valeur de P. Ainsi, plus la valeur de P est petite, plus le paramètre est significatif.

Le tableau III.7 montre que les valeurs les plus faibles de P, sont de 0,2685 et de 0,1106 pour les deux réponses, le volume et la DCO respectivement, ceci indique que la température est le paramètre le plus significatif.

Tableau III.7 : Analyse de la variance pour les deux réponses

Paramètre	Pseudo-valeur p	Pseudo-valeur p
	Volume	DCO
T	<b>0,2685</b>	<b>0,1106</b>
pH	0,5769	0,9267
C/N	0,7691	0,7981
T*pH	0,5090	0,4951
T*C/N	0,8379	0,7402
pH*C/N	0,5649	0,7856

La figure III.25 représente le tracé des réponses réelles (ou expérimentales) en fonction des réponses prédites par les deux modèles mathématiques, chaque point correspond

à un essai du plan factoriel complet. Nous remarquons qu'il y a une tendance à un ajustement de la régression, et nous pouvons conclure qu'à priori les modèles sont en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux, ceci est du fait que les points sont proches de la première bissectrice.

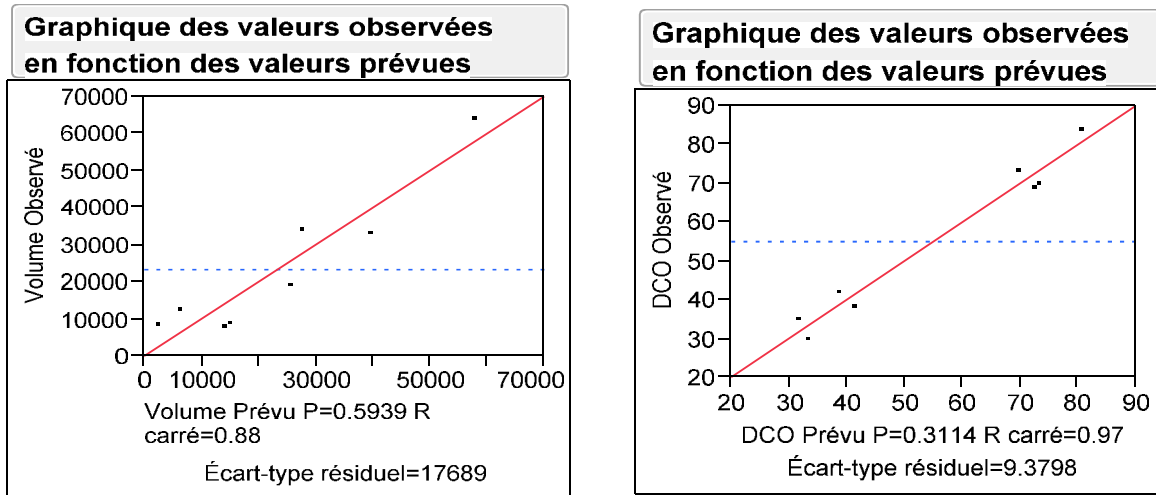


Figure III.25 : Valeurs réelles en fonction des valeurs prédites pour les deux réponses choisies.

### III.4.6 Diagramme de Pareto :

Le diagramme de Pareto (Figures III.26 et III.27) permet de déterminer les facteurs influents par ordre de contribution décroissante. Il indique aussi l'importance relative des coefficients du modèle. La construction et la lecture du diagramme de Pareto relatives à l'obtention d'une puissance maximale, mettent en évidence la prédominance du rôle du facteur température qui apparaît le premier avec un bâton plus grand que les autres.

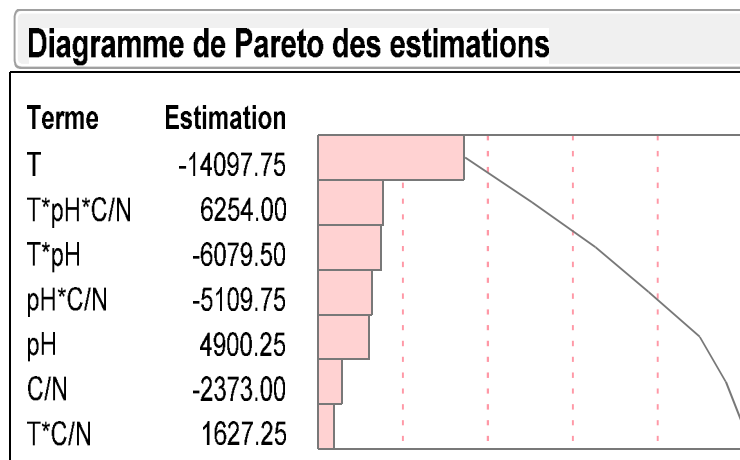


Figure III.26 : Diagramme de Pareto (volume)

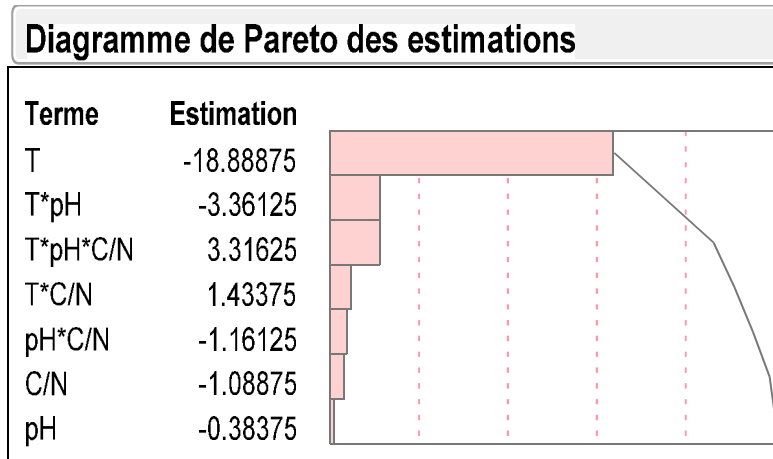


Figure III.27 : Diagramme de Pareto (DCO)

## CHAPITRE IV

## MODELISATION DES RESULTATS

## IV.1 Modélisation de la production cumulée de biogaz

Les courbes de production de biogaz ont été modélisées en utilisant l'équation de Gompertz modifiée (Lay *et al.* 1999). Cette équation (IV.1) a été utilisée afin d'analyser les productions cumulées de biogaz.

$$B(t) = P \cdot \exp \left\{ - \exp \left[ \frac{R_{max} \cdot e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (IV.1)$$

$B(t)$  représente la production cumulée de biogaz (NmL) en fonction du temps  $t$  (h) ;

$\lambda$ , le temps de latence (h) ;

$P$ , le potentiel ultime de biogaz (NmL) ;

$R_{max}$ , la vitesse maximale de production de biogaz (NmL.h<sup>-1</sup>).

Afin d'estimer la qualité de prédiction, nous calculons l'erreur quadratique moyenne (RMSE) entre les résultats expérimentaux et la prédiction obtenue, soit

$$RMSE = \left( \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \left( \frac{d_j}{y_j} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (IV.2)$$

$d$ , la différence entre les valeurs mesurées et calculées ;

$y_j$ , la valeur mesurée ;

$m$ , le nombre de paires.

Nous remarquons que le temps de latence de la production est très court, il est inférieur à 12 heures durant toutes les expériences. Ces valeurs peuvent être justifiées par l'état initial de substrat (pré-fermenté). Le temps de latence est un paramètre très difficile à estimer. Il présente une très grande variabilité et dépend essentiellement du stade physiologique des bactéries mises en culture et de la taille de l'inoculum (Sanaa. 2002). Patil *et al.* (2012) ont obtenu un temps de latence supérieur à 6 jours dans le cas de la digestion anaérobie des eaux usées. Selon Sung et Dague. (1995), la digestion anaérobie permet une dégradation rapide des effluents liquides. Les vitesses maximales de production  $R_{max}$  sont sensiblement équivalentes dans les deux étudiés à savoir : le pH contrôlé à 7 et en présence de milieu de culture.

Nous constatons que le potentiel ultime de biogaz P, dans le cas de sulfite de sodium est faible (2849,25NmL) par rapport aux valeurs obtenues avec d'autres expériences tandis que la valeur de P obtenue en présence de milieu de culture est plus élevée (5507,10NmL). Cela signifie que lorsque le digesteur fonctionne avec un milieu nutritif, il assure des bonnes conditions de croissance de la biomasse augmentant ainsi la production de biogaz. Par contre, l'addition de sulfite de sodium avec la concentration utilisée n'a pas favorisé la production de biogaz à la fois en raison d'une faible consommation de sucre et d'une faible croissance bactérienne. Les paramètres de modèle sont représentés dans le tableau IV.1. En comparant les valeurs modélisées et expérimentales, nous avons obtenu Une très bonne corrélation ( $R^2 > 0,99$ ).

Tableau IV.1 : Paramètres cinétiques du modèle de Gompertz

Milieu	Volume (NmL)	P (NmL)	$R_{max}$ (NmL.h <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (h)	$R^2$	RMSE
<b>pH contrôlé à 7</b>	4650,15 ± 4,35	4444,25 ± 4,35	21,74	1,107	0,9944	0,0998
<b>pH initial à 7</b>	3310,35 ± 4,35	3275,55 ± 4,35	40,23	8,778	0,9971	0,0017
<b>Milieu de culture</b>	5515,80 ± 4,35	5507,10 ± 4,35	28,09	6,061	0,9986	0,0954
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub></b>	2862,30 ± 4,35	2849,25 ± 4,35	12,51	11,674	0,9969	0,1772

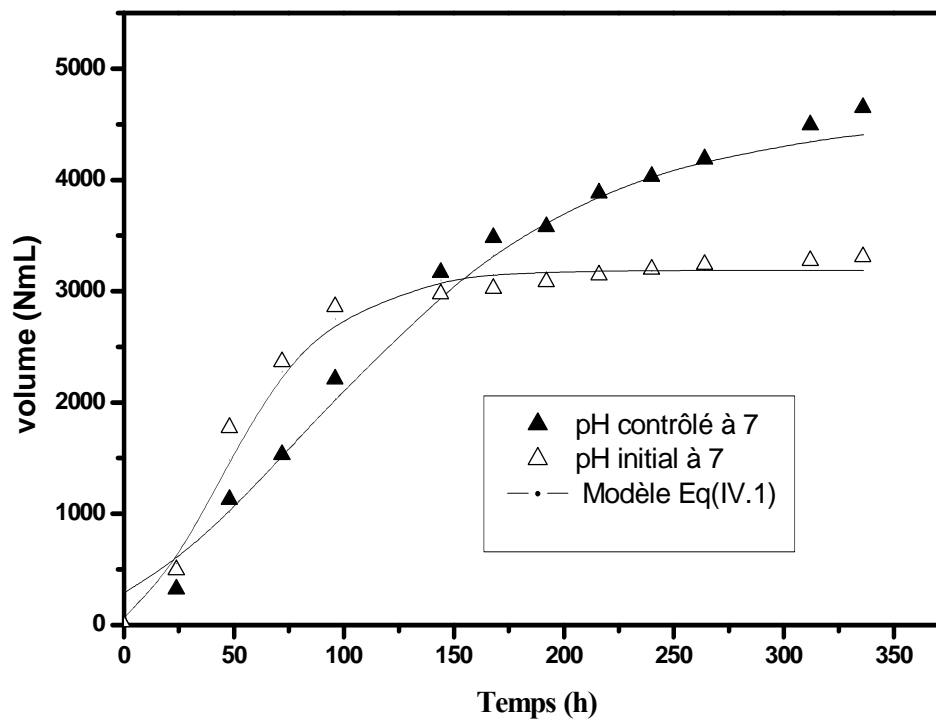


Figure IV.1 : Validation du modèle de Gompertz (a).

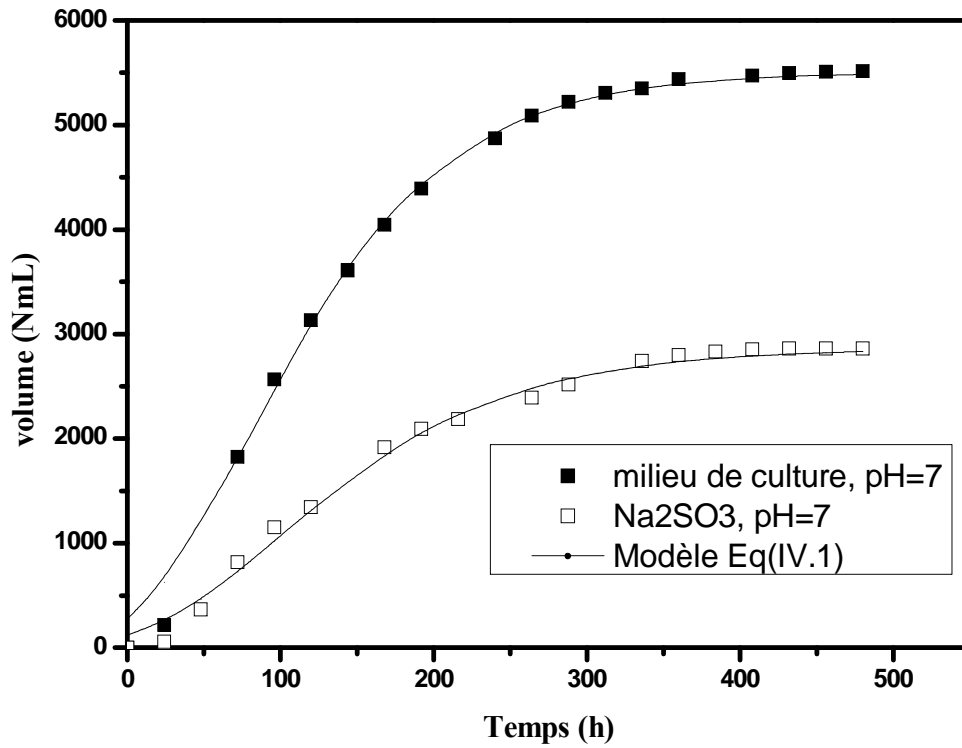


Figure IV.2 : Validation du modèle de Gompertz (b).

Les figures IV.3 et IV.4 représentent l'écart entre les valeurs expérimentales et simulées à partir du modèle proposé, les valeurs sont à  $\pm 5\%$  d'écart.

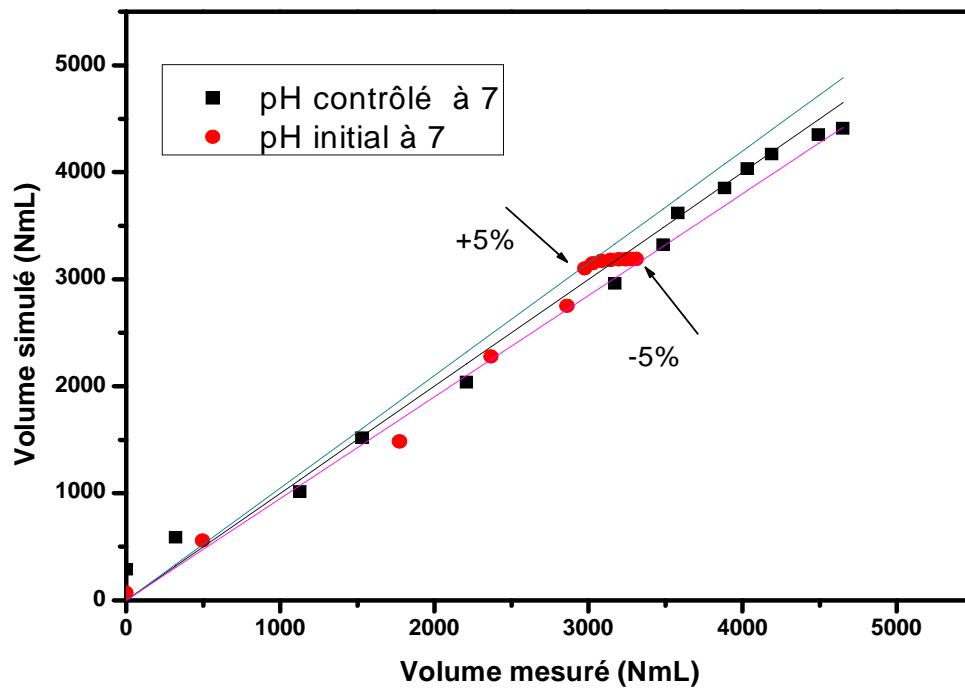


Figure IV.3 : 2<sup>ème</sup> méthode de validation du modèle de Gompertz (a).

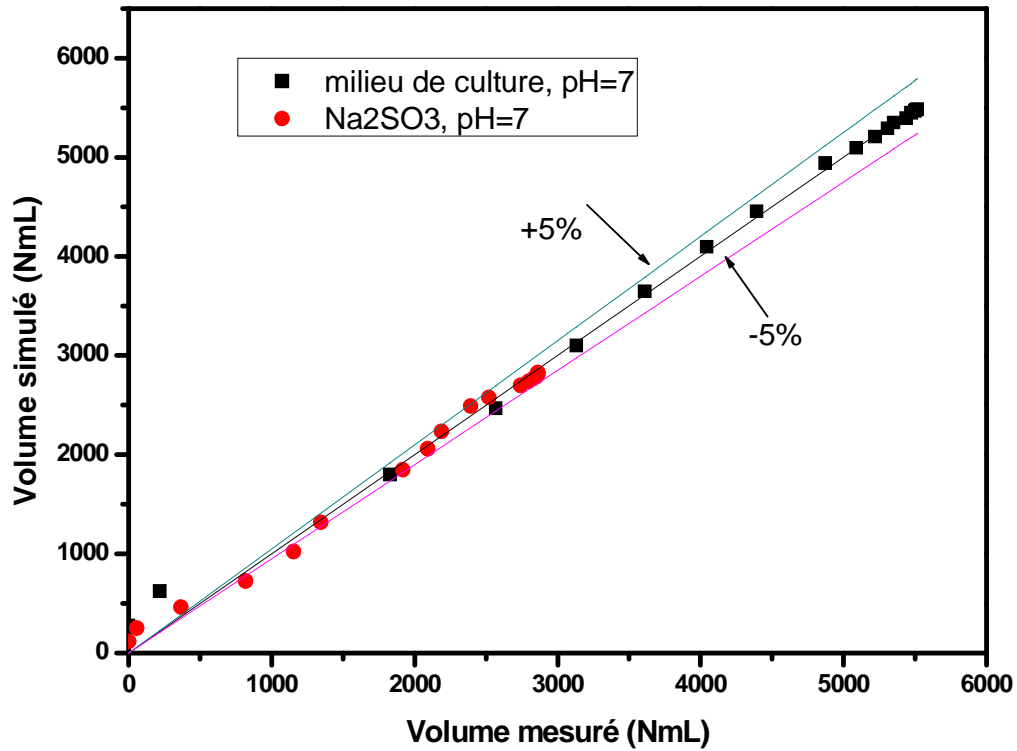


Figure IV.4 : 2<sup>ème</sup> méthode de validation du modèle de Gompertz (b).

## IV.2 Cinétique de biodégradation

Selon Chynoweth *et al.* (1993) et Nikolaeva *et al.* (2009), la digestion anaérobie de la plupart des substrats suivent une cinétique de dégradation du premier ordre. La production de biogaz est proportionnelle à la quantité de DCO consommée au cours du processus de fermentation. Le taux d'élimination de substrat est décrit par l'équation (IV.3) :

$$-\frac{dY_t}{dt} = kY_t \tag{IV.3}$$

Par intégration de l'équation (IV.3) et avec  $Y_t = L_u$  à  $t = 0$  :

$$Y_t = L_u \cdot e^{-kt} \tag{IV.4}$$

Où :

$Y_t$ , la teneur en matière organique au temps  $t$ ;

$L_u$ , la quantité initiale de la matière organique biodégradable.

Dans tous les cas étudiés, les courbes cinétiques sont caractérisées par une diminution de la charge organique avec une allure exponentielle laissant prédire une cinétique du premier ordre. L'addition de milieu de culture sous pH contrôlé permet un meilleur taux d'abattement, augmentant ainsi la production de biogaz. Les constantes cinétiques apparentes sont beaucoup plus importantes sous pH contrôlé à 7 et en présence de milieu de culture. Les résultats montrent une dégradation rapide des composés organiques.

Le tableau IV.2 rassemble les valeurs des constantes cinétiques du modèle du premier ordre.

Tableau IV.2 : Paramètres du modèle cinétique du premier ordre

Milieu	Constantes de vitesse $k$ ( $h^{-1}$ )	$R^2$	RMSE
<b>pH contrôlé à 7</b>	$0,00486 \pm 0,00018$	0,9931	0,0076
<b>pH initial à 7</b>	$0,00220 \pm 0,00016$	0,9745	0,0269
<b>Milieu de culture</b>	$0,00317 \pm 0,00023$	0,9794	0,0235
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub></b>	$0,00134 \pm 0,00008$	0,9852	0,0541

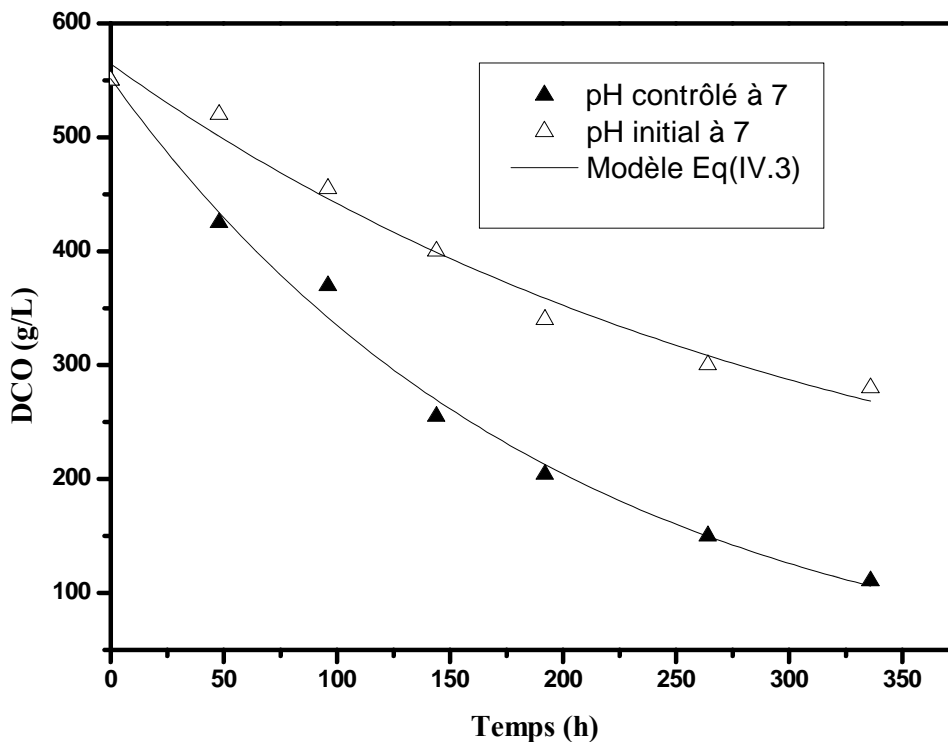


Figure IV.5 : Validation du modèle de premier ordre (a).

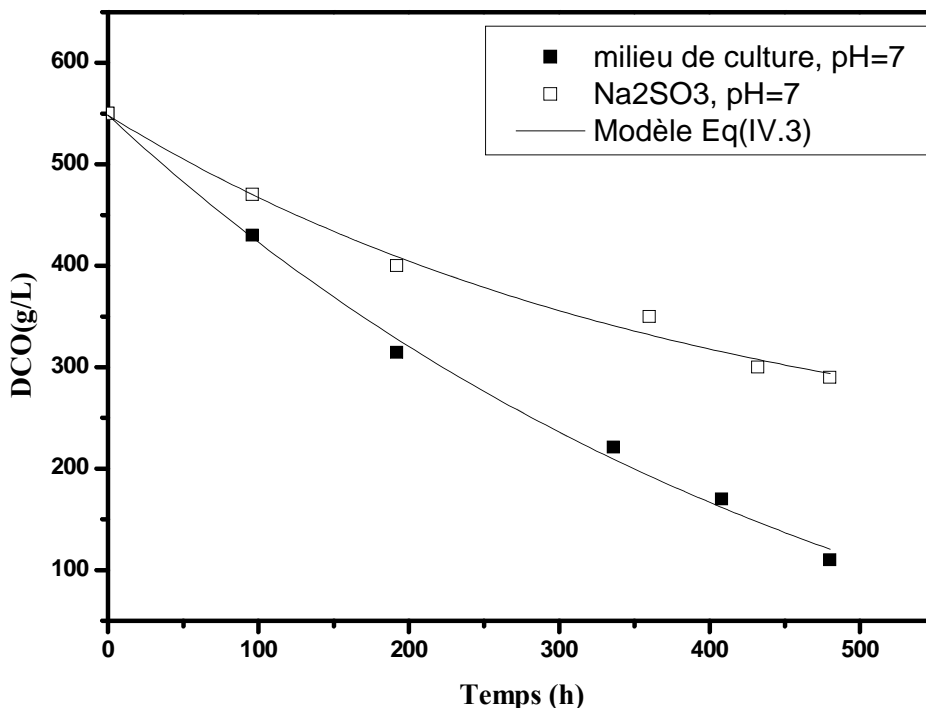


Figure IV.6 : Validation du modèle de premier ordre (b).

Les figures IV.7 et IV.8 représentent l'écart entre les valeurs expérimentales et simulées à partir du modèle proposé, l'écart est au maximum de  $\pm 10\%$  d'où un bon accord est observé entre le modèle et les données expérimentales.

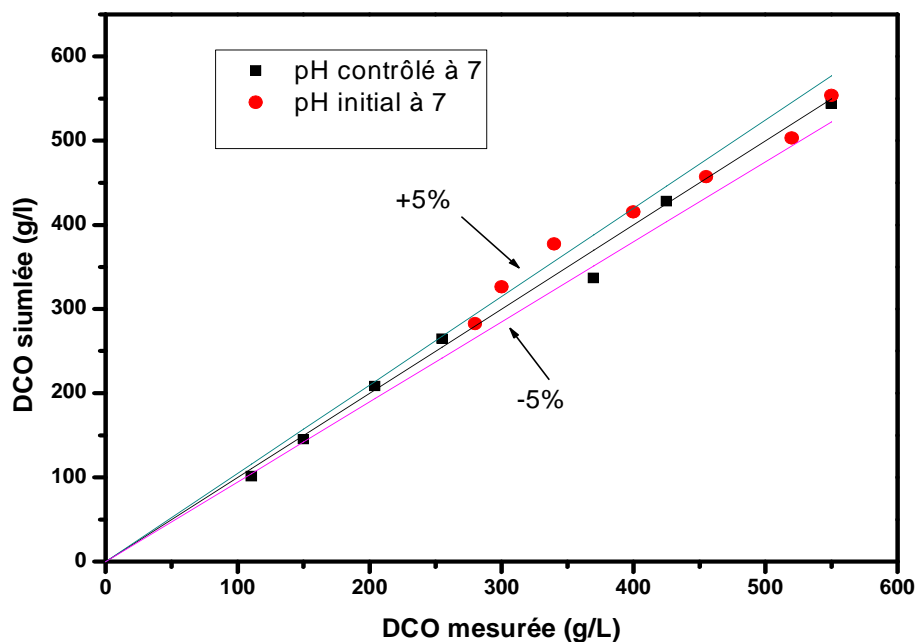


Figure IV.7 : 2<sup>ème</sup> méthode de validation du modèle de premier ordre (a).

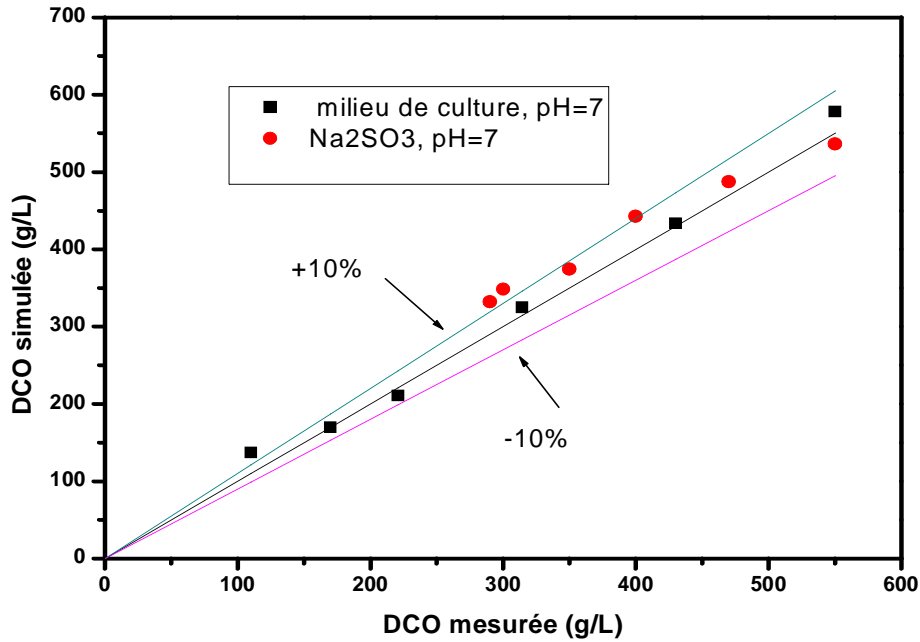


Figure IV.8 : 2<sup>ème</sup> méthode de validation du modèle de premier ordre (b).

### IV.3 Sucre Totaux

Le sucre est une source d'énergie pour les microorganismes. Le taux du sucre est déterminé expérimentalement pour évaluer la concentration du glucose utilisé lors du processus de fermentation. L'étude cinétique nous a permis de proposer le modèle de YIDFERT (Benkortbi *et al.* 2007) représenté par l'équation VI.5 :

$$y = a + b \cdot e^{-k \cdot x} \tag{IV.5}$$

Où  $a$ ,  $b$  et  $k$  sont des constantes du modèle données dans le tableau IV.3.

Les constantes cinétiques apparentes sont identiques sous pH contrôlé à 7 et en présence de milieu de culture. Par contre, cette valeur est importante dans le cas où le pH est ajusté initialement à 7. Les résultats montrent une dégradation rapide des sucres totaux.

Tableau IV.3 : Paramètres caractéristiques du modèle proposé

Milieu	a	b	k	R <sup>2</sup>	RMSE
<b>pH contrôlé à 7</b>	62,4642	36,5108	0,0074	0,9633	0,0047
<b>pH initial à 7</b>	72,4101	44,0333	0,0102	0,9653	0,0024
<b>Milieu de culture</b>	60,0145	56,3249	0,0074	0,9876	0,0013
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub></b>	70,7000	41,1110	0,0071	0,9766	0.0015

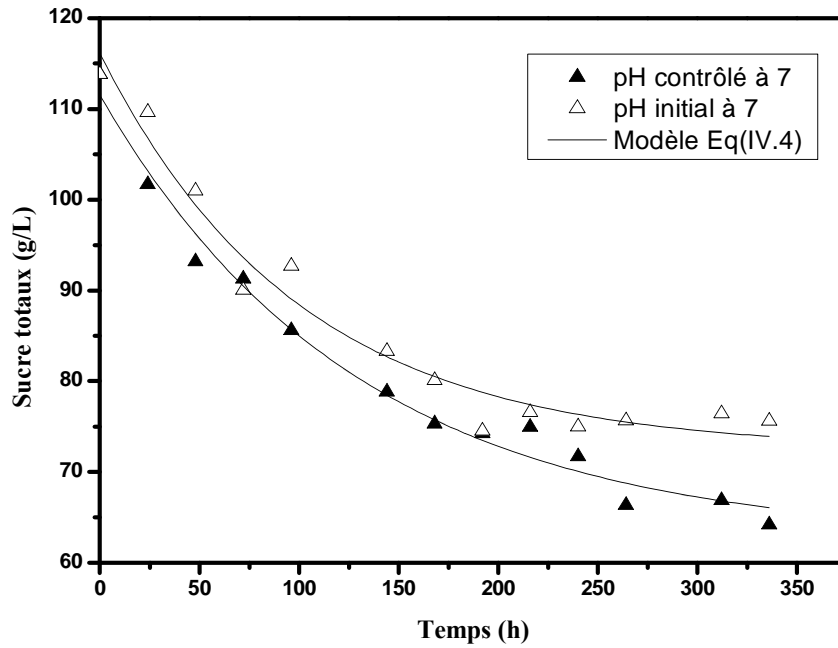


Figure IV.9 : Validation du modèle YIDFERT (a).

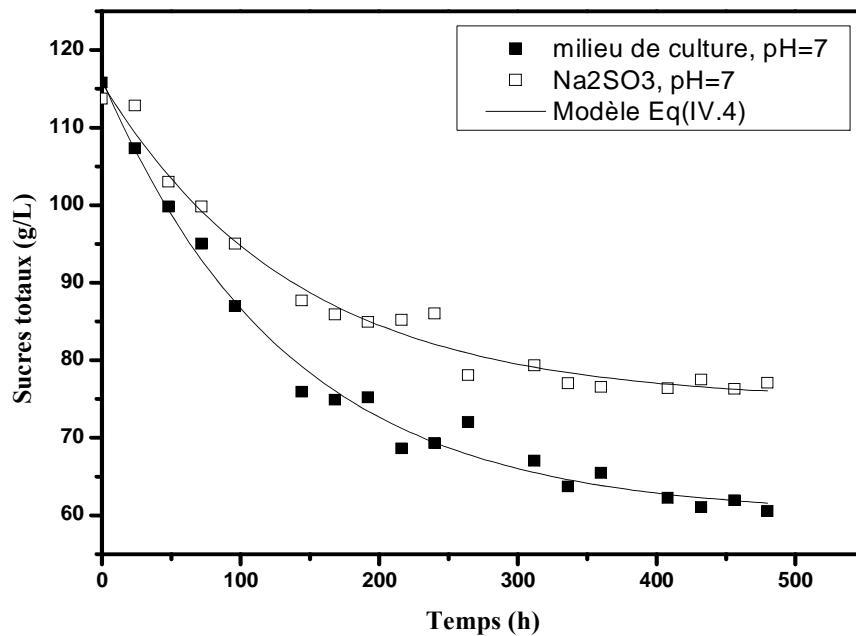


Figure IV.10 : Validation du modèle YIDFERT (b).

Les figures IV.11 et IV.12 représentent l'écart entre les valeurs expérimentales et simulées à partir du modèle proposé, un bon accord est observé entre le modèle et les données expérimentales avec 5% d'écart.

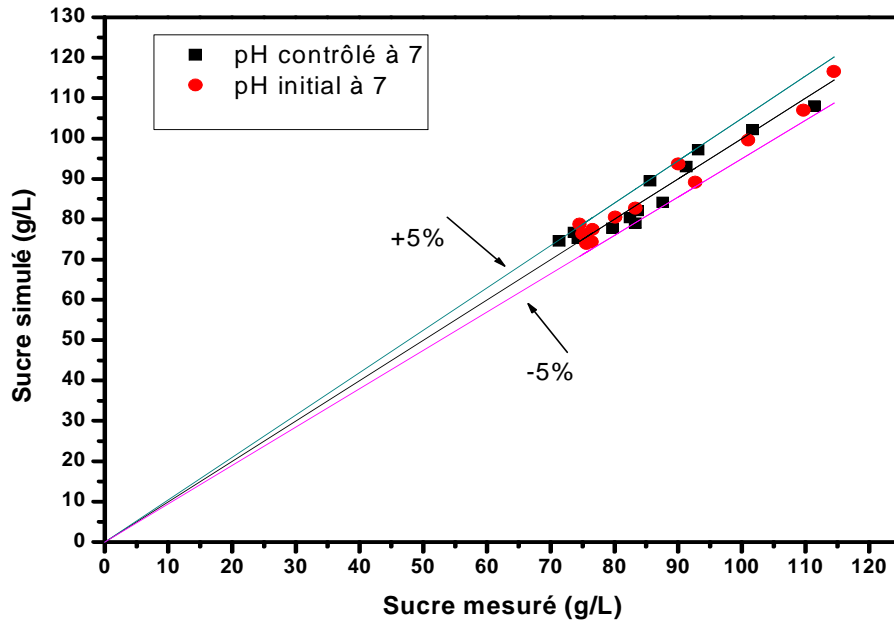


Figure IV.11 : 2<sup>ème</sup> méthode validation du modèle YIDFERT (a).

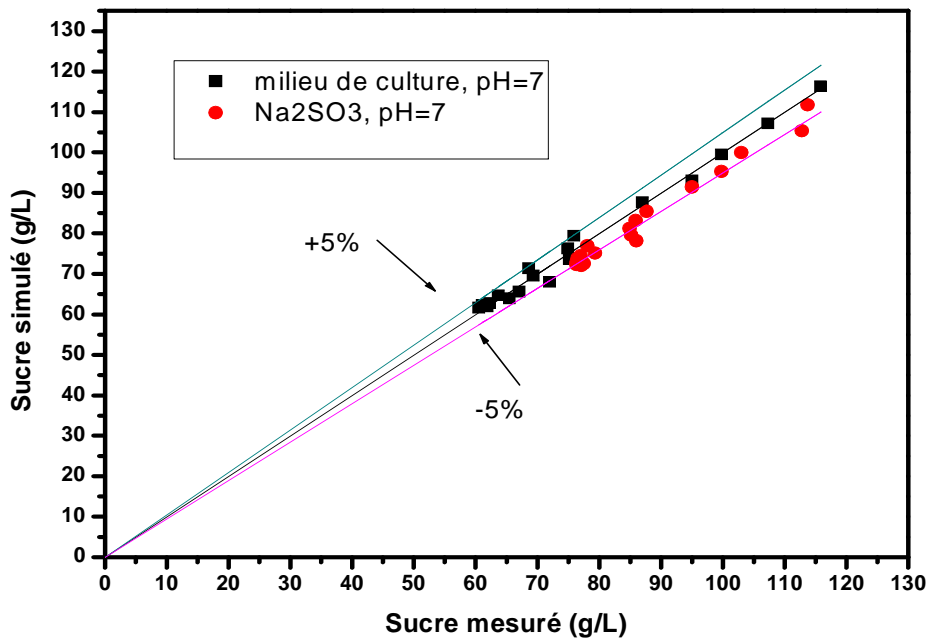


Figure IV.12 : 2<sup>ème</sup> méthode validation du modèle YIDFERT (b).

## **CONCLUSION GENERALE**

L'épuisement des ressources énergétiques fossiles, allié au problème environnemental du réchauffement climatique a renforcé l'intérêt pour les énergies renouvelables et les alternatives qu'elles peuvent offrir. Cette thèse avait pour ambition de contribuer à la bioconversion des effluents industriels via le procédé de la digestion anaérobie des effluents industriels.

Ce travail nous a permis d'examiner l'influence de certains paramètres sur la production de biogaz à partir d'effluents provenant de « La Nouvelle Conserverie Algérienne de Rouïba » et aussi l'optimisation de ces paramètres. Pour cela, un digesteur de forme cylindrique en acier inoxydable d'une capacité de 5 litres a été conçu et réalisé au laboratoire "Phénomènes de transfert" de la faculté de génie mécanique et de génie des procédés USTHB.

Dans un premier lieu, nous avons étudié la faisabilité de la digestion anaérobie du substrat orange-abricot à pH libre et en mode mésophile (38°C), selon les conditions opératoires tirées de la littérature. Le suivi des paramètres de stabilité du processus de digestion anaérobie a montré généralement un bon déroulement du processus, le volume total récupéré, après une fermentation de 552 heures en milieu acide était de 23055NmL. Le volume produit est intéressant comparativement à la charge organique introduite dans le réacteur qui est de 4500mL. Par contre, la dégradation de la matière organique a conduit à un taux d'abattement de 60%. La digestion anaérobie a permis une bonne assimilation des sucres totaux et de l'azote ammoniacal.

L'acidité de milieu n'a pas empêché le bon fonctionnement du processus de méthanisation, mais une régulation du pH s'avère nécessaire pour favoriser la réaction d'acidification. La concentration faible en azote dans le substrat a nécessité l'enrichissement du milieu de fermentation par une source d'azote.

L'exploitation des résultats expérimentaux concernant l'étude paramétrique avec le substrat thé-pêche a permis de tirer certaines conclusions :

- Le pH est un paramètre qui renseigne sur la stabilité et le bon fonctionnement du processus de méthanisation. En s'écartant des gammes optimales, il affecte la croissance des microorganismes et par conséquent la dégradation de la matière organique ainsi que la production de biogaz.

- La dégradation de la matière organique a conduit à un taux d'abattement de 79,9% lorsque le milieu est contrôlé à 7, cet abattement est nettement supérieur à celui obtenu par ajustement initial de pH à 7 qui est de 49,1%.
- La digestion anaérobie en mode de pH ajusté initialement à 7 a conduit à des chutes de pH après 48 heures de fermentation, ceci peut être expliqué par l'accumulation des acides gras volatiles (AGV).
- L'addition de milieu de culture sous pH contrôlé permet un meilleur taux d'abattement par rapport à l'addition de sulfite de sodium, augmentant ainsi la production de biogaz.

L'étude par un plan d'expériences a permis d'optimiser les conditions opératoires. Pour cela, nous avons choisi un plan factoriel à deux niveaux des trois paramètres à savoir : la température, le pH et le rapport C/N. Les résultats ont montré que, pour de faibles températures, la production est minimale. A la lumière des résultats obtenus, il ressort que l'optimum pour chaque paramètre est 28°C, 8 et 20 respectivement. L'utilisation du plan d'expériences nous a permis aussi d'avoir plus d'informations sur l'effet des différents paramètres sur la production de biogaz et la dégradation de charge organique:

- Les modèles caractéristiques dégagés, de chacune des réponses (Volume, DCO) sont des modèles linéaires de premier ordre avec interactions.
- L'étude d'effet de chacun de facteurs sur les deux réponses choisies a montré que la température présente le facteur prépondérant pour les deux réponses. En effet, le volume de biogaz augmente alors que la DCO diminue en passant du niveau supérieur +1 au niveau inférieur -1.
- le rapport C/N n'a pratiquement aucun effet sur le biogaz et la DCO, puisqu'il donne pratiquement le même volume et la même DCO en passant de -1 à +1. Le pH du milieu influe positivement sur le volume de biogaz, ce dernier augmente en passant du niveau inférieur -1 au niveau supérieur +1. Par contre, il ne présente aucun effet sur la dégradation de la matière organique.

La modélisation du volume de biogaz produit a été réalisée par celui de Gompertz. Nous avons observé un bon accord entre ce modèle et les données expérimentales, l'erreur obtenue ne dépassait guère les 5%.

La modélisation de la dégradation de la matière organique a été réalisée par le modèle de premier ordre et le modèle de YIDFERT. Un bon accord entre ces modèles et les données expérimentales a été obtenu avec une erreur maximale de 10%.

Ainsi, la digestion anaérobie et la valorisation du biogaz produit apparaissent comme des solutions d'avenir pour le traitement des déchets et d'effluents dans un esprit de développement durable. Ce travail nous a permis une meilleure compréhension du processus de méthanisation. La généralisation de ce procédé dans les industries agroalimentaires en Algérie doit être impérative, vu les intérêts écologiques et économiques dont nous pouvons en bénéficier.

En perspective, et afin d'améliorer les performances du procédé de digestion anaérobie, il serait intéressant de poursuivre l'étude comme suit :

- Faire une épuration du biogaz produit, afin d'améliorer le pourcentage du méthane ;
- Réaliser la co-digestion avec d'autres substrats afin d'avoir de meilleures performances dans la digestion anaérobie ;
- Le suivi de l'évolution des acides gras volatiles lors de la digestion anaérobie ;
- Faire une identification des bactéries anaérobies.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- Almansour, E. 2011 Bilans énergétiques et environnementaux de filières biogaz : approche par filière-type. Doctoral dissertation, Bordeaux 1.
- Angelidaki I. and Sanders W. 2004 Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 3(2): 117-129.
- APHA, AWWA, WPCF, 1998 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th ed. American Public Health Association, Washington, D.C.
- Benkortbi O., Hanini S., Bentahar F. 2007 Batch kinetics and modelling of Pleuromutilin production by *Pleurotus mutilis*. *Biochemical Engineering Journal* 36(1), 14-18.
- Bitton G. 1999. Wastewater microbiology. New York: Wiley-Liss.
- Björnsson L. 2000 Intensification of the biogas process by improved process monitoring and biomass retention. *Ph.D. dissertation, Department of Biotechnology, Lund University, Sweden.*
- Boone D. R., Worakit S., Mathrani I. M., & Mah R. A. 1986 Alkaliphilic methanogens from high-pH lake sediments. *Systematic and applied microbiology* 7(2), 230-234.
- Boulenger P., & Gallouin Y. 2009 Traitements biologiques anaérobies des effluents industriels. *Ed. Techniques Ingénieur.*
- Bouallagui H., Haouari O., Touhami Y., Ben Cheikh R., Marouani L., Hamdi M. 2004 Effect of temperature on the performance of an anaerobic tubular reactor treating fruit and vegetable waste. *Process Biochemistry* 39 2143–2148.
- Budiyono B., Syaichurrozi I., Sumardiono S. 2013 Biogas production from bioethanol waste: the effect of pH and urea addition to biogas production rate. *Waste Technology* 1 (1), 1-5.
- Chevaux F. 2006 Traitement du lisier de porc pour l'élimination de l'azote fondé sur l'oxydation anaérobie de l'ammonium (Anammox). Université de Cantabrie, Espagne.
- Christensen T. H., & Kjeldsen P. 1989 Basic biochemical processes in landfills. *IN: Sanitary Landfilling: Process, Technology, and Environmental Impact. Academic Press, New York. p 29-49.*
- Chynoweth D., Turick C., Owens J., Jerger D., Peck M. 1993 Biochemical methane potential of biomass and waste feedstocks. *Biomass and Bioenergy* 5 (1), 95-111.
- Cysneiros D., Banks C. J., Heaven S., & Karatzas K. A. G. 2012 The effect of pH control and 'hydraulic flush' on hydrolysis and Volatile Fatty Acids (VFA) production and profile in anaerobic leach bed reactors digesting a high solids content substrate. *Bioresource technology* 123, 263-271.

- Dubois M., Gilles K.A., Hamilton J.K., Rebers P.A., Smith F. 1956 Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry* 28 (3), 350-356.
- Degrémont. 1989 Mémento technique de l'eau, 9<sup>ème</sup> Edition, Tome 1 et 2, Editions Lavoisier, Paris.
- Derbal K., Bencheikh-lehocine M., Meniai A. H. 2012 Study of Biodegradability of Organic Fraction of Municipal Solids Waste. *Energy Procedia* 19, 239-248
- Derbal K., Digestion anaérobie des déchets solides mélangés avec les boues de station d'épuration. Thèse de doctorat. Université Mentouri Constantine.
- Debray B. 1997. Systèmes d'aide à la décision pour le traitement des déchets industriels spéciaux. Thèse de doctorant de l'Institut des Sciences Appliquées de Lyon.
- Droste R.L. 1996 Theory and practice of water and wastewater treatment. *John Wiley and Sons*, Chapter 24, Nitrogen.
- Elaiyaraju P., Partha N. 2012 Biogas production from co-digestion of orange peel waste and jatropha de-oiled cake in an anaerobic batch reactor. *African Journal of Biotechnology*. 11(14), 3339-3345.
- Ergüder, T. H., Tezel, U., Güven, E., & Demirer, G. N. 2001 Anaerobic biotransformation and methane generation potential of cheese whey in batch and UASB reactors. *Waste management*, 21(7), 643-650.
- Espinoza-Escalante F.M, Pelayo-Ortiz C., Navarro-Corona J., González-García Y., Borjes A., Gutiérrez-Pulido H. 2009 Anaerobic digestion of the vinasses from the fermentation of Agave tequilana Weber to tequila: The effect of pH, temperature and hydraulic retention time on the production of hydrogen and methane. *Biomass and Bioenergy* 33 (1), 14-20.
- EL HAJJI M. 2010 Modélisation et analyse mathématiques pour les écosystèmes microbiens : approche par les systèmes dynamiques. Thèse de doctorat. Montpellier 2.
- El-MashadH M., Zhang R. 2010 Biogas production from co-digestion of dairy manure and food waste. *Bioresource Technology* 101 (11), 4021-4028.
- Fang C., Boe K., Angelidaki I. 2011 Biogas production from potato-juice, a by-product from potato-starch processing, in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) and expanded granular sludge bed (EGSB) reactors. *BioresourceTechnology*102 (10), 5734-5741.
- Farinet J. L., & Forest F. 1994. Filtration et méthanisation en continu sur support ligno-cellulosique renouvelé. *Congrès international sur le traitement des effluents vinicoles*, Cemagref, Paris, 203-208.
- Fennema O.R. 2000 Química de los alimentos. 2<sup>nd</sup>ed, Acribia, Zaragoza, España.

- Frederic S., & Lugardon A. 2007 Méthanisation des effluents industriels liquides. *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*, (J3943).
- Görisch U., & Helm M. 2008. La production de Biogaz, Ulmer, Paris, p. 120.
- Hegde G., Pullammanappallil P. 2007 Comparison of thermophilic and mesophilic one-stage, batch high-solids anaerobic digestion. *Environmental Technology* 28 (4), 361-369.
- Herbert D., Phipps P. J., & Strange R. E. 1971 Chemical analysis of microbial cells. *Methods in microbiology*, 5(Part B), 209-344.
- Henham A., & Makkar M.K. 1998 Combustion of simulated biogas in a dual-fuel diesel engine. *Energy Conversion and Management* 39, 2001-2009.
- Hess J. 2007 Modélisation de la qualité du biogaz produit par un fermenteur méthanogène et stratégie de régulation en vue de sa valorisation (Doctoral dissertation, Université Nice Sophia Antipolis).
- Igoni A. H., Ayotamuno M. J., Eze C. L., Ogaji S. O. T., Probert S. D. 2008 Designs of anaerobic digesters for producing biogas from municipal solid-waste. *Applied Energy* 85. 430-438.
- Jain S & B. Mattiasson. 1998 Acclimatization of methanogenic consortia for low pH biomethanation process. *Biotechnology Letters*, 20 (8), 771-775.
- Kafle G.K., Kim S.H. 2013 Anaerobic treatment of apple waste with swine manure for biogas production: Batch and continuous operation. *Applied Energy* 103, 61-72.
- Kalloum S., Bouabdessalem H., Touzi A., Iddou A., Ouali MS. 2011 Biogas production from the sludge of the municipal wastewater treatment plant of Adrar city (southwest of Algeria). *Biomass and Bioenergy* 35, 2560-2554.
- Kaparaju P.L.N., Rintala J.A. 2006 Thermophilic Anaerobic Digestion of Industrial Orange Waste. *Environmental Technology* 27 (6), 623-633.
- Karakashev, D. Batstone, D. J. & Angelidaki, I. 2005 Influence of Environmental Conditions on Methanogenic Compositions in Anaerobic Biogas Reactor. *Applied and Environmental Microbiology* 71 (1) 331-338.
- Kastner V., Somitsch W., Schnitzhofer W. 2012 The anaerobic fermentation of food waste: a comparison of two bioreactor systems. *Journal of Cleaner Production* 34, 82-90.
- Kleerebezem R., Macarie, H. 2003 Treating industrial wastewater: Anaerobic digestion comes of age. *Chemical Engineering* 110 (4), 56-64.
- Koller, E. 2009 Traitement des pollutions industrielles : eau, air, déchets, sols, boues. *Dunod*.

- Koupaie, E. H., Leiva, M. B., Eskicioglu, C., & Dutil, C. 2014 Mesophilic batch anaerobic co-digestion of fruit-juice industrial waste and municipal waste sludge: Process and cost-benefit analysis. *Bioresource Technology* 152, 66-73.
- Kweyang B. T., Kwetche P. F., Njine T., Nola M., Djogo P. 2009 Quelques facteurs déterminant la distribution des bactéries du genre *Vibrio* dans l'environnement aquatique de Yaoundé, Cameroun. *Cameroon Journal of Experimental Biology* 5(2), 96-103
- Lay J.J., Lee Y.J., Noike T. 1999 Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste. *Water Research* 33 (11), 2579-2586.
- Llaneza Coalla H., Blanco Fernández J.M., Moris Morán M.A., López Bobo M.R. 2009 Biogas generation apple pulp. *Bioresource Technology* 100 (17), 3843-3847.
- Lowry O.H., Rosebrough N.J., Farr A.L., Randall R.J. 1951 Protein measurements with the folin phenol reagent. *Journal of Biological Chemistry* 193 (1), 265-275.
- Lutoslawski K., Ryznar-Luty A., Cibis E., Krzywonos M., Miskiewicz T. 2011 Biodegradation of beet molasses vinasse by a mixed culture of microorganisms: Effect of aeration conditions and pH control. *Journal of Environmental Sciences* 23 (11), 1823-1830.
- Markidis I., Komilis D., Tsagas F., & Petalas A. 2013 A fractional factorial field experiment to study the decomposition of municipal solid wastes stored in wrapped bales. *Journal of environmental management* 115, 32-41.
- Martín Santos M Á, López J.Á.S, Pérez A.F. C, Martín A. M. 2010 Modelling the anaerobic digestion of wastewater derived from the pressing of orange peel produced in orange juice manufacturing. *Bioresource Technology* 101(11), 3909-3916.
- Mata-Alvarez J., Martinez-Viturtia A. 1986 Laboratory simulation of municipal solid waste fermentation with leachate recycle. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 36(12), 547-556.
- Mateescu C , Băran G , Băbuțanu C A. 2008 Opportunities and barriers for development of biogas technologies in Romania, *Environmental Engineering and Management Journal* 7,603-607.
- Moletta R. 1993 La digestion anaérobie : du plus petit au plus grand, *Biofutur*. 16-25.
- Moletta R. 2002 Technologies du traitement des effluents par méthanisation
- Moletta R. 2006 Gestion des problèmes environnementaux dans les industries agroalimentaires. *Technique & documentation Lavoisier*.
- Moletta, R. 2008 La méthanisation. Tec et Doc.

- Nikolaeva S., Sánchez E., Borja R., Raposo F., Colmenarejo M. F., Montalvo S., Jiménez-Rodríguez A.M. 2009 Kinetics of anaerobic degradation of screened dairy manure by up flow fixed bed digesters: Effect of natural zeolite addition. *Journal of Environmental Science and Health Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 44 (2), 146-154.
- Noyola A. and A. Tinajero A. 2005. Effect of biological additives and micronutrients on the anaerobic digestion of physicochemical sludge. *Water Science and Technology* 52(1-2): 275-281.
- Oliveira J. V., Alves M. M., & Costa, J. C. 2014 Design of experiments to assess pre-treatment and co-digestion strategies that optimize biogas production from macroalgae *Gracilaria vermiculophylla*. *Bioresource technology* 162, 323-330.
- OTV. 1997 Traiter et valoriser les boues. Ouvrage collectif n°2, Editions Lavoisier, Cachan.
- Punal A, Trevisan M, Rozzi A, Lema J. 2000 Influence of C:N ratio on the start-up of up-flow anaerobic filter reactors. *Water Research* 34:2614–2619.
- Parawira W., Murto M., Read J., Mattiasson B. 2005 Profile of hydrolases and biogas production during two-stage mesophilic anaerobic digestion of solid potato waste. *Process Biochemistry* 40 (9), 2945-2952.
- Patil, J. H., Raj, M. A., Muralidhara, P. L., Desai, S. M., & Raju, G. M. 2012 Kinetics of anaerobic digestion of water hyacinth using poultry litter as inoculum. *International Journal of Environmental Science and Development* 3(2), 94-98.
- Petrovska B., Winkelhausen E., Kuzmanova S. 1999 Glycerol production by yeasts under osmotic and sulfite stress. *Canadian Journal of Microbiology* 45, 695-699.
- Porpatham E., Ramesh, A., & Nagalingam B. 2008 Investigation on the effect of concentration of methane in biogas when used as fuel for spark ignition engine. *Fuel* 87, 1651-1659.
- Rapport J., Zhang R., Jenkins B. M., & Williams R. B. 2008 Current anaerobic digestion technologies used for treatment of municipal organic solid waste. *University of California, Davis, Contractor Report to the California Integrated Waste Management Board*.
- Rassam A., Chaouch A., Bourkhiss B., Ouhssine M., Lakhlifi T., Bourkhiss M., & El Rittmann B. E. McCarty. PL. 2001 Environmental Biotechnology: Principles and Applications.
- Roig B., Thomas O. 2003 Rapid estimation of global sugars by UV photodegradation and UV spectrophotometry. *Analytica Chimica Acta* 477 (2), 325-329.

- Rouez M. 2008 Dégradation anaérobie de déchets solides : Caractérisation, facteurs d'influence et modélisations. *Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale. Lyon, Institut National des Sciences Appliquées Docteur, 259.*
- Sanaa M. 2002 Microbiologie prévisionnelle : principaux modèles de croissance utilisés en appréciation quantitative des risques. *Epidémiologie et santé animale* 41, 169-177.
- Sancey B. 2011 Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : abattement chimique et gain environnemental (Doctoral dissertation, Université de Franche-Comté).
- Scano E. A., Asquer C., Pistis A., Ortu L., Demontis V., Cocco D. 2014 Biogas from anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes: experimental results on pilot-scale and preliminary performance evaluation of a full-scale power plant. *Energy Conversion and Management* 77, 22-30.
- Shu-guang L., Tsuyoshi I., Masao U., S. Masahik S. 2007 Start-up performances of dry anaerobic mesophilic and thermophilic digestions of organic solid wastes. *Journal of Environmental Sciences* 19 416–420.
- Shehu M.S., Manan Z.A., Rafidah S., Alwi W. 2012 Optimization of thermo-alkaline disintegration of sewage sludge for enhanced biogas yield. *Bioresource Technology* 114, 69-74.
- Speece R.E. 1996 Anaerobic Technol for Industrial Waste waters. *Archae Press, USA.*
- Sung S., Dague R.R. 1995 Laboratory studies on the anaerobic sequencing batch reactor. *Water Environment Research* 67 (3), 294-301.
- Switzenbaum M.S, Geraldo-Gomez E. and Hickey R. F.1990 Monitoring of the anaerobic methane fermentation process. *Enzyme and Microbial Technology* 12, 722-730.
- Syaichurrozi I., Budiyo B., Sumardiono S. 2013 Predicting kinetic model of biogas production and biodegradability organic materials: Biogas production from vinasse at variation of COD/N ratio. *Bioresource Technology* 149, 390-397.
- Watik L. 2012 caractéristiques physico-chimiques des eaux usées brutes de la ville d'oujda (Maroc).
- Yadvika A., Santosh, A., Sreekrishnan, T. R., Sangeeta, K., & Vineet, R. 2004 Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques-a review-*Bioresource Technology* 95, 1-10.
- Yahi H., Madi, N., Midoune, K. Traitement d'effluents agro-alimentaires par réacteur biologique séquentiel (RBS). 2010 The 5th International Conference on the 'Water Resources in Mediterranean Basin' Lille- France.

- Yu D., Kurola J., Lähde K., Kymäläinen M., Sinkkonen A., Romantschuk M. 2014 Biogas production and methanogenic archaeal community in mesophilic and thermophilic anaerobic co-digestion processes. *Journal of Environmental Management* 143, 54-60.
- Zhang B., Zhang L., Zhang S., Shi H., Cai W. 2005 The influence of pH on hydrolysis and acidogenesis of kitchen wastes in two-phase anaerobic digestion. *Environmental Technology* 26 (3), 329-340.

## Annexe 1

## Etalonnages des différents dosages

## • Sucres totaux

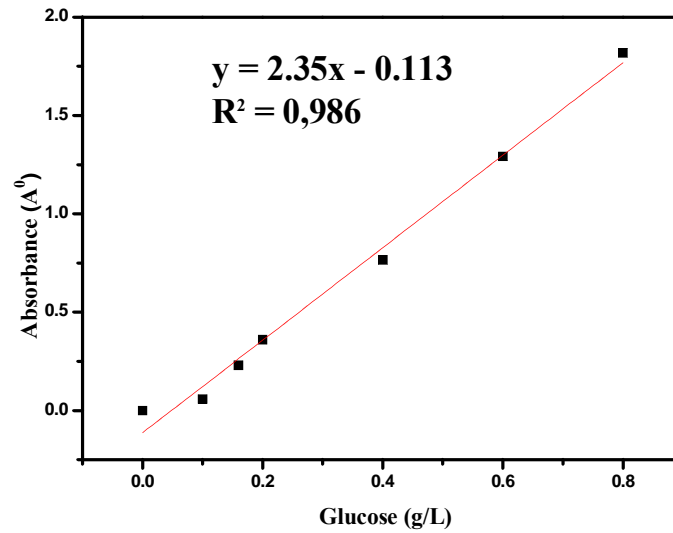


Figure 1-a : courbe d'étalonnage des sucres totaux.

## • Protéine

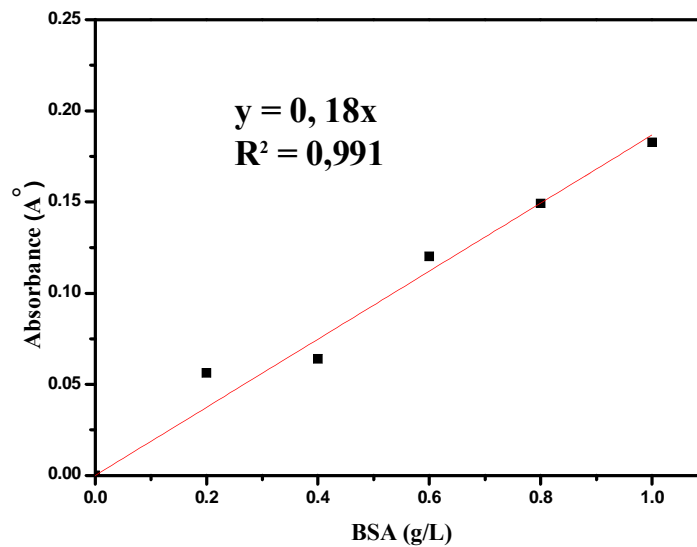


Figure 1-b : courbe d'étalonnage des protéines.

- Azote ammoniacal

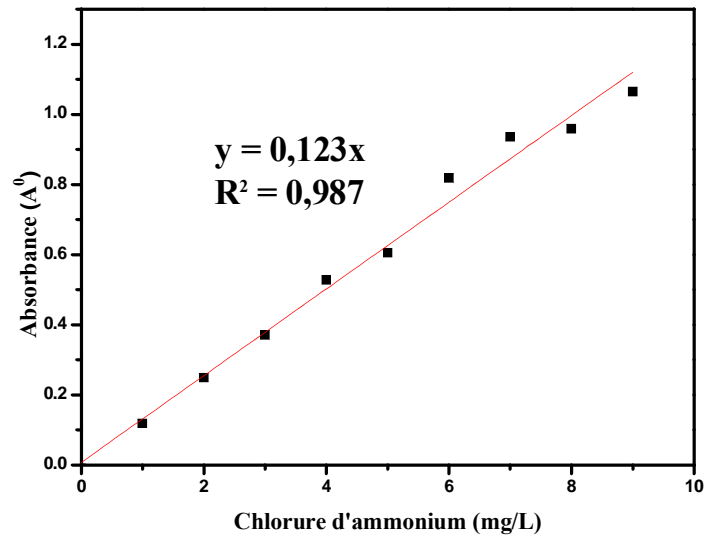


Figure 1-c : courbe d'étalonnage de l'azote ammoniacal.

## Annexe 2

### Reproductibilité des résultats

Les essais ont été repris au minimum deux fois. La figure 2-a représente l'écart entre les deux essais concernant la production de biogaz (effet des additifs) obtenue dans les mêmes conditions. Nous avons constaté un écart maximal de  $\pm 5\%$ .

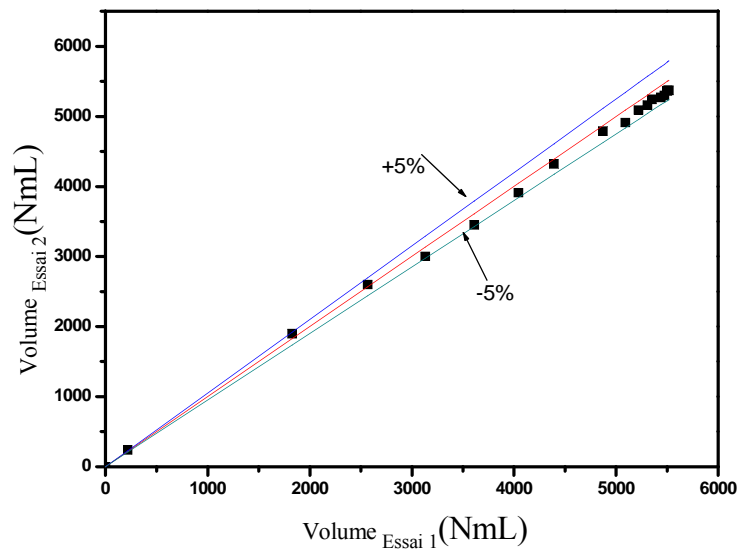


Figure 2-a : Reproductibilité des résultats (production de biogaz).

## Annexe 3

## Description de l'environnement JMP «Plan d'expériences»

L'optimisation au moyen de plan d'expériences a été effectuée en utilisant l'environnement du logiciel JMP 8. Ce dernier renferme plusieurs blocs ayant des fonctions spécifiques. La construction de la matrice est basée sur l'utilisation de ces blocs. La combinaison entre les entrées et les sorties via l'utilisation du modèle mathématique suit les étapes suivantes :

- **Entrée des données**

L'introduction des données c'est-à-dire les facteurs et les réponses a été effectuée en utilisant la fenêtre « Plans factoriels complets ». Dans ce logiciel, on peut trouver d'autres plans dans d'autres fenêtres.

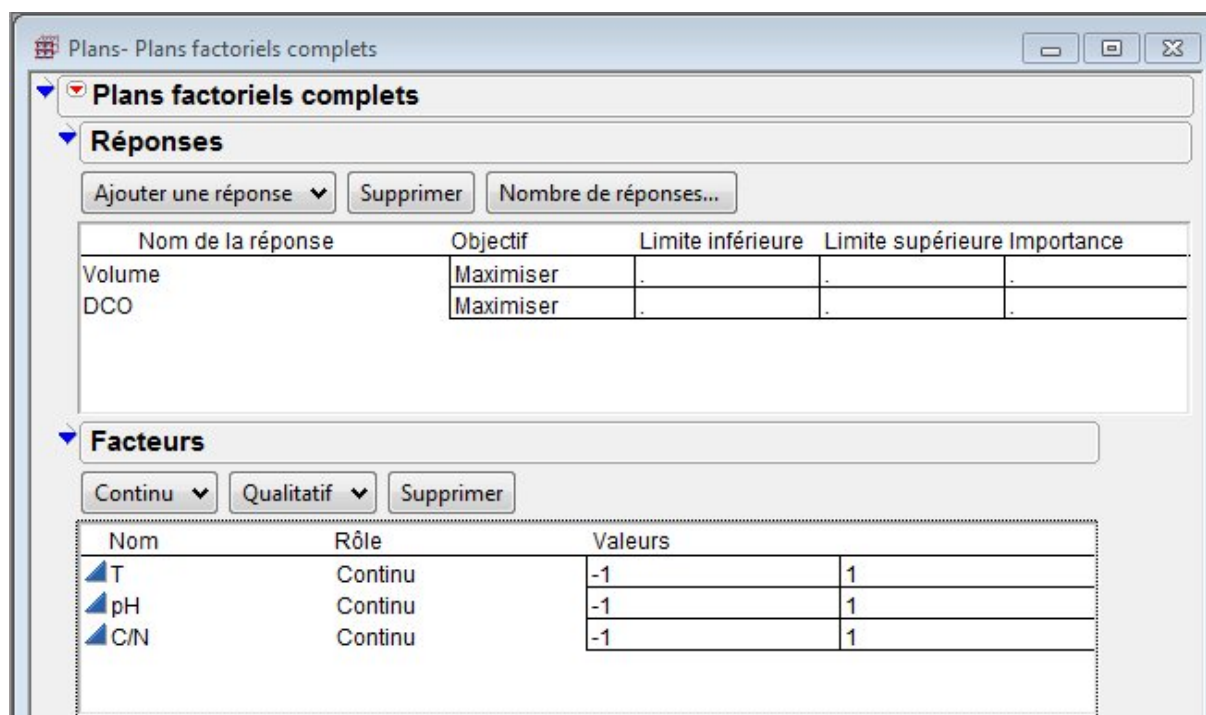


Figure 3-a : Plan factoriel complet.

- **Choix de l'ordre des essais**

Une fois les données ont été introduites, nous cliquons sur le bouton **Continuer** qui se trouve en bas et à gauche de la fenêtre **Plans d'expériences**. (Figure 3-b). Le logiciel indique les options de sorties notamment le nombre d'essais du plan factoriel et l'ordre des essais.

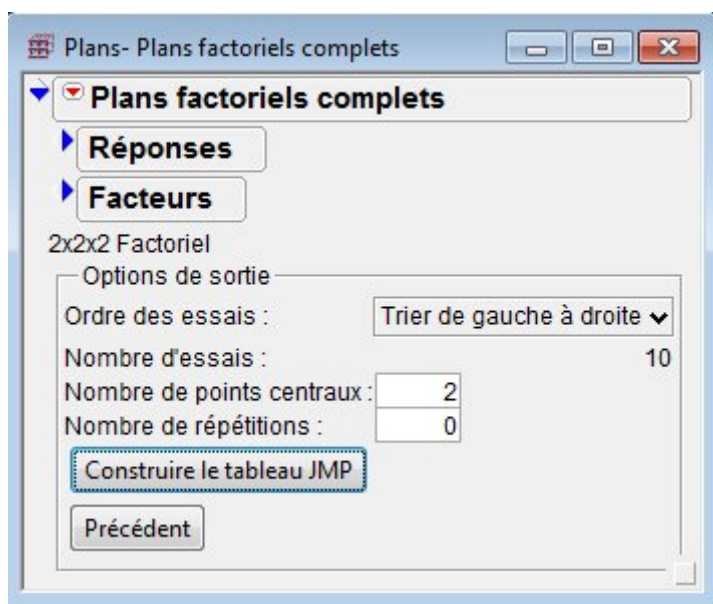


Figure 3-b : Choix de l'ordre des essais.

- **Construction de la matrice des données**

La construction de la matrice des données a été effectuée en cliquant sur le bouton **Construire le tableau JMP**, ce qui permet d'obtenir la matrice des données (Tableau 1).

Tableau 1 : Matrice des données

Configuration	T	pH	C/N	Volume	DCO
1 ---	-1	-1	-1	•	•
2 --+	-1	-1	1	•	•
3 +-+	-1	1	-1	•	•
4 +++	-1	1	1	•	•
5 +--	1	-1	-1	•	•
6 ++-	1	-1	1	•	•
7 +-+	1	1	-1	•	•
8 +++	1	1	1	•	•
9 000	0	0	0	•	•
10 000	0	0	0	•	•

#### **Annexe 4**

##### **Procédés de fabrication du Jus à la NCA de Rouïba**

La première étape consiste à faire dissoudre le sucre dans de l'eau déjà traitée puis le chauffer pendant 20 minutes à une température de 85°C, dans ce cas, le taux de sucre sera égale à 57,5 Brix. Afin d'éliminer les impuretés contenues dans le sirop, il traverse trois filtres à savoir : filtre à tamis, filtre à plaque, filtre à poche. Le sirop filtré passe ensuite par deux chambres de refroidissement pour abaisser la température du sirop à 20°C.

La deuxième étape consiste à préparer le concentré de jus de fruits. Pour cela, la pompe aspire la matière première et l'envoie vers le broyeur, ce dernier la broie et la déverse dans la cuve agitée de façon continue pendant 10 à 15 minutes à une température qui varie de 30 à 40 °C, tout en ajoutant la pectine, la vitamine A, la vitamine C et la vitamine E. Ce concentré traverse un filtre pour éliminer les corps indésirables. Quant à l'élimination de l'oxygène intercellulaire dans le jus est effectuée via le désaérateur à vide, le niveau du jus désaéré est contrôlé par l'indicateur de niveau, le jus ainsi obtenu est envoyé vers la cuve de stockage à travers une conduite tubulaire reliée directement à la pompe à vide.

La troisième étape consiste à éliminer les micro-organismes nuisibles à la santé du consommateur, ainsi que toute activité enzymatique via le flash pasteurisateur, ce qui permet d'augmenter la durée de vie du jus et d'éviter l'utilisation de conservateurs

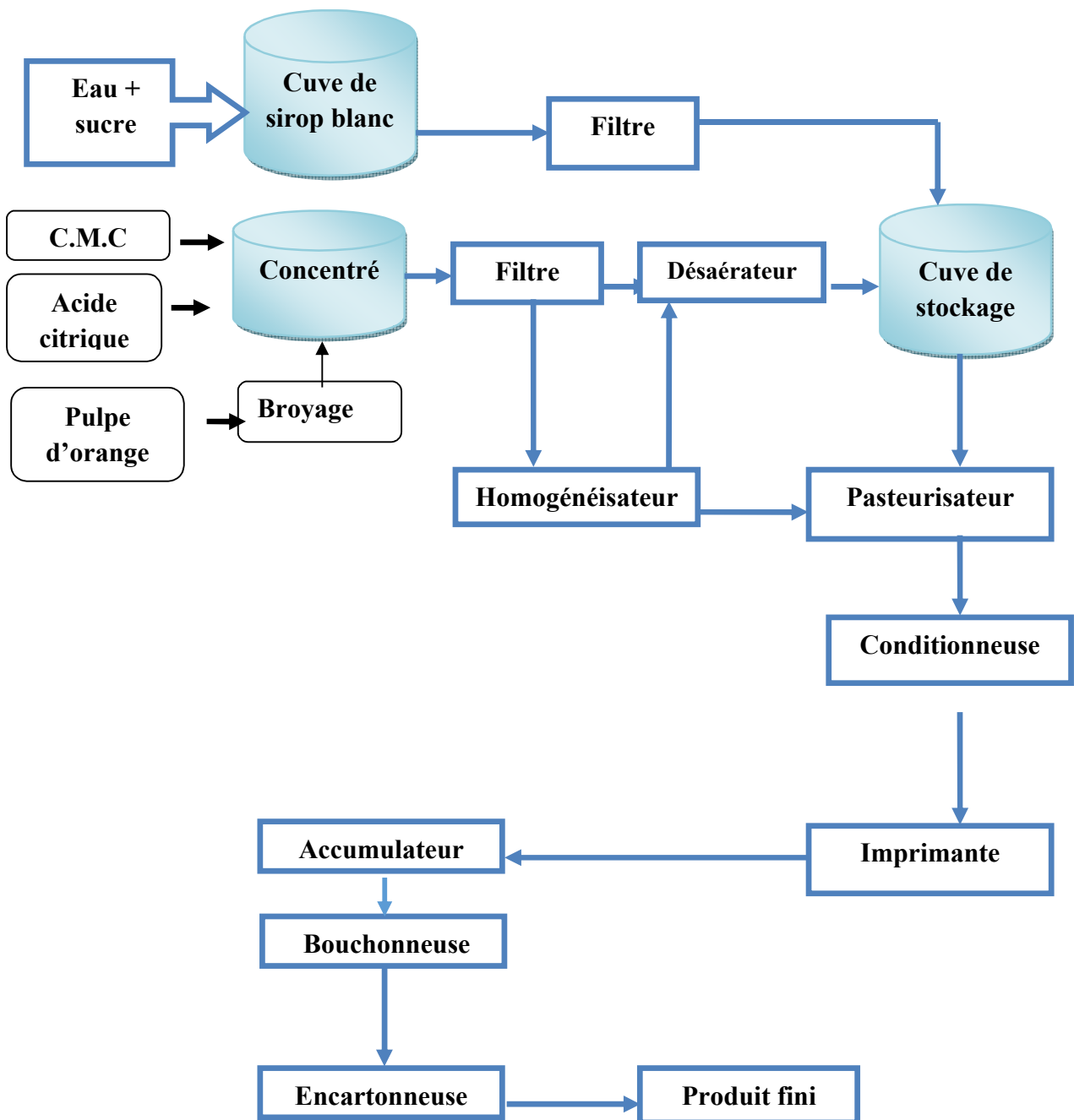
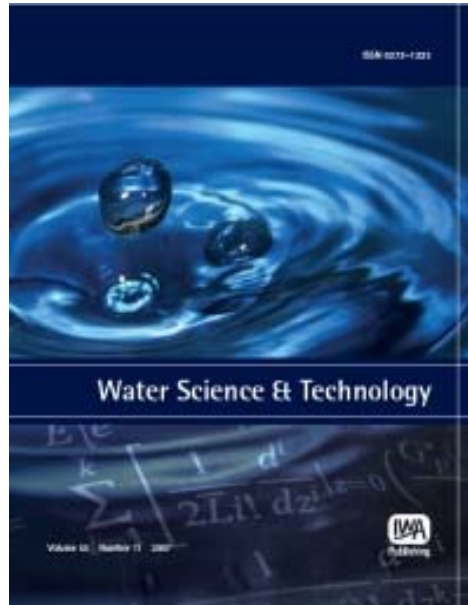


Figure 4 : Schéma global des procédés de fabrication du Jus.

**Provided for non-commercial research and educational use only.  
Not for reproduction or distribution or commercial use.**



This article was originally published by IWA Publishing. IWA Publishing recognizes the retention of the right by the author(s) to photocopy or make single electronic copies of the paper for their own personal use, including for their own classroom use, or the personal use of colleagues, provided the copies are not offered for sale and are not distributed in a systematic way outside of their employing institution.

Please note that you are not permitted to post the IWA Publishing PDF version of your paper on your own website or your institution's website or repository.

Please direct any queries regarding use or permissions to [wst@iwap.co.uk](mailto:wst@iwap.co.uk)

# Anaerobic digestion of wastewater from the fruit juice industry: experiments and modeling

Souhaib Zerrouki, Rachida Rihani, Fatiha Bentahar and Khaled Belkacemi

## ABSTRACT

Anaerobic digestion of wastewater from the fruit juice industry was carried out in a batch digester. To study the effect of the pH values as well as the nutrient medium on the fermentation process, different parameters were monitored under mesophilic temperature, such as cumulative biogas volume, chemical oxygen demand (COD), total sugar, and biomass growth. It was found that for all cases, the COD concentration decreased with time. The lowest value reached was obtained when the nutrient medium was added; it was about 110 g/L after 480 h. In such cases, the COD removal reached about 80%; the highest cumulative biogas volume of about 5,515.8 NmL was reached after 480 h testing; and the lowest value reached was about 2,862.3 NmL in the case of peach-substrate containing sodium sulfite. The addition of nutrient medium improved the cumulative biogas production as well as the COD abatement. Measurement of the biogas composition highlighted three gaseous components, namely, methane (56.52%), carbon dioxide (20.14%), and hydrogen sulfide (23.34%). The modified Gompertz equation and the first-order kinetic model were used to describe the cumulative biogas production and the organic matter removal, respectively. A good agreement was found between simulated and experimental data.

**Key words** | batch process, biological treatment, industrial effluents, modelling, nutrient medium, pH

**Souhaib Zerrouki** (corresponding author)  
**Rachida Rihani**  
**Fatiha Bentahar**  
 Faculté de Génie Mécanique et Génie des  
 Procédés, Laboratoire Phénomènes de  
 transfert,  
 Université des Sciences et de la Technologie  
 Houari Boumediene (USTHB),  
 Bab-Ezzouar,  
 Algiers 16111,  
 Algeria  
 E-mail: souhaib.zerrouki@gmail.com

**Khaled Belkacemi**  
 Department of Soil Sciences and Agri-Food  
 Engineering,  
 Université Laval,  
 Québec,  
 QC G1V 0A6,  
 Canada

## NOMENCLATURE

B (t)	Cumulative biogas production during the digestion time (NmL)
BOD <sub>5</sub>	Biological oxygen demand (g/L)
COD	Chemical oxygen demand (g/L)
d	Difference between measured and predicted values
k	Reaction rate constant (h <sup>-1</sup> ).
L <sub>u</sub>	Initial amount of biodegradable organic compounds (g COD/L)
m	Number of data pairs
P	Biogas production potential (NmL)
RMSE	Root mean square error
R <sup>2</sup>	Correlation coefficient
R <sub>m</sub>	Maximum production rate (h <sup>-1</sup> )
T	Temperature (°C)
t	Time (h)
TS	Total solids
TSS	Total suspended solids (g/L)
VFA	Volatile fatty acids

VSS	Volatile suspended solids (g/L)
Y <sub>t</sub>	Amount of organic compounds at time t (g COD/L)
y	Measured values.

## GREEK SYMBOLS

λ	Lag phase duration (h)
μ	Maximum specific growth rate (h <sup>-1</sup> )

## INTRODUCTION

Effluents produced from the fruit juice industry have different characteristics, depending on the specific types of fruit processing operations. These effluents include wastewater from washing, rinsing and sanitizing operations during fruit crushing and cleaning of tanks (Noronha *et al.* 2002). The management of these wastes is a major problem for

fruit processing industries (Kaparaju & Rintala 2006). Indeed, if not treated, they are a source of odour production, toxic gas emissions, and insect attraction. This situation may lead to water contamination and environmental problems. These wastes include high concentrations of organic materials; the major problems encountered in the treatment of the raw effluents from the fruit juices are low pH values, imbalance of nutrients, and low redox potential (Ozbas *et al.* 2006). The discharge of these types of effluents into urban wastewater treatment plants is not allowed and may require further treatment. To improve treatment, aerobic biotreatment, often followed by anaerobic biotreatment, is mandatory.

In recent years, anaerobic biological treatment of fruit effluent is a process to which more attention has been devoted (Bouallagui *et al.* 2003; Ozbas *et al.* 2006; Fang *et al.* 2011). It is an efficient process in comparison to other biological processes, such as bioenergy from algae. Under ideal conditions, biogas production can be carried out under anaerobic degradation of the organic waste.

The advantages of this fermentation are that it offers a clean and sustainable energy production, a low energy requirement for operation, a low investment cost and waste reduction. It is worth noting that anaerobic digestion produces biogas with a high percentage content of methane. This methane can be burned to produce both heat and electricity that are used to warm the digesters or to heat buildings (Sitorus *et al.* 2013).

The improvement of anaerobic digestion technology depends on the understanding of degradation kinetics, mode of operation, i.e., batch, semi-batch or continuous, and optimization of process parameters (Angelidaki *et al.* 1993). Often, in the normal start-up of a batch digester, a certain amount of inoculum should be added to the substrate in order to enable the required microorganisms to start reactions (Liu *et al.* 2009).

During the methanogenesis stage, biogas is produced by methanogenic bacteria converting acetic acid into CO<sub>2</sub> and methane, or by reduction of CO<sub>2</sub> with hydrogen.

Many digester plants have been built and tested for different wastes and industrial effluents. Mixed batch and up flow anaerobic sludge blanket (UASB) digesters are often employed for liquid effluents. This type of reactor is the one most used for the treatment of industrial wastewater (Gomec 2010; Sevilla-Espinosa *et al.* 2010). For high superficial up-flow velocities and higher loading rates, the expanded granular sludge bed (EGSB) is used; the latter is a modified version of the UASB (Puñal *et al.* 2003; O'Reilly & Collieran 2005).

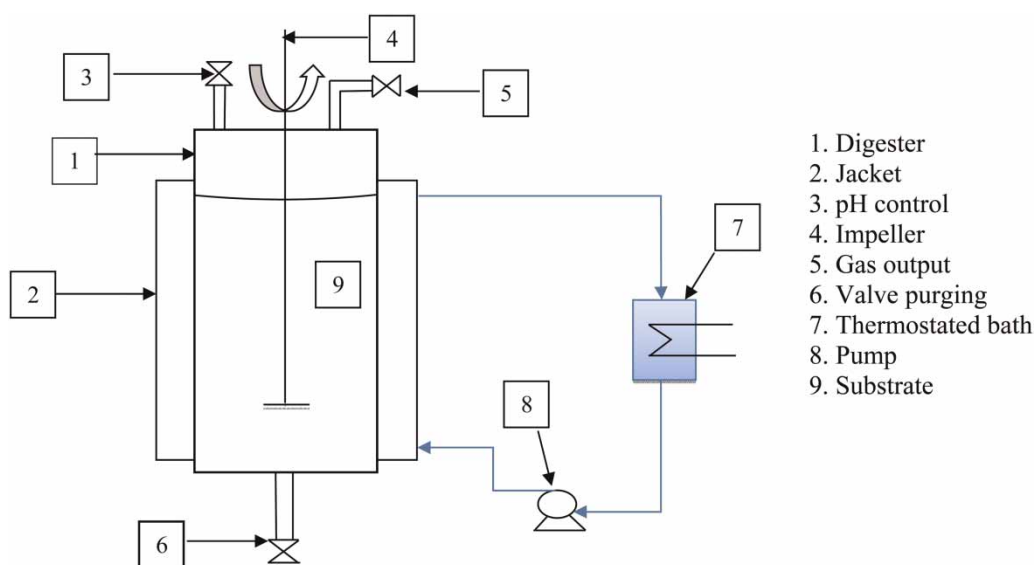
Bouallagui *et al.* (2003) have successfully applied a tubular semi-continuous mixed mesophilic digester to convert fruit and vegetable wastes into a biogas with high stability. Sitorus *et al.* (2013) have carried out the treatment of mixed fruit and vegetable wastes (made of 80% vegetable waste and 20% fruit waste) in a single stage fed-batch anaerobic reactor operated at ambient temperature. One-stage systems are commonly the preferred systems for full-scale anaerobic digestion of organic solid waste. According to these authors, if the pH value cannot be controlled, the appearance of volatile organic components and carboxylic acids will increase the digester's acidity. Digester performances are often related to the gas yield and the retention time of the feed material as well as its amount and type. The use of the whole pulp for anaerobic digestion requires a very long retention time (40–60 days) under mesophilic fermentation, due mainly to the slow degradation of fibrous components (Calzada *et al.* 1981). Furthermore, a two-phase anaerobic digestion system is better for treating coffee pulp juice than a one-phase unit. In such cases, the retention time of half a day for the acidogenic phase and 8 days for the methanogenic phase provide stable fermentation conditions (Calzada *et al.* 1984).

The aim of the present work is to evaluate the performance of an anaerobic batch digester using high organic content industrial peach-tea substrate juice. Different parameters have been monitored such as biogas volume, chemical oxygen demand (COD), total sugars, medium conductivity, and volatile suspended solids. Furthermore, the modified Gompertz equation (Lay *et al.* 1999) and the first-order kinetic model have been used to describe the cumulative biogas production and the organic matter removal, respectively.

## MATERIALS AND METHODS

### Experimental set-up

The digester used for the experimental investigations is shown in Figure 1. Anaerobic batch tests were conducted in a cylindrical digester of 0.355 m height and a diameter of 0.15 m. The reactor was equipped with a jacket of height of 0.165 m. It was connected to a water-bath in order to keep a constant temperature during the fermentation process. Batches were filled up with 4.5 L peach-tea raw substrate, 4 L of peach-tea substrate supplemented with 0.5 L of the medium containing glucose (2 g/L); KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (0.45 g/L); MgSO<sub>4</sub> (0.1 g/L); FeCl<sub>3</sub> (0.02 g/L); CaCl<sub>2</sub> (0.05 g/L); yeast extract (0.5 g/L). On top of the reactor, several pipes were placed in order to monitor different



**Figure 1** | Experimental set-up.

parameters such as the pH values, the temperature, the conductivity and the output of biogas.

The digester was purged through a valve located at the bottom of the reactor. A stainless steel flange was also included in the digester in order to prevent gas leakage. The mixing during digestion was ensured by an impeller. To avoid gas accumulation in the inner upper zone of the digester, the gas was drawn-off by a gas collecting device. To optimize the operating parameters, especially the pH values for biogas production, in the case of high organic content of peach-tea substrate, the experiments were conducted at initial pH adjusted to the value of 7.35 and at pH value controlled to 7.00 under mesophilic temperature (38 °C). The initial pH value adjustment was carried out by adding 1 M NaOH or 1 M HCl. In this study, the digester was filled initially with 3.36 g/L of suspended solids. Anaerobic digestion of the high organic content of peach-tea substrate to create biogas was conducted by native microbial populations existing within the substrate. Total anaerobic fermentation time was about 336 h in the case of pH effect and 480 h in the presence of nutrient medium and sodium sulfite. The digestion of high peach-tea substrate was carried out in batch operation and the tests were performed in triplicate.

### Analytical methods

Standard methods according to APHA (American Public Health Association 1995) were used to monitor biological oxygen demand (BOD), total solids (TS), and total suspended

solids (TSS). The organic matter degradation (in the case of controlled and uncontrolled pH values), as well as the effect of the addition of nutrient medium and sodium sulfite, were investigated by measuring COD elimination. The latter was measured according to the procedure reported by Wolf & Nordmann (1977). Total sugars were measured by the phenol-sulfuric acid method (Dubois *et al.* 1956), and protein concentration was determined using the Lowry method (Lowry *et al.* 1951). The pH value, redox potential, conductivity and temperature were measured using an Inolab multi-parameter 720 device (Prolabmas, Murni Swadaya, Jakarta, Indonesia). The biogas composition was measured using a gas chromatograph coupled to a mass spectrometer (GC/MS; Perkin Elmer Clarus 600, Perkin Elmer, Waltham, MA, USA). The percentage by volume (% v/v) of methane and carbon dioxide present in the biogas were determined by comparing the sample biogas with pure standard gases. The GC was fitted with an Rtx<sup>®</sup>-VMS Column (60 m × 250 μm ID) (Restek Corporation, Bellefonte, PA, USA). Helium was used as the carrier gas at a flow rate of 1 mL/min. The oven temperature was set to 40 °C with a rate increase of 3 °C/min until the temperature of 180 °C was reached; then it was kept at this temperature for 3 min. The injector and detector temperatures were set to 180 °C.

### Substrate characterization

The substrate used in this study was a mixture of industrial tea and peach juice. The sample was taken from effluent

discharges from a local fruit juice plant. This effluent is considered a pollutant due to its high concentration of organic matter (550 g COD/L). The substrate was stored in a refrigerator at 4 °C until use. The characteristics of the substrate used for batch tests are depicted in Table 1. The tea-peach substrate contains sugars and proteins as major components. They are reported to be suitable for biogas production (Fang et al. 2011).

## MODELING ASPECTS IN BIOGAS PRODUCTION BY FERMENTATION

### Biogas production

The modified Gompertz, given in Equation (1), was used to fit each cumulative biogas production curve obtained from the batch experiments under mesophilic temperature

$$B(t) = P \cdot \exp \left\{ - \exp \left[ \frac{R_m \cdot e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (1)$$

where  $B(t)$  is the cumulative biogas produced during the digestion time  $t$ ,  $P$  is the biogas production potential,  $R_m$  is the maximum production rate and  $\lambda$  is the lag phase duration.

This model has been widely used to describe hydrogen, methane, or biogas production in batch experiments assuming that methane production is a function of bacterial growth (Lay et al. 1999; Hegde & Pullammanappallil 2007).

The performance of the model was evaluated using statistical parameters. The correlation coefficient ( $R^2$ ) and root mean square error (RMSE) were calculated using Equation

(2) (Kafle & Kim 2013):

$$\text{RMSE} = \left( \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \left( \frac{d_j}{y_j} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

where  $m$  is the number of data pairs,  $j$  is the  $j$ th values,  $y$  is the measured values and  $d$  is the deviations between measured and predicted values.

### Biodegradation kinetics

According to Chynoweth et al. (1993) and Nikolaeva et al. (2009), the anaerobic digestion of most substrates can be described using first-order reaction kinetics. The biogas production is proportional to the amount of COD consumed during the fermentation process. The substrate removal rate can be described as follows:

$$- \frac{dY_t}{dt} = kY_t \quad (3)$$

The integration of Equation (3) and after taking  $Y_t = L_u$  at  $t = 0$ , leads to:

$$Y_t = L_u \cdot e^{-kt} \quad (4)$$

where  $Y_t$  is an amount of organic matter at time  $t$ ,  $L_u$  is an initial amount of biodegradable organic matter, and  $k$  is the reaction rate constant.

Therefore, for the first-order reaction, a plot of  $\ln(Y_t)$  versus time gives a straight line with a slope  $-k$ .

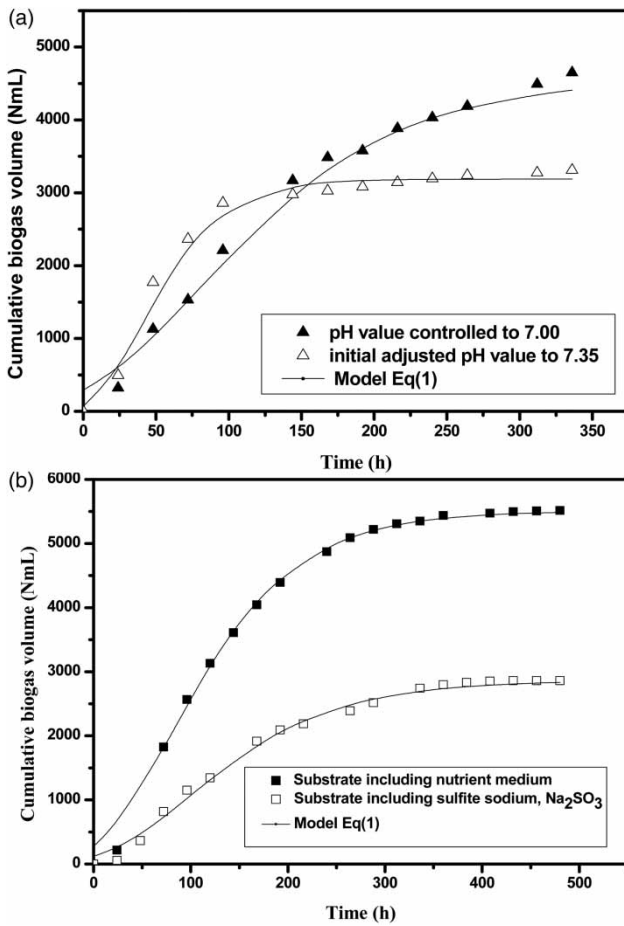
Table 1 | Substrate characteristics

Parameters	Values
pH	3.60 ± 0.01
Conductivity (µS cm <sup>-1</sup> )	682.0 ± 0.1
Oxidation reduction potential (mV)	226.00 ± 0.01
COD (g L <sup>-1</sup> )	550 ± 10
BOD <sub>5</sub> (g L <sup>-1</sup> )	175.0 ± 4.3
Total sugar (g L <sup>-1</sup> )	115.8 ± 0.1
Protein (g L <sup>-1</sup> )	0.185 ± 0.001
TS (g L <sup>-1</sup> )	110.92 ± 1.23
TSS (g L <sup>-1</sup> )	3.59 ± 0.03

## RESULTS AND DISCUSSION

### Experimental process optimization

To optimize the operating parameters, especially the pH value during the fermentation process in the batch reactor, the experiments were carried out under anaerobic conditions using high organic content peach-tea substrate at an initial pH value adjusted to 7.35 and at pH value 7.00 in controlled conditions. The cumulative biogas volume under mesophilic temperature ( $T = 38$  °C) is shown in Figure 2(a) for different pH values. It can be observed that the biogas production started immediately during the



**Figure 2** | Simulated cumulative biogas production from the high organic content of peach-tea substrate: (a) at different pH values, (b) effect of nutrient and sodium sulfite.

first hours of fermentation. The advantage of anaerobic digestion for liquid effluent is the short start-up time. Sung & Dague (1995) reported that, in an anaerobic batch reactor, the food to microorganism ratio was at the highest level immediately after the start of the operation. In such cases, the metabolic activity of the microorganisms increased, leading to a faster conversion of peach-tea juice into biogas. The digester operated at a pH value of 7.00 produced significant amounts of biogas (4,650.15 NmL after 336 h) while only about 3,310.35 NmL was produced in the case of the digester operated at initial pH value adjusted to 7.35. This means that maintaining a stable pH value inside the digester improves biogas production due mainly to the consumption of volatile fatty acids by methanogenesis in the anaerobic digester. According to Droste (1996), anaerobic systems require a pH value in the range of 6.50–7.50 to obtain good performances. It has to be mentioned that

the methanogenic consortium *Archaea* activity occurred in this optimal pH value.

As for the digester operated at initial pH value adjusted to 7.35, the acid formation rate exceeded the rate of the substrate conversion to biogas, resulting in an unbalanced overall process. Consequently, the pH value decreased from 7.35 to 4.38, leading to weak biogas production. This result is in agreement with that reported by Eckenfelder (2000). Budiyo et al. (2013) found that the biogas production rate at a pH value of 7.00 is faster than that obtained at a pH value of 6.00, and Espinoza-Escalante et al. (2009) stated that the biogas production rate from vinasse at a pH value of 6.50 was higher than that obtained for acidic pH values.

The effect of nutrient medium and sodium sulfite on biogas production is shown in Figure 2(b). It can be observed that fermentations carried out in the presence of nutrient medium or sodium sulfite have the same cumulative biogas profiles. The biogas production started up from the first hours of the fermentation process. The higher biogas production value was obtained when nutrient medium was added to the peach-tea substrate (i.e., 5,515.8 NmL after 480 h) while only 2,862.3 NmL were produced in the case of peach-substrate containing sodium sulfite Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> and cobalt sulfate (CoSO<sub>4</sub>). The latter was used as a catalyst. The existing native bacteria in high organic content peach-tea substrate acclimatized easily when nutrient medium was added. This was led to an improvement in the conversion of substrate into biogas. The sodium sulfite used to reduce the medium was supplemented in excess in the digester according to the following reaction:



The addition of sodium sulfite did not enhance the biogas production rate due to both low sugar consumption and slow bacterial growth compared to the experiments conducted with the presence of nutrient medium. This has been previously reported by Petrovska et al. (1999).

Three gaseous compounds were detected in the biogas medium: methane was the major gas representing a ratio of 56.52% v/v of the total gaseous compound, followed by carbon dioxide at 20.14% v/v and hydrogen sulfide at 23.34% v/v. It is worth mentioning that these ratios are in good agreement with those reported in the literature (Kim et al. 2006; El-Mashad & Zhang 2010; Yu et al. 2014). Furthermore, the ratio of methane is higher in the case of fermentations conducted under pH value controlled to

7.00 and under mesophilic temperature, reaching values of approximately 70%; which is in good agreement with the values reported in the literature. Indeed, the average methane content in the biogas produced from food waste is about 73% (Zhang et al. 2007). Llaneza Coalla et al. (2009) reported that the biogas produced from apple pulp provided a methane concentration between 77 and 80%, with an average concentration of H<sub>2</sub>S of about 400 ppm.

### Cumulative biogas production modeling

The experimental and simulated profiles of the cumulative biogas volume at different pH values and in the presence of nutrient and sodium sulfite are depicted in Figure 2. The simulated curves were estimated from a parameter fitting process using the experimental data and Equation (1), which represents the modified Gompertz model. A good agreement is observed between this model and the experimental data, giving a good fit with  $R^2 > 0.99$ , and the RMSE value fell within the range of 0.0017–0.1772 in all cases. The kinetic parameters of the modified Gompertz model are given in Table 2. It was found in the case of sodium sulfite that the  $P$ -value is at its lowest when compared to values obtained with other experiments while the  $P$ -value obtained with the nutrient medium is the highest. It is worth mentioning that the  $P$ -value represents the biogas production that can be potentially produced for a given process. This value was twice as high as that obtained with sodium sulfite.

This difference could be due to both low sugar consumption and slow bacterial growth, meaning that the sodium sulfite presence does not reasonably promote biogas production in comparison to fermentation carried out with suitable nutrients. Moreover, the  $R_{\max}$  (maximum biogas production rate) and  $\lambda$  (lag-phase time) values confirm this statement. Indeed, the estimated  $R_{\max}$  is 28 NmL/h for the fermentation conducted with nutrient medium while that of the fermentation conducted with the presence of Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> is only 12.5 NmL/h. Even the lag phase period was shorter in the case of fermentation with nutrient

medium. This means that when the digester is operated with a nutrient medium, it ensures good conditions for biomass growth and produces maximum biogas. The value of  $\lambda$  is at its lowest when the digester is working at pH value controlled to 7.00 with a faster growth of the biomass over a short lag time. This relatively enhanced the kinetics of the biogas production. However, the kinetic parameters obtained for the investigated substrates are lower than those obtained with vinasse (Syaichurrozi et al. 2013) and water hyacinth waste (Patil et al. 2012).

### pH control

The variation of pH values during biogas fermentation is given in Figure 3. It can be seen that the pH value was kept at the same level during the anaerobic fermentation in the case of a pH value controlled to 7.00 and when adding nutrient medium and sodium sulfite, i.e., between 7.01 and 7.50. In the case of a pH value adjusted to 7.35, it dropped from 7.35 to 4.38; the reactor medium was acidified due to the accumulation of volatile fatty acids, and resulted in the inhibition of the biomass growth. Consequently, the biogas production dropped. A similar observation was previously reported by Ortega et al. (2008). As a consequence, to ensure high biogas production, it is necessary to keep the pH value constant at 7.00.

### COD

COD is a good indicator of the degree of completeness of the degradation process (Ward et al. 2008). Figure 4(a) shows the comparison between the COD in the case of high organic content peach-tea substrate treated at a pH value initially adjusted to 7.35, and a pH value controlled to 7.00. Results show that the COD concentration decreased with time in both cases. In the case of pH value controlled to 7.00, a significant decrease in the organic compound concentration was observed; this concentration went down to 110.5 g/L after 336 h. At this time, bacteria were readily acclimated to the pH substrate medium, leading to a good

Table 2 | Modified Gompertz model: kinetic constants parameters

	Cumulative biogas volume (NmL)	P (NmL)	$R_{\max}$ (NmL h <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (h)	$R^2$	RMSE
pH value controlled to 7.00	4,650.15 ± 4.35	4,444.25 ± 4.35	21.74	1.107	0.9944	0.0998
Initial adjusted pH value to 7.35	3,310.35 ± 4.35	3,275.55 ± 4.35	40.23	8.778	0.9971	0.0017
Nutrient medium	5,515.80 ± 4.35	5,507.10 ± 4.35	28.09	6.061	0.9986	0.0954
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	2,862.30 ± 4.35	2,849.25 ± 4.35	12.51	11.674	0.9969	0.1772

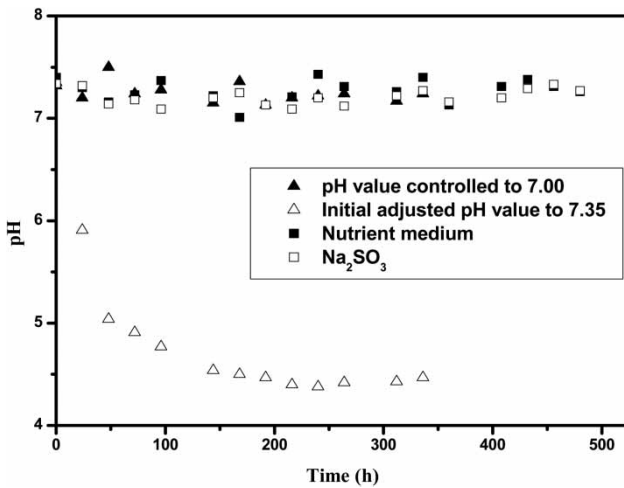


Figure 3 | pH value changes during anaerobic fermentation.

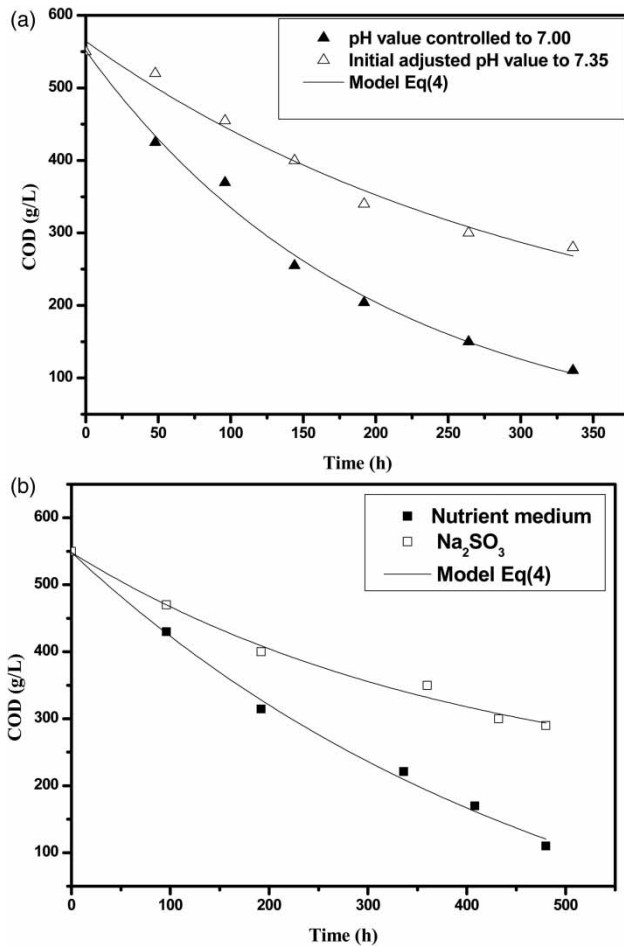


Figure 4 | Kinetic profiles for high organic content peach-substrate: (a) at different pH values, (b) effect of nutrient and sodium sulfite.

biomass growth and a better COD degradation in comparison to the digester operated at a pH value initially adjusted to 7.35.

Conversely, with an initially adjusted pH value, the COD reduction was much less pronounced, it was found that the value of COD concentration was less than 280 g/L after 336 h. Furthermore, the decrease in pH value induces bacterial acidogenesis, leading to the production of several chemical compounds such as acetate, carbon dioxide, and volatile fatty acids (VFA), which are among the important ones. Besides, a low pH value caused the inhibition of the activity of the methanogenic bacteria involved in the biogas production (Speece 1996). In this study, the COD depletion reached about 80%, while it was only about 49% in the case of the digester operated at a pH value initially adjusted to 7.35. These levels in COD depletion reflect a low biodegradability of peach-tea juice at a pH value initially adjusted to a value of 7.35. This might partly be explained by the properties of our substrate being characterized mainly by a high organic matter concentration. The obtained results are in agreement with those of previous studies. In fact, it is worth mentioning that, in the case of beet molasses vinasse, Lutoslawski *et al.* (2011) reported that COD substrate removal at controlled pH is more pronounced than COD removal at an initially adjusted pH value. Parawira *et al.* (2005) found that COD depletion could reach levels ranging from 80 to 97% in the case of solid potato waste. Zhang *et al.* (2005) found that a pH value of 7.00 provides an optimum working condition for anaerobic digestion of kitchen waste. According to these authors, about 82% of COD was solubilised at a pH value of 7.00, while Namsree *et al.* (2012) reported a COD depletion of only 60.41% in the case of pineapple pulp.

Figure 4(b) depicts the effect of nutrient medium and sodium sulfite on COD degradation of high organic content peach-substrate. As shown, there was a significant decrease in COD conversion into biogas in the presence of nutrient medium, until approaching an asymptotic value of about 110 g/L after 480 h. This value was lower than that reached when sodium sulfite was added. In this case, the asymptotic value was 290 g/L after 480 h. It was also the case with controlled and initially adjusted pH values. The addition of nutrient medium under a pH value controlled to 7.00 led to a better COD biodegradation compared to the case of sodium sulfite addition, which resulted in a higher biogas production (Syaichurrozi *et al.* 2013). Therefore, the difference in COD abatement can be attributed, in both cases, to microbial activity efficiently using the nutrient medium and the organic matter. The latter could break-down and be digested easily,

while the addition of sodium sulfite can, on the other hand, slow-down the conversion of organic matter into biogas. Yang *et al.* (2013) reported that the pretreatment of rice straw using sodium carbonate and sodium sulfite improved enzymatic hydrolysis.

The kinetics of COD abatement described by Equation (4) is given in Figure 4. The regression technique provides a good agreement between experimental data and the first-order kinetic model, giving a goodness of fit  $R^2 > 0.97$ . It is worth mentioning that the digestion of high organic content peach-tea substrate operated at pH value controlled to 7.00 exhibited better improved kinetics (Table 3) than that obtained in the case of different pH values and the addition of nutrient medium. The results clearly show a faster degradation of organic compounds.

### Total sugars and total biomass growth

Sugars are usually present in a large variety of commercial fruit juices (Fennema 2000), consisting mainly of fructose, glucose and sucrose (Roig & Thomas 2003). Analyses carried out on total sugars revealed that glucose is the major component, accounting for almost 60% of sugars (Kaparaju *et al.* 2010). Its presence may serve as a regular supply of energy to keep cells alive. Thus, it is important to evaluate the degree of sugar uptake by the cells.

Figure 5(a) shows the effect of pH on total sugars and biomass growth profiles as well as the kinetics of total sugar uptake. In the case of a pH value controlled to 7.00, it can be seen that total sugars decrease to 75.33 g/L after 168 h of digestion. This value is lower than that obtained in the case of a pH value initially adjusted to 7.35, i.e., 80.11 g/L. This decrease in total sugars matched well with the increase of biomass growth with a concentration of about  $3.4 \times 10^6$  cells/mL in the case of pH value controlled to 7.00 at a stationary phase. Nevertheless, this value was lower and attained  $2.1 \times 10^6$  cells/mL in the case of initially adjusted pH value at the deceleration phase, due to a low pH value. This inhibited the activity of micro-organisms

Table 3 | Kinetic constants using Equation (4)

	$k$ ( $h^{-1}$ )	$R^2$	RMSE
pH value controlled to 7.00	$0.00486 \pm 0.00018$	0.9931	0.0076
Initial adjusted pH value to 7.35	$0.00220 \pm 0.00016$	0.9745	0.0269
Nutrient medium	$0.00317 \pm 0.00023$	0.9794	0.0235
$Na_2SO_3$	$0.00134 \pm 0.00008$	0.9852	0.0541

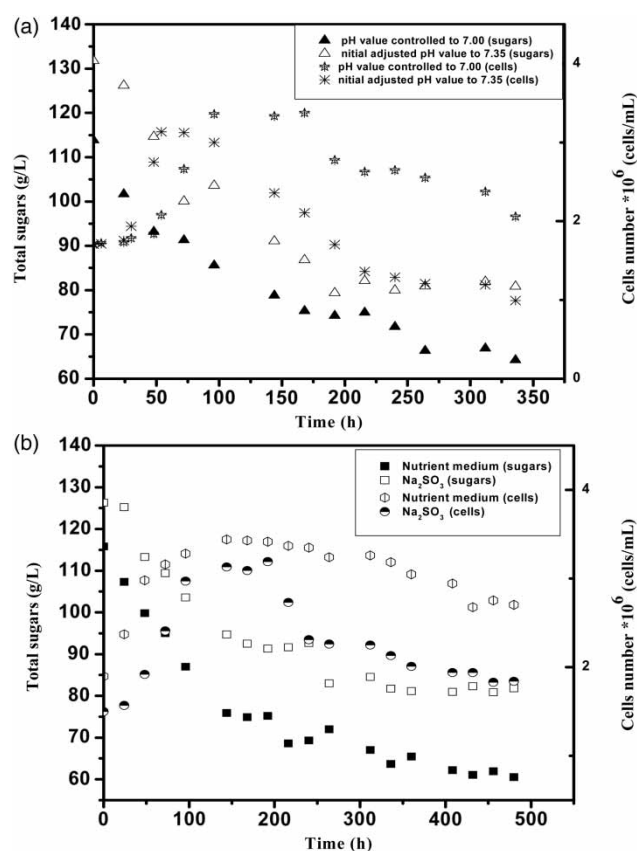


Figure 5 | Kinetic profiles of total sugar and total biomass growth: (a) at different pH values, (b) effect of nutrient medium and sodium sulfite.

involved in biogas production somewhat, especially in the case of methanogenic bacteria (Speece 1996). Besides, the maximum growth rate achieved was about  $0.0088 h^{-1}$  and  $0.0084 h^{-1}$  at pH value controlled to 7.00 and a pH value initially adjusted to 7.35, respectively. This means that sugars were used by the cells as a source of nutrition and energy. After 264 h, the sugar concentration in the case of a pH value controlled to 7.00 during fermentation was almost-constant, with 66 g/L, implying that the breakdown components were the limiting step of the high organic content peach and tea juice fermentation by microorganisms. It can also be noticed that this duration was more than that obtained in the case of a pH value initially adjusted to 7.35, i.e., 192 h. These results agreed well with those reported by Jin *et al.* (2014).

The effect of nutrient medium and sodium sulfite on total sugar consumption is depicted in Figure 5(b). The total sugars seemed to be used at different rates. This sugar depletion was faster in the case of the presence of nutrient medium compared to the addition of sodium sulfite. In fact, the total sugars consumed during the fermentation

were 60.54 g/L after 480 h in the presence of nutrient medium and only 77.1 g/L with the addition of sodium sulfite. This favored biomass growth and a better organic matter conversion compared to the case of fermentation conducted with the addition of sodium sulfite. The addition of nutrient medium improved both the consumption of sugars and the biomass growth, and as a result, a better cumulative biogas volume was obtained.

## TSS

Further investigations were carried out on the pH nutrient medium containing sodium sulfite and its effects on TSS. As shown in Figure 6, TSS roughly decreased, reaching the lowest value of 1.40 g/L after 336 h in the case of pH value controlled to 7.00 with the addition of nutrient

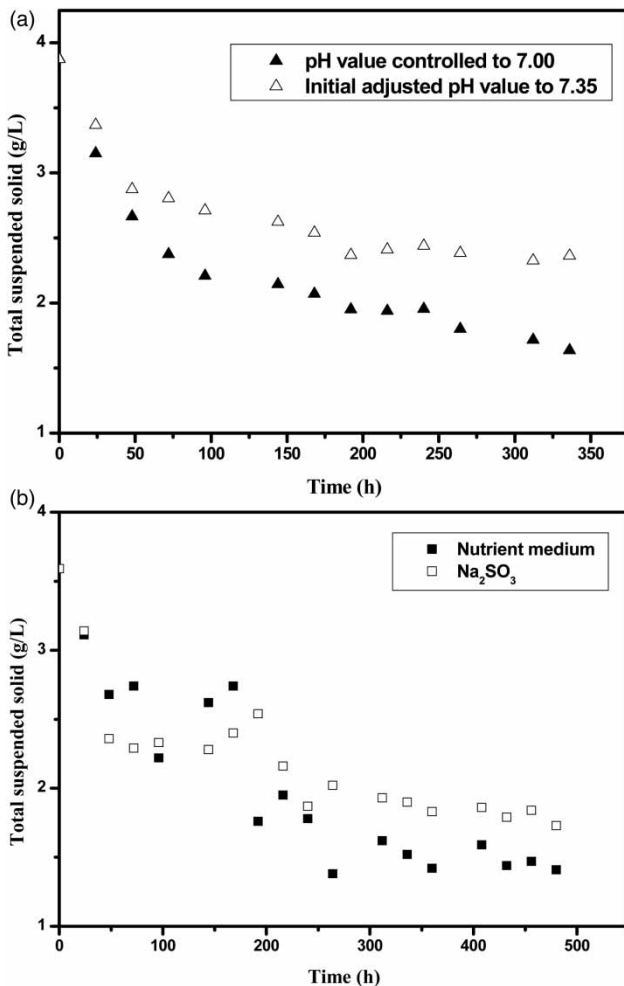
medium. The TSS value reached 2.36 g/L in the case of pH value initially adjusted to 7.35 (Figure 6(a)). This result is in agreement with that reported in the literature (Álvarez *et al.* 2006). Between 192 and 336 h of digestion, the TSS remained almost constant during the peach-tea anaerobic digestion with a pH value of 7.00 and nutrient medium containing sodium sulfite at the same pH value (Figure 6(b)). This means that undissolved organic components were more persistent and remained in the digester during the fermentation process.

The observed TSS reduction was in the vicinity of 60% of the initial TSS concentration after 336 h, which was slightly higher than that reported by Forster-Carneiro *et al.* (2008). The addition of nutrient medium, under the condition of pH value controlled to 7.00, improved both the solubilization and the reduction of solids during the digestion process.

## Biogas calorific value

The calorific value is a measure of the heat produced during combustion. For biogases, this value comprised between 19 and 25 MJ/m<sup>3</sup>, depending on the methane percentage in the biogas mix (Forster-Carneiro *et al.* 2008).

The energy equivalent of 1 m<sup>3</sup> of biogas with 60% methane is equal to 4,713 kcal/m<sup>3</sup> or 19.7 MJ/m<sup>3</sup> (Deublein & Steinhauser 2001). The methane content of the produced biogas from the investigated substrates was found to be in the vicinity of 60% and its calorific value was estimated to be 19.16 MJ/m<sup>3</sup>. Figure 7 compares the calorific value of the different fuel gases. It can be seen that the natural gas provides a slightly higher calorific value compared to that of methane and biogas. The calorific value of biogas represents half the value of the natural gas. Therefore, biogas produced from the studied substrates should be purified before being fed into the natural gas network in order to enhance its calorific value. For that purpose, the obtained biogas could be easily mixed into the natural gas network if the quality of the transported mixed gas is critical for pricing.



**Figure 6** | Total suspended solids: (a) at different pH values, (b) effect of nutrient medium and sodium sulfite.

## CONCLUSION

This study was carried out to evaluate the performance of an anaerobic batch digester using high organic content industrial peach-tea substrate juice. The effects of a pH value controlled to 7.00 and a pH value initially adjusted to 7.35, nutrient medium and sulfite sodium on biogas

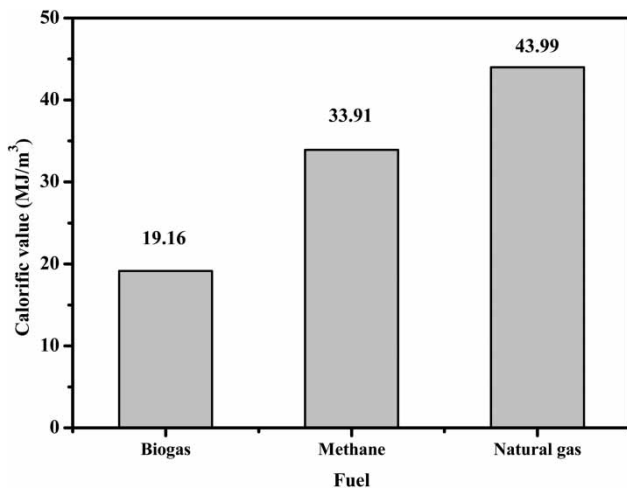


Figure 7 | Calorific values of different fuel gases.

production were investigated. The highest cumulative biogas volume of 5,515.8 NmL was reached after 480 h in the case of the addition of nutrient medium, while it was lower (about 2,862.3 NmL) in the case of peach-substrate containing sodium sulfite. This latter did not enhance biogas production.

The COD removal reached about 47%, 49% and 80%, respectively, in the case of sodium sulfite, a pH value initially adjusted to 7.35, and in the case of both a pH value controlled to 7.00 and nutrient medium. The addition of nutrient medium under the condition of pH value controlled to 7.00 led to a better COD abatement.

The modified Gompertz model well described the experimental values of biogas production and provided kinetic parameters,  $P$ ,  $R_{\max}$ ,  $\lambda$ . The highest value of  $P$  (5,507.1 NmL/h) was obtained in the case of the addition of nutrient medium, indicating that the digester using a nutrient medium ensured good conditions for biomass growth and maximum biogas production.

## ACKNOWLEDGEMENT

The authors gratefully acknowledge the financial support from the Algerian Ministry of Scientific Research.

## REFERENCES

Álvarez, J. A., Ruiz, I., Gómez, M., Presas, J. & Soto, M. 2006 Start-up alternatives and performance of an UASB pilot plant

treating diluted municipal wastewater at low temperature. *Bioresource Technology* **97** (14), 1640–1649.

American Public Health Association 1995 *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, Washington, DC, USA.

Angelidaki, I., Ellegaard, L. & Ahring, B. K. 1993 A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: focusing on ammonia inhibition. *Biotechnology and Bioenergy* **42** (2), 159–166.

Bouallagui, H., Ben Cheikh, R., Marouani, L. & Hamdi, M. 2003 Mesophilic biogas production from fruit and vegetable waste in a tubular digester. *Bioresource Technology* **86** (1), 85–89.

Budiyono, B., Syaichurrozi, I. & Sumardiono, S. 2013 Biogas production from bioethanol waste: the effect of pH and urea addition to biogas production rate. *Waste Technology* **1** (1), 1–5.

Calzada, J. F., de Leon, O. R., Arriola, M. C., Micheo, F., Rolz, C., de Leon, R. & Menchfi, J. F. 1981 Biogas from coffee pulp. *Biotechnology Letters* **3** (12), 13–16.

Calzada, J. F., de Porres, E., Yurrita, A., de Arriola, M. C., de Micheo, F., Rolz, C. & Menchfi, J. F. 1984 Biogas production from coffee pulp juice: one- and two-phase systems. *Agricultural Wastes* **9**, 217–230.

Chynoweth, D., Turick, C., Owens, J., Jerger, D. & Peck, M. 1993 Biochemical methane potential of biomass and waste feedstocks. *Biomass and Bioenergy* **5** (1), 95–111.

Doublein, D. & Steinhauser, A. 2011 *Biogas from Waste and Renewable Resources*. 2nd revised edition, John Wiley & Sons, Weinheim, Germany.

Droste, R. L. 1996 *Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment*. John Wiley & Sons, New Jersey, USA, Chapter 24, Nitrogen.

Dubois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A. & Smith, F. 1956 Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry* **28** (3), 350–356.

Eckenfelder, J. W. W. 2000 *Industrial Water-Pollution Control*. McGraw-Hill Higher Education, Burr Ridge, IL, USA.

El-Mashad, H. M. & Zhang, R. 2010 Biogas production from co-digestion of dairy manure and food waste. *Bioresource Technology* **101** (11), 4021–4028.

Espinoza-Escalante, F. M., Pelayo-Ortíz, C., Navarro-Corona, J., González-García, Y., Bories, A. & Gutiérrez-Pulido, H. 2009 Anaerobic digestion of the vinasses from the fermentation of *Agave tequilana* Weber to tequila: the effect of pH, temperature and hydraulic retention time on the production of hydrogen and methane. *Biomass and Bioenergy* **33** (1), 14–20.

Fang, C., Boe, K. & Angelidaki, I. 2011 Biogas production from potato-juice, a by-product from potato-starch processing, in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) and expanded granular sludge bed (EGSB) reactors. *Bioresource Technology* **102** (10), 5734–5741.

Fennema, O. R. 2000 *Química de los alimentos (Food Chemistry)*. 2nd edn, Acirbia, Zaragoza, Spain.

Forster-Carneiro, T., Pérez, M. & Romero, L. 2008 Thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic fraction of municipal solid waste. *Bioresource Technology* **99** (15), 6763–6770.

- Gomec, C. Y. 2010 High-rate anaerobic treatment of domestic wastewater at ambient operating temperatures: a review on benefits and drawbacks. *Journal of Environmental Science and Health Part A* **45** (10), 1164–1189.
- Hegde, G. & Pullammanappallil, P. 2007 Comparison of thermophilic and mesophilic one-stage, batch high-solids anaerobic digestion. *Environmental Technology* **28** (4), 361–369.
- Jin, W., Xu, X., Gao, Y., Yang, F. & Wang, G. 2014 Anaerobic fermentation of biogas liquid pretreated maize straw by rumen microorganisms in vitro. *Bioresource Technology* **153**, 8–14.
- Kafle, G. K. & Kim, S. H. 2013 Anaerobic treatment of apple waste with swine manure for biogas production: batch and continuous operation. *Applied Energy* **103**, 61–72.
- Kaparaju, P. L. N. & Rintala, J. A. 2006 Thermophilic anaerobic digestion of industrial orange waste. *Environmental Technology* **27** (6), 623–633.
- Kaparaju, P., Serrano, M. & Angelidaki, I. 2010 Optimization of biogas production from wheat straw stillage in UASB reactor. *Applied Energy* **87** (12), 3779–3783.
- Kim, J. K., Oh, B. R., Chun, Y. N. & Kim, S. W. 2006 Effects of temperature and hydraulic retention time on anaerobic digestion of food waste. *Journal of Bioscience and Bioengineering* **102** (4), 328–332.
- Lay, J. J., Lee, Y. J. & Noike, T. 1999 Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste. *Water Research* **33** (11), 2579–2586.
- Llaneza Coalla, H., Blanco Fernández, J. M., Moris Morán, M. A. & López Bobo, M. R. 2009 Biogas generation apple pulp. *Bioresource Technology* **100** (17), 3843–3847.
- Liu, G., Zhang, R., El-Mashad, H. M. & Dong, R. 2009 Effect of feed to inoculum ratios on biogas yields of food and green wastes. *Bioresource Technology* **100** (21), 5103–5108.
- Lowry, O. H., Rosebrough, N. J., Farr, A. L. & Randall, R. J. 1951 Protein measurements with the folin phenol reagent. *Journal of Biological Chemistry* **193** (1), 265–275.
- Lutoslawski, K., Ryznar-Luty, A., Cibis, E., Krzywonos, M. & Miskiewicz, T. 2011 Biodegradation of beet molasses vinasse by a mixed culture of microorganisms: effect of aeration conditions and pH control. *Journal of Environmental Sciences* **23** (11), 1823–1830.
- Namsree, P., Suvajittanont, W., Puttanlek, C., Uttapap, D. & Rungsardthong, V. 2012 Anaerobic digestion of pineapple pulp and peel in a plug-flow reactor. *Journal of Environmental Management* **110**, 40–47.
- Nikolaeva, S., Sánchez, E., Borja, R., Raposo, F., Colmenarejo, M. F., Montalvo, S. & Jiménez-Rodríguez, A. M. 2009 Kinetics of anaerobic degradation of screened dairy manure by up flow fixed bed digesters: effect of natural zeolite addition. *Journal of Environmental Science and Health Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* **44** (2), 146–154.
- Noronha, M., Britz, T., Mavrov, V., Janke, H. & Chmiel, H. 2002 Treatment of spent process water from a fruit juice company for purposes of reuse: hybrid process concept and on-site test operation of a pilot plant. *Desalination* **143** (2), 183–196.
- O'Reilly, C. & Colleran, E. 2005 Microbial sulphate reduction during anaerobic digestion: EGSB process performance and potential for nitrite suppression of SRB activity. *Water Science and Technology* **52** (1–2), 371–376.
- Ortega, L., Barrington, S. & Guiot, S. R. 2008 Thermophilic adaptation of a mesophilic anaerobic sludge for food waste treatment. *Journal of Environmental Management* **88** (3), 517–525.
- Ozbas, E. E., Tufekci, N., Yilmaz, G. & Ovez, S. 2006 Aerobic and anaerobic treatment of fruit juice industry effluents. *Journal of Scientific and Industrial Research* **65**, 830–837.
- Parawira, W., Murto, M., Read, J. & Mattiasson, B. 2005 Profile of hydrolases and biogas production during two-stage mesophilic anaerobic digestion of solid potato waste. *Process Biochemistry* **40** (9), 2945–2952.
- Patil, J. H., Raj, M. A., Muralidhara, P. L., Desai, S. M. & Raju, G. K. M. 2012 Kinetics of anaerobic digestion of water hyacinth using poultry litter as inoculum. *International Journal of Environmental Science and Development* **3** (2), 94–98.
- Petrovska, B., Winkelhausen, E. & Kuzmanova, S. 1999 Glycerol production by yeasts under osmotic and sulfite stress. *Canadian Journal of Microbiology* **45**, 695–699.
- Puñal, A., Brauchi, S., Reyes, J. G. & Chamy, R. 2003 Dynamics of extracellular polymeric substances in UASB and EGSB reactors treating medium and low concentrated wastewaters. *Water Science and Technology* **48** (6), 41–49.
- Roig, B. & Thomas, O. 2003 Rapid estimation of global sugars by UV photodegradation and UV spectrophotometry. *Analytica Chimica Acta* **477** (2), 325–329.
- Sevilla-Espinosa, S., Solórzano-Campo, M. & Bello-Mendoza, R. 2010 Performance of staged and non-staged up-flow anaerobic sludge bed (USSB and UASB) reactors treating low strength complex wastewater. *Biodegradation* **21** (5), 737–751.
- Sitorus, B., Sukandar, S. & Panjaitan, S. D. 2013 Biogas recovery from anaerobic digestion process of mixed fruit-vegetable wastes. *Energy Procedia* **32**, 176–182.
- Speece, R. E. 1996 *Anaerobic Technol for Industrial Wastewaters*. Archae Press, USA.
- Sung, S. & Dague, R. R. 1995 Laboratory studies on the anaerobic sequencing batch reactor. *Water Environment Research* **67** (3), 294–301.
- Syaichurrozi, I., Budiyono, B. & Sumardiono, S. 2013 Predicting kinetic model of biogas production and biodegradability organic materials: biogas production from vinasse at variation of COD/N ratio. *Bioresource Technology* **149**, 390–397.
- Ward, A. J., Hobbs, P. J., Holliman, P. J. & Jones, D. L. 2008 Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresource Technology* **99** (17), 7928–7940.
- Wolf, V. & Nordmann, W. 1977 A field method for COD analysis in wastewater. English Translation from: Eine Feld method für die Messung des CSB von Abwasser, Korespondenz. *Abwasser* **24**, 277–279.
- Yang, L., Cao, J., Mao, J. & Jin, Y. 2013 Sodium carbonate-sodium sulfite pretreatment for improving the enzymatic hydrolysis of rice straw. *Industrial Crops and Products* **43**, 711–717.
- Yu, D., Kurola, J., Lähde, K., Kymäläinen, M., Sinkkonen, A. & Romantschuk, M. 2014 Biogas production and methanogenic

- archaeal community in mesophilic and thermophilic anaerobic co-digestion processes. *Journal of Environmental Management* **143**, 54–60.
- Zhang, B., Zhang, L., Zhang, S., Shi, H. & Cai, W. 2005 The influence of pH on hydrolysis and acidogenesis of kitchen wastes in two-phase anaerobic digestion. *Environmental Technology* **26** (3), 329–340.
- Zhang, R., El-Mashad, H. M., Hartman, K., Wang, F., Liu, G. & Choate, C. 2007 Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion. *Bioresource Technology* **98** (4), 929–935.

First received 23 December 2014; accepted in revised form 14 April 2015. Available online 27 April 2015