

# Étude expérimentale et modélisation de l'inhibition de la dégradation du propionate par les acides gras volatils en digestion anaérobie par voie sèche

Julien BOLLON<sup>1</sup>, Hassen BENBELKACEM<sup>1</sup>, Rémy BAYARD<sup>1</sup>, Rémy GOURDON<sup>1</sup>, Pierre BUFFIERE<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Université de Lyon, INSA-Lyon, LGCIE-DEEP, 20 Av. Albert Einstein, F-69621 VILLEURBANNE cedex, FRANCE

\*Correspondant : pierre.buffiere@insa-lyon.fr, +33 (0)4 72 43 84 78

## RÉSUMÉ

Des essais expérimentaux en mode batch ont été réalisés afin de déterminer la cinétique d'élimination du propionate en digestion anaérobie par voie sèche. La vitesse de dégradation du propionate a été trouvée inférieure lorsque les concentrations en propionate ou en acétate sont élevées. Le modèle de Haldane pour la cinétique de dégradation du propionate, ainsi qu'un modèle d'inhibition non-compétitive par l'acétate ont permis de rendre compte des phénomènes observés. La constante d'inhibition par le substrat a été trouvée égale à 2800 mg<sub>DCO</sub> par kg de milieu de digestion pour le propionate. La constante d'inhibition par le produit (acétate) a été trouvée égale à 4800 mg<sub>DCO</sub> par kg de milieu. Ces résultats ont été implémentés dans un modèle cinétique issu du modèle ADMI, ce qui a permis de décrire de façon satisfaisante les résultats expérimentaux.

**MOTS-CLÉS :** Digestion anaérobie, inhibition par le substrat, inhibition par le produit, cinétique biologique, digestion par voie sèche, modélisation.

## ABSTRACT

### Modelling and experiments of propionate uptake inhibition by volatile fatty acids in high-solids anaerobic digestion

Batch experimental assays were performed in order to assess the kinetics of propionate and acetate uptake in dry (high-solids) anaerobic digesters. The profile of propionate uptake was lower at high propionate and acetate amounts. Haldane's inhibition model for substrate inhibition and a non-competitive product inhibition by acetate were found to rule the observed phenomena. The inhibition constant for substrate inhibition was 2800 mg<sub>DCO</sub> of propionate per kg of digesting medium, while the inhibition constant for product inhibition was 4800 mg<sub>DCO</sub> of acetate per kg. These parameters were implemented in a kinetic model derived from ADMI and adapted to anaerobic dry digestion processes. The model was able to fit satisfactorily the experimental results.

**KEYWORDS:** Anaerobic processes, Substrate inhibition, Product inhibition, Biokinetics, Dry digestion, Modelling

# Étude expérimentale et modélisation de l'inhibition de la dégradation du propionate par les acides gras volatils en digestion anaérobie par voie sèche

Julien BOLLON, Hassen BENBELKACEM, Rémy BAYARD, Rémy GOURDON, Pierre BUFFIERE

## I. Introduction

La digestion anaérobie par voie sèche (ou semi-solide) est de plus en plus utilisée à l'échelle industrielle depuis plusieurs années en raison de ses avantages compétitifs par rapport à la voie humide. En 2010, les procédés par voie sèche représentaient 60% des installations de traitement de déchets municipaux en Europe, soit près de 6 Mt/an (De Baere et al., 2010). Les procédés par voie sèche sont caractérisés par un taux de matière sèche supérieur à 15% en masse (de Baere, 2000). Il a été montré, au cours des années 1990, que la production de biogaz ainsi que les rendements volumétriques en méthane dans ces systèmes étaient supérieurs ou égaux lorsque les déchets étaient digérés en l'état ou avec un faible ajout d'eau, par comparaison aux procédés par voie humides, dans lesquels une quantité importante d'eau est rajoutée (Oleszkiewicz and Poggi-Valardo, 1997). Cependant, de tels taux de solides engendrent des contraintes techniques plus sévères en terme de manutention, de prétraitement ou de mélange par rapport aux procédés en voie humide. De plus, la consistance pâteuse de ces milieux induit des différences notables (par rapport aux procédés en voie humide) en termes de propriétés rhéologiques, d'équilibres chimiques et de transfert de matière (Bollon et al., 2013 ; Garcia-Bernet et al., 2011). De plus, ces systèmes peuvent être opérés à des charges élevées, (de 7 à 10 kgMV/m<sup>3</sup>/j, Fruteau de Laclos et al., 1997) avec de fort taux de solide en entrée (30% de MS ou plus). Par conséquent, les concentrations observées dans ces réacteurs sont bien plus élevées que dans les procédés par voie humide, et l'accumulation d'intermédiaires réactionnels tels que les AGV (Acides Gras Volatils) est parfois élevée (au-delà de 5000 mg-DCO/kg de milieu, Guendouz et al., 2008). Enfin, l'augmentation du taux de solide semble réduire l'activité méthanogène spécifique du milieu (Le Hyaric et al., 2011 et 2012). C'est la raison pour laquelle les modèles cinétiques de la digestion doivent être révisés afin de prendre en compte les spécificités de la digestion par voie sèche. Dans nos essais réalisés en mode mésophile (35°C) portant sur la digestion anaérobie d'ordures ménagères (OM), le propionate et l'acétate sont les deux principaux acides formés lors de la dégradation (le butyrate est toujours très minoritaire) ; de plus, l'accumulation de propionate est un indicateur typique de dysfonctionnement

du réacteur. C'est la raison pour laquelle ce travail s'intéresse à différents aspects de la dégradation du propionate.

L'oxydation des AGV à nombre de carbone élevé vers l'acétate (acétogenèse) est réalisée par des bactéries syntrophes (associées à des espèces hydrogénotrophes) selon la réaction :



Cette oxydation est défavorable d'un point de vue thermodynamique dans les conditions standards ( $\Delta G^\circ > 0$ ), c'est pourquoi les produits de dégradation doivent être maintenus à un niveau très bas d'activité (faible pression partielle d'hydrogène, faible concentration en acétate, Thauer et al., 1977).

Pour ce qui concerne la cinétique de dégradation du propionate, les inhibiteurs connus sont l'azote ammoniacal, l'hydrogène, l'acétate et le propionate, dans une moindre mesure (Gourdon and Vermande, 1987). Dans cette étude, nous n'avons à aucun moment détecté d'hydrogène et l'hypothèse d'une inhibition par l'hydrogène n'a donc pas été retenue. L'inhibition par l'azote ammoniacal est souvent mentionnée et bien décrite (Kayhanian, 1999; Poggi-Valardo et al., 1997a). Cette inhibition touche toutes les étapes de la chaîne trophique et est généralement attribuée à l'ammoniac libre (NH<sub>3</sub>). La concentration en est plus élevée en régime thermophile et aux pH élevés ; en régime mésophile, les concentrations inhibitrices observées sont de l'ordre de 1500 – 2000 mg d'azote ammoniacal par kg de milieu. Cependant, certains auteurs considèrent que l'inhibition par l'ammoniac n'est pas un problème lors de la digestion anaérobie d'OM dans la mesure où le rapport C/N de ces déchets est élevé (El Hadj et al., 2009).

La cinétique d'élimination du propionate est souvent décrite comme étant inhibée par l'acide acétique. Fukusaki et al. (1990a and 1990b) ont trouvé que la meilleure description était celle d'un modèle non-compétitif. Le même genre de fonction d'inhibition a également été utilisé par d'autres auteurs (Siegrist et al., 1993; Huilinin et al., 2008).

L'inhibition par le substrat est également mentionnée comme étant bien représentée par un modèle de Haldane. Cette représentation a été utilisée avec succès par quelques auteurs (Vavilin and Lokshina, 1996; Poggi-Varaldo *et al.*, 1997b). Un point important pour tous ces modèles est que l'inhibition est attribuée à la forme non-dissociée de l'acide. Pour une certaine concentration totale d'acide, ces formes prédominent lorsque le pH diminue. Dans le cas de la digestion par voie sèche, le pH est plutôt élevé ( $>7,5$ ), et les teneurs en acides sont très élevées par comparaison avec les systèmes classiques en voie humide.

L'objet de ce travail est donc d'obtenir les cinétiques d'inhibition spécifiques pour l'élimination du propionate afin d'adapter un modèle d'inhibition pour la digestion en voie sèche. La structure de ce modèle est présentée dans un autre article (Bollon *et al.*, 2011). Il s'agit d'une structuration simplifiée du modèle ADMI « Anaerobic Digestion Model N°1 » (Batstone *et al.*, 2002). L'amélioration du modèle proposée ici concerne l'introduction des effets spécifiques des concentrations en acétate et en propionate sur la cinétique d'élimination du propionate. Nous présentons ici les essais expérimentaux, ainsi que la procédure de calibration et de validation du modèle d'inhibition.

## 2. Matériels et méthodes

### 2.1 Dispositif expérimental

Les essais ont été réalisés dans 3 réacteur opérés en mode discontinue (batch); Chaque réacteur était composé d'un tube cylindrique en PVC (5L, 0.16 m de diamètre) avec un volume utile de 4L (Figure 1). Des vannes de prélèvement ont été installées en zone basse de chaque réacteur pour l'extraction du digestat (prélèvements pour analyse). Les réacteurs ont été placés dans une enceinte thermostatée à  $35^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ . Pour chaque essai, des concentrations initiales de propionate égales à 10 000 mgDCO par kg de milieu ont été introduites, ainsi que 0, 1000 et 5000 mgDCO.kg<sup>-1</sup> d'acétate (dans les réacteurs R1, R2 et R3, respectivement). L'inoculum de départ est un digestat issu de l'installation de méthanisation de Varenne-Jarcy (France) qui traite des ordures ménagères résiduelles (OMR). Le taux de matière sèche est de 16,6% en masse, dont 49,6% de matières volatiles (MV). Les réacteurs sont échantillonnés manuellement 2 fois par jour pendant les 5 premiers jours de l'essai, puis tous les jours jusqu'à épuisement des AGV. Le pH est mesuré manuellement après chaque prélèvement.

Les échantillons sont centrifugés (22 minutes à 4000 g) puis filtrés à 0,45  $\mu\text{m}$  pour l'analyse. Les AGV sont mesurés par chromatographie en phase gazeuse (Shimadzu GC-2014, détecteur à ionisation de flamme, colonne Agilent HP-FFAP de 30 m de longueur, 0,25 mm de diamètre et 0.25  $\mu\text{m}$  de film).



Figure 1. Photographie d'un réacteur.

### 2.2 Modèle cinétique : modifications du modèle ADMI

La structure du modèle utilisé est celle de l'ADMI (Batstone *et al.*, 2002) avec les modifications suivantes :

- Les étapes de désintégration, hydrolyse, acidogénèse ont été rassemblées en une seule étape appelée DHA et représentée par une cinétique d'ordre 1 (cette modification n'a pas d'effet dans le cas présent car nous ne considérons que la cinétique de dégradation du propionate et de l'acétate) ;
- La concentration en biomasse des différents groupes trophiques  $X_i$  est considérée constante (pas de croissance / pas de décès). Cette hypothèse est supportée par la très forte concentration en biomasse dans les systèmes par voie sèche travaillant en continu. Dans notre cas, le modèle a été testé en batch sur des ratios substrat / biomasse élevés ( $S/X = 8$  g de DCO par gramme de MV), donc dans lesquels une faible croissance est attendue par rapport à la quantité initiale de biomasse.
- Le nombre de variables d'états a été réduit à 6 (24 dans le modèle ADMI) : la matière particulaire ( $X_{sd}$ ), la teneur en propionate ( $S_{pro}$ ), la teneur en acétate ( $S_{ac}$ ), la concentration en hydrogène ( $S_{H_2}$ ), méthane ( $S_{CH_4}$ ) et carbone inorganique ( $S_C$ ).
- Les vitesses spécifiques d'élimination de chaque composé ( $k_{m,i}$ ) ont été regroupées avec les concentrations de chaque groupe trophique  $X_i$  correspondant en un seul paramètre  $k_m X_i$ . Ce paramètre appelé « vitesse maximale d'élimination du substrat  $i$  » représente l'activité maximale des micro-organismes qui dégradent le composé  $i$ .

- Comme précédemment évoqué, les concentrations sont exprimées en unités massique de milieu (et non volumique) en raison des difficultés de mesure de volume dues au foisonnement et à la présence de biogaz ; les quantités de matière sont toutes exprimées en DCO, ce qui explique que les concentrations sont exprimées en  $\text{mg}_{\text{DCO}}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

### 2.3. Inhibitions

Les fonctions d'inhibition ont été implantées comme dans le modèle ADMI pour le pH (Bollon *et al.*, 2011). Les fonctions spécifiques pour l'inhibition de la dégradation du propionate qui font l'objet de notre travail sont expliquées dans ce qui suit.

**Inhibition par le substrat** : l'inhibition de la dégradation du propionate par le substrat (propionate) suit le modèle de Haldane (Fukuzaki *et al.*, 1990b) :

$$\rho_{pro} = k_m X_{pro} \frac{S_{pro}}{S_{pro} + K_{s_{pro}} + S_{pro}^2 / I} \quad (1)$$

Dans lequel  $K_{I_{pro}}$  est la constante d'inhibition en  $\text{mg}_{\text{DCO}}\cdot\text{kg}^{-1}$ , paramètre qui sera calé à partir des essais expérimentaux.

**Inhibition par le produit** : l'oxydation du propionate peut être inhibée pour des raisons thermodynamiques. En effet, le propionate ou le butyrate ne peuvent être dégradés que lorsque la teneur en acétate et en hydrogène deviennent suffisamment basses (Ahring and Westermann, 1987 and 1988; Boone and Bryant, 1980; Boone and Xun, 1987). L'expression de l'inhibition par le produit est une fonction  $I_{pro_{ac}}$  représentant une inhibition non-compétitive :

$$I_{pro_{ac}} = \frac{I}{I + S_a K_{I_{pro_{ac}}}} \quad (2)$$

Dans laquelle  $S_{ac}$  est le composé inhibiteur (ici l'acétate) et  $K_{I_{pro_{ac}}}$  est la constante d'inhibition. Ce paramètre est défini comme la concentration pour laquelle la vitesse de dégradation du propionate atteint la moitié de sa valeur maximale ; elle est également calée à partir des essais expérimentaux.

La vitesse de dégradation du propionate ( $\rho_{pro}$  en  $\text{mg}_{\text{DCO}}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$ ), avec ou sans inhibition est donnée par les équations 3 et 4 respectivement :

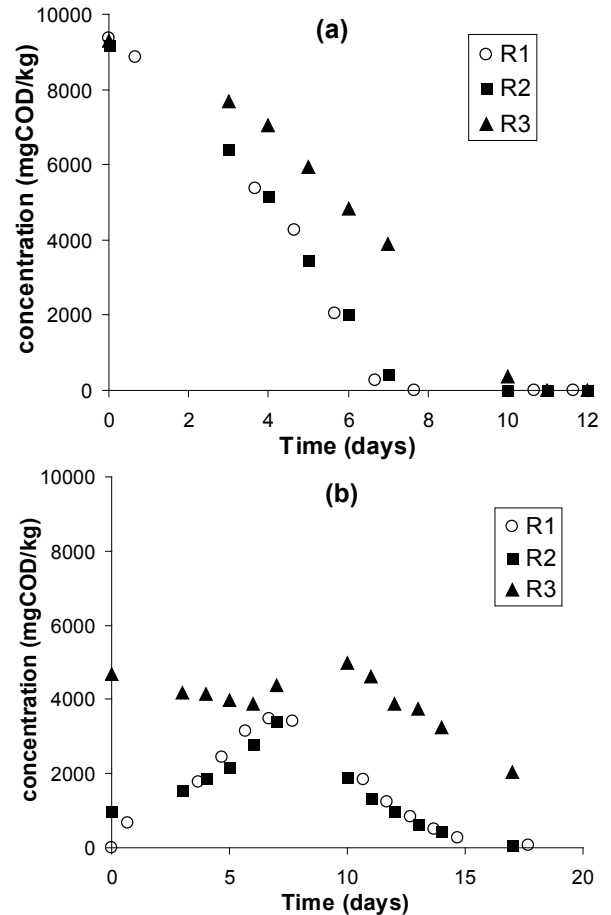
$$\tilde{n}_{pro} = \frac{k_m X_{pro} S_{pro}}{K_{S_{pro}} + S_{pro}} \quad (3)$$

$$\tilde{n}_{pro} = \frac{k_m X_{pro} S_{pro}}{K_{S_{pro}} + S_{pro} + \frac{S_{pro}^2}{K_{I_{pro}}}} \times \left( \frac{I}{I + \frac{S_a}{K_{I_{pro_{ac}}}}} \right) \quad (4)$$

Dans lesquelles  $k_m X_{pro}$  est la vitesse maximale de consommation du propionate en  $\text{mg}_{\text{DCO}}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$  et  $K_{s_{pro}}$  est la constante de demi-saturation du propionate en  $\text{mg}_{\text{DCO}}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

## 3. Résultats et discussion

### 3.1 Résultats expérimentaux



**Figure 2. Evolution du propionate (a) et de l'acétate (b) dans les trois réacteurs (concentrations initiales en acétate de 0, 1000 and 5000  $\text{mg}_{\text{DCO}}\cdot\text{kg}^{-1}$  dans R1, R2 et R3 respectivement).**

Les résultats expérimentaux sont montrés sur la Figure 1. Pour R1 et R2 (concentration initiale en acétate de 0 et 1000  $\text{mg}_{\text{DCO}}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), l'allure de la dégradation du propionate est similaire. Cependant, les profils de teneur en acétate sont différents. Lors de ces essais, il semble que la vitesse de dégradation de l'acétate soit inférieure à celle du propionate. Par conséquent, le propionate est dégradé alors que l'acétate s'accumule dans le milieu. Ce phénomène avait déjà été observé dans un précédent travail au cours duquel des activités méthanogènes spécifiques sur propionate avaient été trouvées supérieures (Le Hyaric *et al.* 2012). Ce résultat n'est pas conventionnel en digestion anaérobie car il est généralement reconnu que l'oxydation du propionate est un processus limitant (Nielsen *et al.* 2007). Dans le cas de R3 (teneur initiale en acétate  $S_{ac} = 5000 \text{ mg}_{\text{DCO}}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), les

profils de dégradation des AGV sont différents : la vitesse initiale de dégradation du propionate est plus faible. Par conséquent, la concentration en acétate n'augmente pas au cours des premiers jours de l'essai.

Nous observons donc deux phénomènes distincts : i) la vitesse de dégradation du propionate varie avec la teneur en propionate et ii) la vitesse maximale de dégradation du propionate est différente entre R1, R2 et R3.

Un élément intéressant de ces données est l'augmentation systématique de la vitesse d'élimination du propionate au cours du temps. Ce phénomène pourrait être expliqué par de la croissance bactérienne (la vitesse est toujours supérieure en fin d'essai). Cependant, la modélisation de ce phénomène par le seul fait de la croissance n'a pas été possible dans la mesure où le ratio  $S/X$  utilisé est faible, ce qui aurait conduit à proposer un modèle avec un taux spécifique de croissance trop important. Enfin, l'inoculum utilisé est un digestat frais et acclimaté à recevoir du propionate. Pour ces raisons, l'hypothèse d'une croissance subite de biomasse utilisant le propionate n'a pas été retenue, et nous avons donc privilégié l'hypothèse de l'inhibition par le substrat.

Un autre point est que la cinétique de dégradation du propionate à la fin des essais est différente dans les 3 expériences, alors que seule la teneur en acétate varie. Sachant que le pH reste le même dans les 3 réacteurs (entre 8 et 8,4), cela ne peut être attribué à une inhibition par le pH. Par ailleurs, la teneur en azote ammoniacal est la même, et nous n'avons pas détecté d'hydrogène en phase gazeuse lors des essais. Pour ces raisons, c'est tout naturellement une inhibition par le produit (acétate) qui pourrait expliquer cette observation.

En résumé, deux mécanismes d'inhibition peuvent être suspectés ici : l'inhibition par le substrat (propionate) et par le produit (acétate). Ces modèles d'inhibition ont donc été testés afin de valider ces hypothèses.

## 3.2 Résultats de simulation

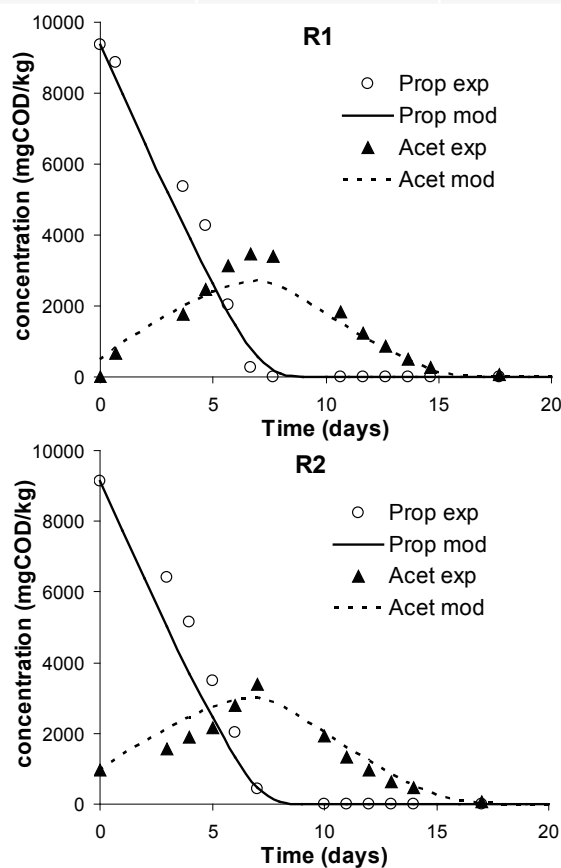
### 3.2.1 Modèle sans inhibition

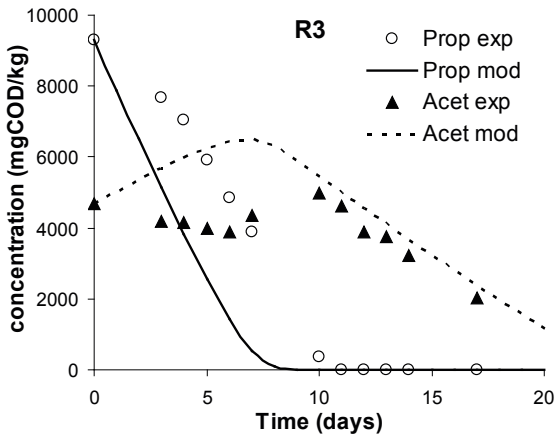
Les paramètres cinétiques pour la dégradation du propionate et de l'acétate (vitesses maximales de dégradation  $k_m X_{ac}$  et  $k_m X_{pro}$ , ainsi que les constantes de demi-saturation  $K_{s,ac}$  and  $K_{s,pro}$ ) ont été calées à partir des données obtenues sur R1 par régression (méthode des moindres carrés). Tout d'abord, l'optimisation a été réalisée pour les paramètres concernant le propionate, puis le calage a été affiné pour les paramètres concernant l'acétate (Tableau I). Les simulations étaient très sensibles à la valeur de vitesse  $k_m X_i$ , mais assez peu à la constante de demi-saturation, et c'est pourquoi ce dernier paramètre a été fixé. Nous confirmons que la vitesse observée

pour la dégradation du propionate ( $1500 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ ) est presque 3 fois plus élevée que celle de l'acétate. Cependant, la comparaison de nos données avec d'autres éléments dans la bibliographie n'est pas simple dans la mesure où les travaux de modélisation considèrent les teneurs en biomasse  $X_i$  comme des variables d'état. Cependant, Pavlosthatis et Giraldo-Gomez (1991) obtiennent des vitesses de 5-7 and 5-12  $\text{mg}_{\text{DCO}}/\text{mg}_{\text{MV}}/\text{d}$  pour la dégradation du propionate et de l'acétate, respectivement, tandis que Huiliner et al. (2008) trouvent d'assez faibles valeurs ( $0,013 \text{ mg}_{\text{DCO}}/\text{mg}_{\text{DCOX}}/\text{j}$ , ou  $0,02 \text{ mg}_{\text{DCO}}/\text{mg}_{\text{MV}}/\text{j}$ ), et Vavilin and Lokshina (1996) obtiennent  $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ . Nos données se situent donc dans la zone basse ( $1500 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$  correspondent approximativement à  $0,018 \text{ mg}_{\text{DCO}}/\text{mg}_{\text{MV}} \cdot \text{j}^{-1}$  car la teneur en matière volatile est de l'ordre de  $82 \text{ g/kg}$  dans le réacteur). Ces différences (et notamment les faibles valeurs) sont attribuées au mode d'expression de la vitesse par rapport au contenu en matière volatile du réacteur, qui n'est pas constituée uniquement de biomasse mais aussi de beaucoup de matière inerte.

**Tableau I. Vitesse maximale d'élimination et constante de demi-saturation obtenu par analyse de régression sur les données de R1**

	$k_m X (\text{mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{j}^{-1})$	$K_s (\text{mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1})$
Dégradation du Propionate	1500	600
Dégradation de l'acétate	475	300





**Figure 3. Données et modèle (sans inhibition) pour les concentrations en AGV pour les trois réacteurs (concentrations initiale d'acétate : R1 = 0 mg<sub>DCCO</sub>.kg<sup>-1</sup>; R2: 1000 mg<sub>DCCO</sub>.kg<sup>-1</sup>; R3: 5000 mg<sub>DCCO</sub>.kg<sup>-1</sup>).**

Le résultat des simulations effectuées avec ce premier jeu de paramètres sont présentés Figure 3. Le comportement de R1 est correctement simulé (ce qui est normal car l'optimisation des paramètres est effectuée uniquement avec les données de R1), bien que la dégradation du propionate soit globalement surestimée au cours des premiers jours, et sous-estimée au cours des jours 6 à 12. Les simulations sur acétate sont également globalement bonnes en tendance, mais pas forcément en concentration. Pour ce qui concerne les simulations portant sur R2 et R3, il apparaît clairement une surestimation de la vitesse d'élimination du propionate, associée à une sous-estimation de l'élimination de l'acétate. Pour conclure, le calage du modèle sans inhibition avec les données de R1 ne permet pas de rendre compte des phénomènes observés expérimentalement, notamment l'accélération de la vitesse de dégradation du propionate avec le temps et l'effet de ralentissement de cette vitesse en présence de quantités croissantes d'acétate.

### 3.2.2 Modèle avec inhibitions

Dans le modèle d'inhibition, deux paramètres supplémentaires doivent être calés, à savoir la constante d'inhibition par le substrat  $K_{I\_pro}$  et la constante d'inhibition par le produit  $K_{I\_pro\_ac}$ . Le travail a d'abord été réalisé à partir des essais de dégradation du propionate. En raison de leur faible influence déjà évoquée au paragraphe précédent, les constantes de demi-saturation n'ont pas été modifiées.

Sur la base du modèle de Haldane (équation 1) il est possible de montrer que la vitesse d'élimination du propionate atteint un maximum pour une concentration  $S_{pro\_max}$  :

$$S_{pro\_max} = \sqrt{Ks_{pro} \cdot K_{I\_pro}} \quad (5)$$

Pour cette concentration, la valeur de la vitesse d'élimination du propionate est alors donnée par :

$$\rho_{pro,max} = \frac{k_m X_{pro} \cdot \sqrt{K_{I\_pro} \cdot Ks_{pro}}}{Ks_{pro} + \sqrt{K_{I\_pro} \cdot Ks_{pro}} + \frac{K_{I\_pro} \cdot Ks_{pro}}{K_{I\_pro}}} = \frac{k_m X_{pro} \cdot \sqrt{K_{I\_pro} \cdot Ks_{pro}}}{2Ks_{pro} + \sqrt{K_{I\_pro} \cdot Ks_{pro}}} \quad (6)$$

Dans nos essais, cette valeur maximale varie en raison de l'inhibition par l'acétate qui intervient en plus. Nous avons donc développé une méthode indirecte pour obtenir  $K_{I\_pro}$ . En effet, il est possible de trouver à partir des essais la valeur  $S_{pro1/2}$  pour laquelle la vitesse  $\rho_{pro1/2}$  est égale à la moitié de la vitesse maximale :

$$\rho_{pro,1/2} = \frac{\rho_{max}}{2} = k_m X_{pro} \frac{\sqrt{K_{I\_pro} \cdot Ks_{pro}}}{4Ks_{pro} + 2\sqrt{K_{I\_pro} \cdot Ks_{pro}}} = k_m X_{pro} \frac{S_{pro1/2}}{Ks_{pro} + S_{pro1/2} + \frac{S_{pro1/2}^2}{K_{I\_pro}}} \quad (7)$$

Ce qui donne après simplification :

$$\frac{\sqrt{K_{I\_pro} K_{Spro}}}{4K_{Spro} + 2\sqrt{K_{I\_pro} K_{Spro}}} = \frac{S_{pro1/2}}{K_{Spro} + S_{pro1/2} + \frac{S_{pro1/2}^2}{K_{I\_pro}}} \quad (8)$$

Dans notre jeu de données,  $S_{pro1/2}$  est presque identique et trouvée égale à 7790, 7780 et 7816 mg<sub>DCCO</sub>.kg<sup>-1</sup> pour R1, R2 et R3 respectivement. Nous avons donc utilisé la valeur moyenne de 7800 mg<sub>DCCO</sub>.kg<sup>-1</sup>. De cette manière, la résolution de l'équation (8) permet d'obtenir une seule racine positive correspondant à  $K_{I\_pro} = 2800$  mg<sub>DCCO</sub>.kg<sup>-1</sup>. Une fois ce paramètre calé, la valeur de  $k_m X_{pro}$  peut être déterminée à partir des données obtenues sur R1, de la même manière que décrite dans le modèle sans inhibitions (moindre carrés).

La constante d'inhibition par le produit est moins facile à caler car nous n'avons pas observé de corrélation directe en dynamique entre la teneur en acétate et la vitesse d'élimination du

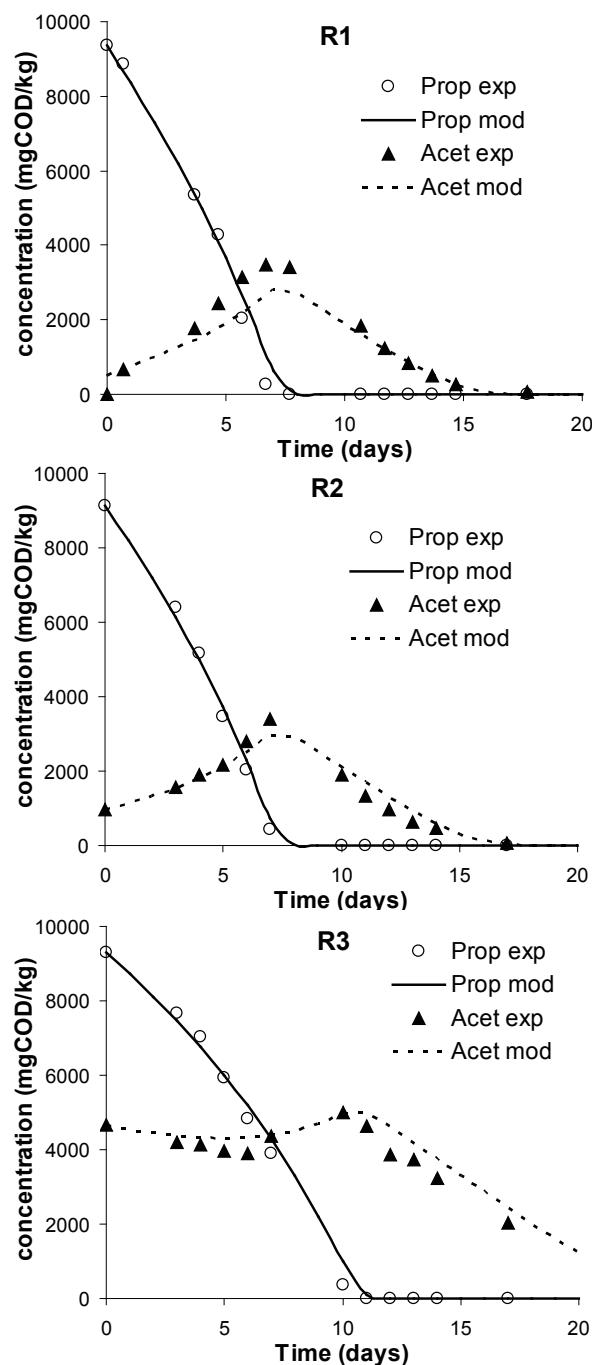
**Tableau 2. Paramètres cinétiques du modèle avec inhibition.**

	$k_m X$ ( $mg_{DCCO} \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ )	$K_s$ ( $mg_{DCCO} \cdot kg^{-1}$ )	$K_{I_{pro}}$ ( $mg_{DCCO} \cdot kg^{-1}$ )	$K_{I_{pro,ac}}$ ( $mg_{DCCO} \cdot kg^{-1}$ )
Degradation du propionate	4800	600	2800	4800
Degradation de l'acétate	475	300	-	-

propionate. Comme cela a déjà été noté par d'autres auteurs (Van Lier *et al.*, 1993), un effet retard est souvent observé et la corrélation que nous observons est entre la concentration initiale en acétate et la vitesse d'élimination du propionate après quelques jours (3 à 5) d'expérience. Pendant cette période, la vitesse d'élimination du propionate varie entre  $1500 \text{ mg}_{DCCO} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  pour R1 (dans lequel, en absence d'acétate initialement, nous considérons qu'il n'y a pas d'inhibition par l'acétate,  $I_{pro,ac} = 1$ ),  $1280 \text{ mg}_{DCCO} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  pour R2 et  $760 \text{ mg}_{DCCO} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  pour R3. Sur la base de ces valeurs, il est alors possible de caler la constante d'inhibition par ajustement de l'équation (2). La valeur obtenue pour  $K_{I_{pro,ac}} = 4800 \text{ mg}_{DCCO} \cdot \text{kg}^{-1}$ . L'ensemble des paramètres ainsi calibrés sont repris dans le tableau 2. Dans la mesure où aucun effet inhibiteur n'est observé sur la dégradation de l'acétate, les paramètres cinétiques relatifs à la vitesse d'élimination de l'acétate sont les mêmes que précédemment.

Pour ce qui concerne l'inhibition par le substrat, Fukuzaki *et al.* (1990a) ont trouvé une constante d'inhibition égale à 0,79 mM (exprimé en concentration d'acide non-dissocié), ce qui correspond à  $89 \text{ mg}_{DCCO}/\text{L}$  (toujours non-dissocié). A pH 8, cela correspond à une concentration totale de propionate (dissocié et non-dissocié) de  $110\,000 \text{ mg}_{DCCO} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $pK_a = 4,89$  à  $35^\circ\text{C}$  pour l'acide propionique) ; cette valeur est donc beaucoup plus élevée que la nôtre. Il est difficile de conduire davantage de comparaisons avec d'autres données de la bibliographie car l'inhibition par le substrat dans un modèle de Haldane n'est pas souvent réalisée pour le propionate.

Pour ce qui concerne l'inhibition par le produit (acétate), nous avons obtenu une valeur de  $K_{I_{pro,ac}} = 4800 \text{ mg}_{DCCO} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Par comparaison, Fukuzaki *et al.* (1990b) ont obtenu une valeur de  $48,6 \mu\text{M}$  (ou  $3,11 \text{ mg}_{DCCO} \cdot \text{L}^{-1}$ ) d'acide non-dissocié, soit  $5400 \text{ mg}_{DCCO} \cdot \text{L}^{-1}$  à  $pH=8$  ( $pK_a = 4,76$  à  $35^\circ\text{C}$  pour l'acide acétique). Les valeurs sont donc proches. Cependant, des valeurs plus basses pour la constante d'inhibition ont pu être obtenues par d'autres auteurs : entre  $1400$  et  $1500 \text{ mg}_{DCCO} \cdot \text{L}^{-1}$  (Huilinir *et al.*, 2008; Siegrist *et al.*, 2002), voire moins en conditions thermophiles ( $800 \text{ mg}_{DCCO} \cdot \text{L}^{-1}$  d'après Van Lier *et al.*, 1993). Ces données étant obtenues dans des systèmes en milieu liquide, il est probable que les réacteurs de digestion par voie sèche, qui fonctionnent à des pH élevés, soient plus tolérants aux fortes teneurs en AGV que les systèmes dilués, possiblement en raison des capacités d'adaptation des micro-organismes aux conditions plus concentrées.



**Figure 4. Valeurs expérimentales et simulées (avec inhibition) des concentrations d'AGV dans les trois réacteurs (concentrations initiales d'acétate : R1 :  $0 \text{ mg}_{DCCO} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; R2 :  $1000 \text{ mg}_{DCCO} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; R3 :  $5000 \text{ mg}_{DCCO} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).**

Nous voyons sur la Figure 4 que les simulations sont bien meilleures lorsque le modèle prend en considération les deux types d'inhibition identifiés. Nous notons également qu'en raison de la prise en compte des inhibitions, la vitesse maximale d'élimination de propionate  $K_m X_{pro}$  augmente, ce qui est cohérent avec les données obtenues précédemment en digestion par voie sèche (Le Hyaric *et al.*, 2011). Il est également important de noter qu'au cours de la procédure de calibration des paramètres cinétiques,  $K_m X_{pro}$  et  $K_m X_{ac}$  n'ont été calculés qu'avec les données de R1. La qualité des simulations pour R2 et R3 est donc très satisfaisante.

## 4. Conclusions

Des phénomènes d'inhibition de la dégradation du propionate ont été mis en évidence lors d'essais réalisés en mode batch à des teneurs croissantes en acétate.

- **L'inhibition par le substrat** suit un modèle de Haldane avec une constante d'inhibition de  $2800 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}$  de milieu (concentration totale des espèces dissociées et non-dissociées).

- **L'inhibition par le produit (acétate)** suit une loi non-compétitive et la constante d'inhibition est de  $4800 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}$  de milieu, valeur qui se situe au-dessus des grandeurs couramment rencontrées en digestion anaérobie. Ce résultat suggère une meilleure tolérance des systèmes de digestion par voie sèche aux fortes concentrations en AGV.

Les paramètres cinétiques obtenus ont été implémentés dans un modèle dérivé du modèle ADMI dédié à la digestion par voie sèche. Les simulations permettent de rendre compte fidèlement des concentrations d'acétate et de propionate mesurées lors des essais.

## Remerciements

Les auteurs remercient l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) pour le soutien financier accordé au projet ANAMIX via le programme Bioénergie (n° ANR-08-BIOE-009-03).

## Notations

ADMI	Anaerobic digestion model n° 1.
AGV	Acides gras volatils.
DCO	Demande Chimique en Oxygène.
OM	Ordures ménagères.

$k_{m_{ac}}$  Vitesse spécifique maximale de dégradation de l'acétate ( $\text{mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{mg}_{\text{DCOX}}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ )

$k_{m_{pro}}$  Vitesse spécifique maximale de dégradation de propionate ( $\text{mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{mg}_{\text{DCOX}}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ )

$k_m X_{ac}$  Vitesse maximale de dégradation de l'acétate ( $\text{mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ )

$k_m X_{pro}$  Vitesse spécifique maximale de dégradation de propionate ( $\text{mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ )

$K_{I_{pro}}$  Constante d'inhibition par le substrat pour la dégradation du propionate ( $\text{mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

$K_{I_{pro_{ac}}}$  Constante d'inhibition par le produit (acétate), dégradation du propionate ( $\text{mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

$K_{s_{ac}}$  Constante de demi-saturation pour la dégradation de l'acétate ( $\text{mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

$K_{s_{pro}}$  Constante de demi-saturation pour la dégradation du propionate ( $\text{mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

$S_{ac}$  Concentration en acétate ( $\text{mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

$S_{\text{CH}_4}$  Concentration en méthane dissous ( $\text{mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

$S_{\text{H}_2}$  Concentration en hydrogène dissous ( $\text{mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

$S_{pro}$  Concentration en propionate ( $\text{mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

$X_i$  Concentration en biomasse pour le groupe trophique "i" ( $\text{mg}_{\text{DCOX}} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

$X_{sd}$  Concentration en matière organique particulaire ( $\text{mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

## Références bibliographiques

B.K. Ahring, P. Westermann, (1987). Thermophilic Anaerobic Degradation of Butyrate by a Butyrate-Utilizing Bacterium in Coculture and Triculture with Methanogenic Bacteria, *Applied and Environmental Microbiology*, 53, 429-433.

B.K. Ahring, P. Westermann, (1988). Product Inhibition of Butyrate Metabolism by Acetate and Hydrogen in a Thermophilic Coculture, *Applied and Environmental Microbiology*, 54, 2393-2397.

D.J. Batstone, J. Keller, I. Angelidaki, S. Kalyuzhnyi, S.G. Pavlostathis, A. Rozzi, W. Sanders, H. Siegrist, V.A. Vavilin (2002). The IWA anaerobic digestion model N°1 (ADMI), *Water Science and Technology*, 45, 65-73.



- J. Bollon, R. Le Hyaric, H. Benbelkacem, P. Buffière (2011). Development of a kinetic model for anaerobic dry digestion processes: Focus on acetate degradation and moisture content, *Biochemical Engineering Journal*, 56, 212-218.
- J. Bollon, H. Benbelkacem, R. Gourdon, P. Buffière (2013). Measurement of diffusion coefficients in dry anaerobic digestion media, *Chemical Engineering Science*, 89, 115-119.
- De Baere L., B. Mattheeuws, F. Velghe (2010), State of the art of anaerobic digestion in Europe, in: 12<sup>th</sup> International Congress on Anaerobic Digestion, IWA, Guadalajara, Mexico.
- De Baere L. (2000), Anaerobic digestion of solid waste: state-of-the-art, *Water Science and Technology*, 41, 283-290.
- D.R. Boone, M.P. Bryant (1980), Propionate-Degrading Bacterium, *Syntrophobacter wolinii* sp. nov. gen. nov., from Methanogenic Ecosystems, *Applied and Environmental Microbiology*, 40, 626-632.
- D.R. Boone, L. Xun (1987), Effects of pH, Temperature, and Nutrients on Propionate Degradation by a Methanogenic Enrichment Culture, *Applied and Environmental Microbiology*, 53, 1589-1592.
- T. El Hadj, S. Astals, A. Gali, S. Mace, J. Mata-Alvarez (2009). Ammonia influence on anaerobic digestion of OFMSW, *Water Science and Technology*, 59, 1153-1158.
- H. Fruteau de Lados, S. Desbois, C. Saint-Joly (1997), Anaerobic digestion of municipal solid organic waste: Valorga full-scale plant in Tilburg, The Netherlands, *Water Science and Technology*, 36, 457-462.
- S. Fukuzaki, N. Nishio, S. Nagai (1990a) Kinetics of the Methanogenic Fermentation of Acetate, *Applied and Environmental Microbiology*, 56, 3158-3163.
- S. Fukuzaki, N. Nishio, M. Shobayashi, S. Nagai (1990b), Inhibition of the Fermentation of Propionate to Methane by Hydrogen, Acetate, and Propionate, *Applied and Environmental Microbiology*, 56, 719-723.
- D. Garcia-Bemet, P. Buffière, E. Latrille, J.P. Steyer, R. Escudé, (2011). Water distribution in biowastes and digestates of dry anaerobic digestion technology, *Chemical Engineering Journal*, 72, 924-928.
- R. Gourdon, P. Vermande (1987), Effects of propionic acid concentration on anaerobic digestion of pig manure, *Biomass*, 13, 1-12.
- J. Guendouz, P. Buffière, J. Cacho, H. Carrère, J.P. Delgenes (2008), High-solids anaerobic digestion: comparison of three pilot scales, *Water Science and Technology*, 58, 1757-1763.
- C. Huiliniir, E. Roa, D. Vargas, M. Roedel, E. Aspe (2008), Kinetics of syntrophic acetogenesis in a saline medium, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83, 1433-1440.
- M. Kayhanian (1999). Ammonia inhibition in high-solids biogasification: an overview and practical solutions, *Environmental Technology*, 20, 355-365.
- R. Le Hyaric, C. Chardin, H. Benbelkacem, J. Bollon, R. Bayard, R. Escudé, P. Buffière (2011). Influence of substrate concentration and moisture content on the specific methanogenic activity of dry mesophilic municipal solid waste digestate spiked with propionate, *Bioresource Technology*, 102, 822-827.
- R. Le Hyaric, H. Benbelkacem, J. Bollon, R. Bayard, R. Escudé, P. Buffière (2012), Influence of moisture content on the specific methanogenic activity of dry mesophilic municipal solid waste digestate, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 87, 1032-1035.
- H.B. Nielsen, H. Uellendahl, B.K. Ahring (2007). Regulation and optimization of the biogas process: propionate as a key parameter; *Biomass and Bioenergy*, 31, 820-830.
- J.A. Oleszkiewicz, H.M. Poggi-Varaldo (1997). High-solids anaerobic digestion of mixed municipal and industrial waste, *Journal of Environmental Engineering*, 123, 1087-1092.
- S.G. Pavlostathis, E. Giraldo-Gomez (1991), Kinetics of anaerobic treatment, *Water Science and Technology*, 24, 35-59.
- H.M. Poggi-Varaldo, R. Rodriguez-Vazquez, G. Fernandez-Villagomez, F. Esparza-Garcia (1997a). Inhibition of mesophilic solid-substrate anaerobic digestion by ammonia nitrogen, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 47, 284-291.
- H.M. Poggi-Varaldo, F. Esparza-Garcia, G. Fernandez-Villagomez, S. Caffarel-Mendez, E. Arce-Medina (1997b), Empirical and kinetic modeling of solid substrate anaerobic digestion (DASS) for joint municipal-industrial waste stabilization, in: 52nd Purdue Industrial Waste Conference, Ann Arbor Press, Purdue (USA), pp. 319-335.
- H. Siegrist, D. Renggli, W. Gujer (1993). Mathematical modelling of anaerobic mesophilic sewage sludge treatment, *Water Science and Technology*, 27, 25-36.
- H. Siegrist, D. Vogt, J.L. Garcia-Heras, W. Gujer (2002), Mathematical model for meso- and thermophilic anaerobic sewage sludge digestion, *Environmental Science and Technology*, 36, 1113-1123.
- R.K. Thauer, K. Jungermann, K. Decker (1977), Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria, *Bacteriological Reviews*, 41, 100-180.
- J.B. Van Lier, K.C.F. Grolle, C.T.M.J. Frijters, A.J.M. Stams, G. Lettinga (1993) Effects of acetate, propionate, and butyrate on the thermophilic anaerobic degradation of propionate by methanogenic sludge and defined cultures, *Applied and Environmental Microbiology*, 59, 1003-1011.
- V.A. Vavilin, L.Y. Lokshina (1996), Modeling of volatile fatty acids degradation kinetics and evaluation of microorganism activity, *Bioresource Technology*, 57, 69-80.