

UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques

Ecole Doctorale Science, Technologie, Santé
Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement

N° 8-2004

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Chimie et Microbiologie de l'Eau

Présentée et soutenue publiquement par

Véronique FRANCOIS

Le 28 Mai 2004

DÉTERMINATION D'INDICATEURS D'ACCELERATION ET DE STABILISATION DE DÉCHETS MÉNAGERS ENFOUIS. ETUDE DE L'IMPACT DE LA RECIRCULATION DE LIXIVIATS SUR COLONNES DE DECHETS

Directeurs de Thèse : Geneviève FEUILLADE et Guy MATEJKA

Jury

Rapporteurs

Rémy GOURDON

Catherine MASSIANI

Professeur LAEPSI, INSA de Lyon

Professeur LCE, Université de Provence

Examineurs

Christophe ARAN

Michel BAUDU

Théodore BOUCHEZ

Geneviève FEUILLADE

Isabelle HEBE

Guy MATEJKA

Responsable du pôle décharge, CRéed

Professeur LSEE, Université de Limoges

Chargé de Recherche, Cemagref d'Antony

Maître de Conférences HDR, Université de Limoges

Ingénieur au pôle stockage des déchets, ADEME

Professeur LSEE, Université de Limoges

A mes parents,

A Maxime,

Avant propos

Cette étude a été réalisée au Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement de Limoges, dont je tiens à remercier le directeur, Monsieur le Professeur Michel BAUDU qui m'a accueilli au sein de son laboratoire, il y a 4 ans. Cette thèse a été cofinancée 3 ans par l'ADEME et le CReeD.

Ce travail a été mené sous la direction de Madame Geneviève FEUILLADE que je tiens à remercier pour son encadrement et de Monsieur Guy MATEJKA qui m'a proposé cette thèse.

Je souhaite remercier particulièrement Madame la Professeur Catherine MASSIANI du laboratoire LCE de Marseille et Monsieur le Professeur Rémy GOURDON du laboratoire LAEPSI de l'INSA de Lyon d'avoir été rapporteurs de ma thèse et pour avoir apporté des remarques constructives à mon travail.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Théodore BOUCHEZ, chargé de recherche au Cemagref, à Madame Isabelle HEBE, ingénieur ADEME et à Monsieur Christophe ARAN, responsable du pôle décharge au CReeD d'avoir accepté d'être examinateurs de ma thèse.

De plus, la collaboration avec le CReeD et l'ADEME dont j'ai bénéficiée durant mon travail de thèse m'a permis de profiter de leurs connaissances et de leurs expériences sur le domaine des déchets. Merci de m'avoir consacré une partie de votre temps pour avancer.

Je remercie sincèrement Mademoiselle Marie-Laure MUNOZ, ingénieur projet au CReeD durant ma thèse pour m'avoir suivi et aidé pour la mise en place des colonnes de déchets au CReeD et pour la récupération des déchets de site.

J'adresse également mes remerciements au personnel du laboratoire du LSEE (techniciens, secrétaires et ingénieurs) pour m'avoir aidé pendant cette thèse.

Je tiens fortement à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Gilles ROCHETTE de la Faculté des Sciences de Limoges qui avec gentillesse et talent a su m'aider efficacement pour la conception des colonnes. Sincèrement merci pour votre aide qui a été le point de départ de ma thèse.

Enfin, j'ai une profonde pensée pour les stagiaires en BTS, en DEA et les élèves de projet de l'ENSIL qui ont participé à mon travail : merci Halidi, Alexia, Martin, Céline, Vincent et Céline, Chrystel et Pierre...

Je tiens également à remercier tous les étudiants de thèse de l'ENSIL et du LSEE pour les bons moments passés ensemble.

Et merci beaucoup Jérôme pour m'avoir soutenu dans les bons et mauvais moments. Je n'oublierai jamais les longues journées passées ensemble dans les labos de l'ENSIL : nos éclats de rire, nos coups de stress, nos coups de gueule, nos opérations dépannage à la Mc gyver, nos batailles d'eau à la pissette mais surtout ta grande gentillesse, ta simplicité et tes précieux conseils.

Merci encore pour m'avoir supporté dans mes moments de « révolution », pour mes côtés grincheux et râleurs. Merci aujourd'hui de partager ma vie.

Merci beaucoup Papa, Maman, Agnès et Manu pour m'avoir encouragé tout au long de la thèse et pour avoir toujours eu confiance en moi.

Résumé

Ce travail de recherche a pour objectif essentiel d'étudier les mécanismes de stabilisation des déchets ménagers, en s'orientant d'une part vers la détermination de paramètres indicateurs de l'état stabilisé d'un déchet et d'autre part vers l'accélération des processus de dégradation par application du concept « bioréacteur », associé à la recirculation du lixiviat.

La caractérisation de la phase solide d'un déchet (teneur en solides volatils, en carbone organique, en fines, en papiers-cartons et en composés nommés dégradés) apparaît indispensable dans la détermination de son état de dégradation, plus que son âge. Des paramètres estimés lors de son relargage dans l'eau (DCO, COD, teneur en ions) et dans le biogaz (potentiel méthanogène) sont néanmoins complémentaires pour conclure sur son caractère polluant.

L'analyse d'indicateurs plus spécifiques comme les macromolécules organiques relarguées dans le lixiviat et l'estimation de la pollution métallique contenue dans le déchet et lessivée, renforcent également la détermination d'un état de stabilisation.

La composition du liquide mis en contact avec le déchet influence fortement son relargage. L'utilisation d'un lixiviat dit stabilisé, chargé en macromolécules organiques peut augmenter le relargage en polluants (organiques et minéraux) s'il est mis en contact avec un déchet jeune ou au contraire le réduire pour un déchet apte à relarguer les mêmes espèces organiques que le lixiviat.

En raison des limites fournies par les résultats des tests de lixiviation, des essais en colonnes de déchets d'âge différent et de composition différente (hauteur de 1 m et masse de déchets variant de 28 kg à 65 kg) sont menés, pour étudier les effets de la recirculation à un débit de 540 mL/j sur la dégradation des déchets.

L'accélération de la dégradation est particulièrement mise en évidence sur des déchets frais, de composition plus ou moins fermentescible, à partir des paramètres globaux mesurés sur les lixiviats (DCO, AGV, TAC, conductivité) et sur le biogaz (% CH₄, % CO₂). Le relargage de polluants (quantité de matière oxydable et de biogaz produit) est accentué par ce type de phénomène, de 1,7 à 2 fois plus par rapport aux colonnes sans recirculation. Des phénomènes d'accumulation sont cependant remarqués pour certaines espèces ioniques comme les chlorures ou les ions ammonium, qui dépendent peu des phases de dégradation.

Au bout de 400-500 jours de dégradation, les colonnes de déchets semblent avoir atteint un état stabilisé, du moins par l'analyse de leur lixiviat relargué (DCO < 300 mgO₂/L, AH entre 10 % et 20 %, AF entre 40 % et 50 %) et de leur biogaz (potentiel méthanogène atteint en particulier pour les déchets de 8 ans avec recirculation).

Mots clés :

Déchet, lixiviat, biogaz, caractérisation, stabilisation, colonnes, recirculation, matière organique, métaux lourds

Abstract

The main goal of this research work was to study the stabilisation processes of municipal solid waste (MSW). Representative parameters, which are required to evaluate the stabilization state of wastes, were applied to study the acceleration of the degradation processes in lab-scale landfill anaerobic bioreactors operated with leachate recirculation.

The characterisation of the wastes solid phase (i.e., volatile solids, organic carbon, fines, paper-cardboard and degraded component contents) is necessary to assess its degradation state. However, additional parameters are required such as the characterisation of water extracted from the waste (i.e., Chemical Oxygen Content (COD), Dissolved Oxygen Content (DOC) and ions content) and biogas composition (methane potential). Those parameters are nevertheless complementary to conclude on its polluting feature.

The analysis of more specific indicators such as the organic macromolecules content in leachates and the evaluation of the metal contamination level in solid waste and its potential remobilisation was showed to be consistent for the evaluation of waste stabilisation state.

The composition of leachates used during recirculation influences greatly the waste leaching behaviour. For instance, the recirculation of a stabilised leachate containing organic macromolecules can increase the release of pollutants (organics and minerals) if contacted with young waste or on the other hand the release of pollutant is reduced when the leachate composition is similar to the organic species, which are expected to be released by the wastes.

Due to the experimental limits of the leaching tests, several lab-scale landfill anaerobic bioreactors containing different wastes types (height of 1 m and mass of waste varying from 28 kg to 65 kg) were operated to study the effects of recirculation on the waste degradation at flow rate of 540 mL per day.

The speed-up of waste degradation was clearly established from global parameters measured on leachate (COD, content of volatile fatty acids, alkalinity, conductivity) and on biogaz (% CH₄ and % CO₂) for young waste containing different amount easily degradable compounds. The leaching of pollutants (i.e., quantity of oxidisable compounds and biogas produced) is emphasized by this type of phenomenon. The leaching of pollutants increase from 1.7 to 2 times compared to the columns without recirculation. Phenomena of accumulation are however noticed for certain ionic species such as chlorides and ammonia, which is related to the waste degradation state.

After 400-500 days of operation, the wastes contained in landfill anaerobic bioreactors seem to reach a stabilised state as shown by the analysis of the leachate and biogas composition. For instance, the methane potential is reached in particular for the 8 years old waste with leachate recirculation.

Keywords : municipal solid waste, leachate, characterisation, stabilisation, columns, recirculation, organic matter, heavy metals

Sommaire

Sommaire

Liste des abréviations	1
Introduction	3
Première partie : Etude bibliographique	6
I Contexte général	7
I.1 Les déchets ménagers en France	7
I.1.1 Définition du terme « déchet »	7
I.1.2 Evolution de leur réglementation	7
I.1.3 Quantités de déchets ménagers produits	7
I.1.4 Composition physico-chimique des déchets ménagers	8
I.1.4.1 Composition physique	8
I.1.4.2 Composition chimique	9
I.2 Elimination des déchets ménagers	9
I.2.1 Les différentes techniques utilisées	9
I.2.2 Enfouissement	10
I.2.2.1 Réglementation et définitions	10
I.2.2.2 Nombre de sites en France	10
I.2.2.3 Flux polluants générés par le Centre de Stockage des Déchets	10
I.2.2.4 Suivi post exploitation	12
I.2.2.5 Le bioréacteur ou comment accélérer la dégradation des déchets	13
II Mécanismes et caractéristiques de dégradation d'un déchet ménager	13
II.1 Les différentes phases de dégradation et le suivi de la dégradation des déchets	13
II.1.1 Evolution au cours du temps	13
II.1.2 Composition du lixiviat au cours de la dégradation	15
II.1.3 Production de biogaz au cours de la dégradation	16
II.2 Facteurs influençant la dégradation des déchets	17
II.3 Indicateurs de l'état de dégradation d'un déchet ménager extrait d'un CSD	19
II.3.1 Indicateurs physiques	20
II.3.1.1 Granulométrie du déchet	20
II.3.1.2 Composition du déchet	20
II.3.2 Indicateurs chimiques	21
II.3.2.1 Teneurs en humidité, en matière organique et en carbone organique	21
II.3.2.2 Analyse élémentaire	22
II.3.2.3 Teneur en cellulose	22
II.3.3 Capacités de relargage du déchet	23
II.3.3.1 Définitions et type de tests	23
II.3.3.2 Mise en place des techniques de lixiviation	23
II.3.3.3 Limites à l'estimation du relargage par les tests en batch	26

II.3.4	Biodégradabilité du déchet _____	27
II.3.4.1	Définition et techniques _____	27
II.3.4.2	Principe des tests BMP “Biochemical Methanogene Potential” _____	28
II.3.4.3	Autres tests respirométriques utilisés _____	28
III	Etude de la stabilisation du massif de déchets _____	29
III.1	Définition de la stabilisation _____	29
III.1.1	Approche environnementale _____	29
III.1.2	Approche via les processus de dégradation du déchet _____	29
III.2	Etude de la stabilisation par l’intermédiaire de la matière organique du lixiviat _____	30
III.2.1	Humification _____	31
III.2.2	Caractéristiques des substances humiques _____	31
III.2.3	Techniques d’extraction des substances humiques _____	32
III.2.4	Interactions substances humiques et métaux lourds _____	33
III.3	Pollution métallique d’un déchet et stabilisation _____	34
III.3.1	Potentiel métallique des déchets ménagers _____	34
III.3.2	Formes chimiques des métaux au sein du déchet _____	36
III.3.2.1	Définition et protocoles d’extractions séquentielles _____	36
III.3.3	Mobilité des métaux lourds issus des décharges _____	37
III.3.3.1	Estimation des quantités de métaux lourds dans le lixiviat _____	37
III.3.3.2	Processus favorisant la mobilité des métaux lourds _____	39
IV	Etude sur pilotes : accélération de la dégradation des déchets _____	39
IV.1	Moyens d’accélérer la dégradation des déchets _____	40
IV.2	Bioréacteurs _____	40
IV.2.1	Bioréacteur anaérobie _____	41
IV.2.2	Bioréacteur aérobie _____	41
IV.3	Utilisation de colonnes de déchets _____	42
IV.3.1	Intérêt _____	42
IV.3.2	Synthèse des études réalisées sur colonnes _____	42
IV.3.3	Impact des dimensions des colonnes et comparaison aux sites _____	42
IV.4	Essais de recirculation en colonnes sur la dégradation des déchets _____	43
IV.5	Essais de recirculation de lixiviat sur site _____	44
	Deuxième partie : Matériels et Méthodes _____	46
I	Etude des déchets _____	47
I.1	Nature des déchets étudiés _____	47
I.1.1	Origine des déchets _____	47
I.1.2	Echantillonnage _____	47
I.1.2.1	Quantités de déchets prélevées _____	47
I.1.2.2	Conservation des échantillons _____	48
I.1.3	Tri des échantillons de déchets _____	48

I.1.3.1	Séparation granulométrique des déchets	48
I.1.3.2	Composition des déchets	48
I.1.3.3	Composition du déchet type d'ordures ménagères (noté F)	49
I.1.4	Teneur en humidité des déchets	50
I.2	Caractérisation des déchets	50
I.2.1	Préparation des déchets	50
I.2.1.1	Séchage de l'échantillon	50
I.2.1.2	Broyage de l'échantillon de déchet	50
I.2.2	Mesure de la teneur en matière organique ou solide volatil	51
I.2.3	Mesure de la teneur en carbone organique	52
I.2.4	Mesure de la teneur en azote	52
I.2.5	Détermination des teneurs en métaux d'un déchet	53
I.2.5.1	Dosage des métaux totaux	53
I.2.5.2	Fractionnement des métaux par extraction séquentielle	53
I.2.6	Détermination du potentiel méthanogène	53
I.2.6.1	Principe	53
I.2.6.2	Mode opératoire (annexe 10)	54
II	Tests de lixiviation	54
II.1	Principe	54
II.2	Protocole utilisé	54
II.2.1	Dispositif expérimental	54
II.2.2	Solutions d'éluion utilisées	54
II.3	Types de tests utilisés	56
II.3.1	Tests de lixiviation à différents temps de contact	56
II.3.2	Tests de lixiviation avec des rapports liquide/solide successifs	56
II.3.3	Tests de lixiviation réalisés avec les différentes fractions granulométriques du déchet	56
II.3.4	Tests de lixiviation réalisés avec les différentes catégories de déchets	56
II.3.5	Analyses des lixiviats issus des tests	57
III	Mise en place des colonnes de déchets	57
III.1	Dispositif expérimental	57
III.1.1	Caractéristiques des colonnes	60
III.1.2	Instrumentation	61
III.1.3	Choix du débit d'irrigation et de recirculation	63
III.1.3.1	Débit d'irrigation	63
III.1.3.2	Choix du débit de recirculation du lixiviat	64
III.2	Démarche expérimentale à suivre pour la mise en fonction des colonnes de déchets	64
III.2.1	Préparation des déchets	64
III.2.1.1	Composition des déchets types utilisés	64
III.2.1.2	Broyage des déchets	65
III.2.2	Remplissage des colonnes	66

III.2.2.1	La couche drainante _____	66
III.2.2.2	Démarche suivie pour la mise en place des déchets _____	66
III.2.3	Saturation des colonnes et désaturation _____	66
III.3	Prélèvement et analyses des lixiviats des colonnes _____	67
IV	Analyses des lixiviats _____	68
IV.1	Conservation des échantillons _____	68
IV.2	Détermination du pH, de la conductivité et du potentiel redox _____	69
IV.3	Détermination des paramètres globaux _____	69
IV.4	Dosage des cations et des anions _____	69
IV.5	Mesure de l'absorbance UV-visible _____	70
IV.6	Détermination du Carbone Organique Dissous _____	70
IV.7	Détermination de la pollution métallique _____	70
IV.8	Extraction des substances humiques du lixiviat _____	71
IV.8.1	Séparation des acides de type humique _____	71
IV.8.2	Séparation des acides de type fulvique _____	71
	Troisième partie : Résultats-discussion _____	73
I	Caractéristiques de l'état de dégradation des déchets étudiés _____	74
I.1	Etat physique des déchets _____	74
I.1.1	Répartition granulométrique _____	74
I.1.2	Composition des déchets étudiés _____	75
I.2	Caractéristiques chimiques des déchets _____	76
I.2.1	Teneur en matière organique ou en solides volatils des déchets _____	76
I.2.2	Teneur en carbone organique des déchets _____	79
I.2.3	Teneur en azote organique des déchets _____	80
I.3	Potentiel de relargage des déchets _____	81
I.3.1	Lixiviation du déchet : équilibre de relargage _____	81
I.3.1.1	Lixiviation dans l'eau distillée _____	81
I.3.1.2	Lixiviation dans un lixiviat _____	84
I.3.2	Lixiviation avec renouvellement de la solution d'élution _____	88
I.3.2.1	Essais avec l'eau distillée _____	88
I.3.2.2	Essais dans le lixiviat de Crézin _____	92
I.3.3	Influence de la granulométrie et de la composition sur le relargage des déchets _____	93
I.3.3.1	Potentiel de relargage des différentes fractions granulométriques _____	93
I.3.3.2	Potentiel de relargage de certaines catégories de déchet _____	94
I.4	Potentiel méthanogène des déchets étudiés _____	96
I.5	Corrélations entre les paramètres mesurés _____	99
I.6	Conclusion-Discussion _____	104
II	Etude de la pollution métallique d'un déchet de 8 ans et de 20 ans _____	105
II.1	Métaux lourds et déchets _____	105

II.1.1	Estimations des teneurs en métaux lourds présents dans les déchets	105
II.1.2	Distribution métallique au sein des déchets	106
II.2	Relargage des métaux lourds après lixiviation des déchets de 8 ans et de 20 ans	110
II.2.1	Lixiviation dans l'eau distillée	110
II.2.2	Lixiviation dans le lixiviat de Crézin	113
II.3	Conclusion-Discussion	114
III	Etude sur colonnes : impact de la recirculation du lixiviat sur la dégradation des déchets	115
III.1	Etude sur colonnes remplies de déchets de composition type ADEME	115
III.1.1	Suivi analytique du lixiviat	116
III.1.1.1	Paramètres physiques : pH, température, potentiel rédox et alcalinité	116
III.1.1.2	Paramètres liés à la matière organique : DCO, Absorbance UV, COD, DBO ₅ , Acidité volatile et MES	118
III.1.1.3	Paramètres indicateurs des formes azotées : NTK, NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻	124
III.1.1.4	Paramètres indicateurs du relargage des sels : conductivité, anions et cations majeurs des lixiviats	126
III.1.1.5	Détermination des teneurs en métaux lourds	1
III.1.1.6	Estimation des cumuls massiques de certains paramètres : DCO, Cl ⁻ et K ⁺	132
III.1.2	Suivi du biogaz	134
III.1.2.1	Biogaz, dioxyde de carbone et méthane produits par les colonnes de déchets	134
III.1.2.2	Estimation du potentiel méthanogène des déchets des colonnes	137
III.1.3	Cumuls massiques totaux en DCO des colonnes de déchets	139
III.2	Etude sur colonnes remplies de déchets en majorité fermentescibles	141
III.2.1	Suivi analytique des lixiviats	141
III.2.1.1	Evolution de la teneur en matière oxydable des lixiviats : DCO	141
III.2.1.2	Estimation des cumuls massiques des colonnes test et témoin	143
III.2.2	Synthèse des résultats des colonnes de déchets utilisées	143
III.3	Conclusion – Discussion	145
	Conclusion	148
	Références bibliographiques	152
	Annexes	165
	Liste des tableaux et des figures	181

Liste des abréviations

Liste des abréviations

AF : Acides Fulviques
AGV : Acides Gras Volatils
AH : Acides Humiques
BMP : Biochemical Methane Potential
CNC : Combustibles Non Classés
CO : Carbone organique
COD : Carbone Organique Dissous
Colonne J : Colonne Jeune
Colonne JR : Colonne Jeune Recirculée
Colonne V : Colonne Vieille
Colonne VR : Colonne Vieille Recirculée
COT : Carbone Organique Total
CSD : Centre de Stockage de Déchets
DBO₅ : Demande Biologique en Oxygène au bout de 5 jours
DCO : Demande Chimique en Oxygène
ICPE : Installations Classées pour la Protection de l'Environnement
INC : Incombustibles Non Classés
LOCM : Landfill Odor Characterization Model
MES : Matières En Suspension
MO : Matière Organique
OGSI : Observatoire Global des Sites Onyx
TAC : Titre Alcalimétrique Complet
VS : Volatil Solide

Introduction

Introduction

De nombreuses quantités de déchets ont été enfouies pendant des décennies dans les décharges d'ordures ménagères en mélange avec des métaux. La recirculation du lixiviat dans les déchets enfouies constitue dans certaines conceptions de décharges, le moyen d'accélérer la biodégradation de la masse des déchets, considérée alors comme un immense bio-réacteur. Cependant la compréhension des mécanismes de stabilisation des déchets ménagers au sein de la décharge passe par la définition de la phase de stabilisation tant en considérant ses caractéristiques (paramètres globaux des lixiviats générés, production de biogaz, paramètres chimiques et biologiques du déchet) que sa durée.

Même si depuis plusieurs années la collecte sélective a permis de réduire le flux de métaux lourds entrant, il s'avère que la grande majorité des métaux lourds se trouve encore bloquée au fond des décharges sous forme de sulfures métalliques ou de complexes organiques adsorbés ou précipités. La pollution organique peut être considérée comme un excellent vecteur de pollution, notamment vis-à-vis des métaux qu'elle a la capacité de complexer et ainsi de remobiliser. Le rôle de ces matières organiques sur la migration des métaux est incontestable, de nombreuses études l'ont montré, du fait de leur présence sous forme colloïdale ou précipitée dans la masse des déchets enfouies ou sous forme dissoute dans le lixiviat.

Les macromolécules organiques présentes en grande quantité dans le déchet, suite à des processus de transformation, s'humifient au cours du temps. Leur caractérisation permet d'accéder à des informations sur leur stade d'évolution : l'analyse moléculaire devient un indicateur de l'état de stabilité du déchet.

De plus, l'estimation de la stabilité d'un milieu tel que le déchet, à partir de l'analyse de l'état d'humification des composés organiques qui le composent permet de définir ses capacités à stocker de façon durable des cations métalliques.

Cette étude en collaboration avec le CReeD et l'ADEME a pour objectif d'estimer l'impact de la composition de la phase liquide mise en contact avec le solide sur la dégradation du déchet et sur son évolution vers un état stabilisé.

La mise en place de colonnes de déchets recirculées soit avec de l'eau soit avec le lixiviat produit permet sur des colonnes de composition variable (déchets frais, déchets âgés de huit ans) d'estimer une phase dite stabilisée en suivant la quantité et la qualité du lixiviat et du biogaz générés. Ce suivi régulier va permettre de vérifier si l'état de stabilisation tel qu'il a été défini est bien atteint, si les macromolécules contenues dans le lixiviat sont considérées comme humifiées, et si la composition du liquide introduit au sein du déchet a induit une modification des caractéristiques moléculaires des composés organiques relargués mais aussi des métaux solubilisés.

Ce rapport se décompose en 3 grandes parties :

- une étude bibliographique (partie I) fait état de la problématique des déchets en France, en rappelant les principaux mécanismes de dégradation des déchets et les caractéristiques du lixiviat et du biogaz produits au cours du temps. Les principaux paramètres utilisés pour caractériser l'état de dégradation d'un déchet sont présentés et analysés afin de définir l'état de stabilisation d'un déchet : les thématiques matière organique et pollution métallique sont plus particulièrement abordées. Les principales techniques actuellement expérimentées sur colonnes pour accélérer la dégradation des déchets sont énumérées, en insistant sur les avantages du bioréacteur anaérobie avec recirculation de lixiviat.
- la partie II présente les méthodes appliquées pour caractériser des déchets ménagers prélevés sur site. Les protocoles de caractérisation utilisés sur les déchets solides et sur les lixiviats générés sont présentés ainsi que les tests permettant d'évaluer la biodégradabilité des déchets. Les méthodes d'extraction utilisées pour déterminer les principales formes de métaux lourds au sein du déchet sont répertoriées ainsi que le protocole permettant d'obtenir les macromolécules organiques de type substance humique. La démarche expérimentale pour la conception, l'élaboration et l'instrumentation des colonnes de déchets est également présentée dans cette partie.
- la partie III relative aux résultats se décompose en trois chapitres : le premier correspond à la caractérisation physique et chimique de plusieurs déchets d'âges différents. En complément de cette caractérisation, des tests de lixiviation sont réalisés dans l'eau et dans le lixiviat, ils permettent d'étudier les interactions entre les composants organiques et minéraux de la solution lixiviante et ceux présents dans la phase solide du déchet. Ces travaux mettent en évidence les paramètres indicateurs de l'état de dégradation des déchets, notamment par l'analyse en composantes principales. Le second chapitre s'adresse à la pollution métallique contenue dans un déchet : les quantités de métaux lourds et leurs principales formes au sein du déchet sont analysées. L'estimation du relargage de ces polluants métalliques met en évidence une solubilisation du métal dépendante de la forme sous laquelle ils se trouvent au sein du déchet (lié aux sulfures, aux carbonates ou à la matière organique) et de la composition du milieu récepteur. L'impact de la composition de la phase liquide mise en contact avec le solide sur la dégradation des déchets et sur l'évolution vers un état stabilisé est observé à partir de l'étude sur colonnes de déchets. Ces essais pilotes font l'objet du dernier chapitre et sont réalisés sur 6 colonnes de déchets (contenant des déchets frais ou de 8 ans, plus ou moins fermentescibles), dans des conditions contrôlées permettant de se rapprocher des phénomènes se déroulant sur une décharge. Le suivi au cours du temps des paramètres liés au lixiviat et biogaz est utilisé pour mettre en évidence l'effet de la recirculation du lixiviat sur la dégradation des déchets et sur le relargage de polluants.

Première partie : Etude bibliographique

I Contexte général

I.1 Les déchets ménagers en France

I.1.1 Définition du terme « déchet »

L'article premier de la loi du 15 juillet 1975 définit un déchet comme « tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien meublé abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon ».

I.1.2 Evolution de leur réglementation

Même si les déchets et leur élimination ont été de tous temps une priorité pour la société, ce n'est qu'à partir des années 1970 que s'est mise en place une réglementation propre à la gestion des déchets. Le premier texte réglementaire en France relatif à l'élimination des déchets et à la récupération des matériaux date du 15 juillet 1975 (loi n°75-663). A la même époque, une réglementation européenne sur la gestion des déchets est apparue: directive n° 75/442/CEE du 15 juillet 1975 modifiée par la directive n° 91/156/CEE du 18 mars 1991.

Toutefois, un des textes de loi qui a révolutionné la gestion des déchets est celui du 13 juillet 1992 (n° 92-663). En effet, il accordait 10 ans aux collectivités locales pour supprimer toutes les décharges sauvages d'ordures ménagères, pour réduire à la source la production des déchets, pour développer le tri et le recyclage, pour mettre en place des plans départementaux d'élimination des déchets ménagers mais surtout exigeait qu'au 1^{er} juillet 2002, les décharges ne soient plus que des Centres de Stockage de Déchets « Ultimes » non susceptibles d'être traités dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction du caractère polluant et dangereux. Cependant, force est de constater que les 10 ans donnés pour atteindre ces objectifs se sont avérés trop prétentieux, des efforts en matière de recyclage ont tout de même été faits (l'essor des déchetteries en est l'exemple).

En effet, depuis ces dernières années, l'attention s'est plutôt portée sur la gestion des déchets ménagers ou ordures ménagères qui correspondent aux déchets collectés résultant de l'activité domestique des ménages et aux déchets assimilés tels que ceux issus de l'artisanat, des commerces et de l'industrie mais collectés dans les mêmes conditions que les déchets des ménages (ADEME, 1995). Beaucoup de progrès restent encore à faire pour les autres classes de déchets comme les déchets des bâtiments ou les déchets industriels banals.

I.1.3 Quantités de déchets ménagers produits

La quantité d'ordures ménagères atteint environ 28 millions de tonnes (ADEME, 2000-b), soit 440 kg/hab/an. Cette production a doublé entre 1960 et 2000 connaissant une forte accélération depuis les années 1980. L'évolution de la production des déchets ménagers depuis les années 1960 en France est présentée tableau I-1 :

Tableau I- 1 : Quantités d'ordures ménagères produites depuis les années soixantes, en France

Années	1960	1980	1990	1998
Quantités de déchets ménagers (kg/hab/an)	220	290	360	440

En moyenne, la quantité de déchets ménagers produits augmente entre 1,2 % et 2 % par an (rapport Sénat, 1999). Ainsi, on peut estimer une production proche de 475 kg/hab/an pour les années 2002-2003. Les ordures ménagères des ménages représentent 80 % des déchets ménagers, soit environ 22 millions de tonnes (ADEME, 2000-b). Quotidiennement, un français produit 1 kg d'ordures ménagères soit 2 fois moins qu'un américain mais 10 fois plus qu'un habitant d'un Pays en Développement (ADEME, 1995). La progression constante des déchets est due à la fois à l'évolution démographique et à l'amélioration du niveau de vie avec pour corollaire une augmentation des déchets d'emballage notamment. En 2002, environ 100 milliards d'emballages ont été jetés (Lewino, 2002).

I.1.4 Composition physico-chimique des déchets ménagers

I.1.4.1 Composition physique

Une composition détaillée des déchets ménagers a été évaluée après une campagne de tri national organisée par l'ADEME en 1993 (MODECOM, 1993). Les déchets sont répartis selon des fractions spécifiques comme les plastiques, les papiers cartons, les complexes (emballages Tétra brick), les putrescibles, les CNC : Combustibles Non Classés (bois, caoutchouc), les textiles, les textiles sanitaires (couches, coton hygiénique), les INC : Incombustibles Non Classés (pierres, gravats), les verres, les métaux et les déchets spéciaux (piles). Les déchets de taille inférieure à 20 mm représentent 20 % de la masse moyenne humide du déchet ménager, leur tri a permis de déterminer la présence de 50,5 % de déchets putrescibles, de 41,7 % d'INC, de 4,5% de verre et de 2,4 % de CNC (ADEME, 1999-a). Ces valeurs ont été prises en compte lors de détermination de la composition globale des ordures ménagères (tableau I-2).

Tableau I- 2 : Composition physique d'un déchet ménager de 1993 (ADEME, 2000-b)

	% massique humide	kg/hab/an
Déchets putrescibles	28,8	130
Papiers/cartons	25,3	115
Textiles sanitaires	3,1	14
Textiles	2,6	12
Plastiques	11,1	51
Complexes	1,4	6
Combustibles divers	3,2	15
Verre	13,1	60
Métaux	4,1	19
Incombustibles divers	6,8	31
Déchets spéciaux	0,5	2
Total	100,0	455

Les déchets ménagers sont constitués principalement de déchets putrescibles et de déchets d'emballage (plastiques, papiers cartons, complexes, verre et métaux). Ces derniers représentent 55 % du poids des déchets. Comme dans tous les pays industrialisés, le papier-carton est l'un des principaux emballages rejetés, par contre la part importante de verre est l'une des particularités des pays européens (ADEME, 1995).

Les emballages exprimés en masse sèche peuvent même constituer 83 % du déchet, à l'inverse les putrescibles riches en humidité ne représentent plus que 16 % en masse de déchet sec (ADEME, 1998). Toutefois, la composition d'un déchet ménager actuel a très certainement évolué par rapport à cette référence de 1993 en raison notamment de l'augmentation du niveau de vie, de l'évolution des produits de consommation et de la systématisation du tri à la source.

I.1.4.2 Composition chimique

Lors de la campagne de tri des déchets ménagers de 1993, une caractérisation plus précise du type de composés présent dans un déchet ménager a été également réalisée (tableau I-3) :

Tableau I- 3 : Caractéristiques d'un déchet ménager de 1993 (ADEME, 1999-a)

Paramètre analysé	Teneur moyenne
Taux d'humidité	35 % MH (Masse Humide)
Matière organique totale	59,2 % MS (Masse Sèche)
Carbone	33,4 % (MS)
Chlore	14 g/kg (MS)
Soufre	2,8 g/kg (MS)
Azote organique	7,3 g/kg (MS)
Fluor	58 mg/kg (MS)
Bore	14 mg/kg (MS)
Cadmium	4 mg/kg (MS)
Cobalt	113 mg/kg (MS)
Chrome	183 mg/kg (MS)
Cuivre	1048 mg/kg (MS)
Manganèse	412 mg/kg (MS)
Mercuré	3 mg/kg (MS)
Nickel	48 mg/kg (MS)
Plomb	795 mg/kg (MS)
Zinc	1000 mg/kg (MS)

Ces teneurs représentent le potentiel polluant d'un déchet ménager ; cette pollution est d'origine organique, minérale et métallique. La matière organique est apportée en grande partie par les fractions putrescibles, papier carton et plastique ; la matière organique azotée est quant à elle fournie principalement par les putrescibles mais également par les textiles et par les CNC.

Les éléments minéraux et métalliques sont générés par les fractions telles que le verre, les INC, les plastiques, les métaux. Ils peuvent également provenir des colorants par exemple utilisés pour les textiles.

La diversité des constituants présents dans un déchet ménager contribue à la pollution hétérogène générée. Ainsi, il apparaît nécessaire et indispensable d'assurer leur gestion mais surtout leur traitement.

I.2 Elimination des déchets ménagers

I.2.1 Les différentes techniques utilisées

Durant de nombreuses années, la mise en décharge aujourd'hui communément appelé Centre de Stockage des Déchets a été le moyen le plus simple et le plus économique pour faire disparaître les déchets. Puis à partir des années 1970, une quantité de déchets a été incinérée. Le nombre d'incinérateurs s'est donc multiplié dans les années 1980 pour devenir, avec l'enfouissement, l'un des principaux moyens de traitement. En 1995, 85 % des déchets étaient éliminés par ces deux techniques (rapport Sénat, 1999). Toutefois, le coût de l'incinération restait encore à cette époque 2 fois plus élevé que celui du stockage en centres (CIRED, 1997), ce qui permet de justifier aujourd'hui la prédominance des CSD (en 1998, 40 % des déchets sont encore mis en décharge (ADEME, 2000-a)).

Cependant, d'autres filières telles que le compostage et le recyclage émergent et pourraient être de plus en plus utilisées, actuellement elles éliminent respectivement 7 % et 8,6 % des

déchets. De nouveaux traitements tels que la méthanisation et le traitement mécano biologique sont également à l'étude (ADEME, 2000-a).

I.2.2 Enfouissement

I.2.2.1 Réglementation et définitions

A ce jour, la principale voie de traitement des déchets en France est la mise en décharge, cette technique est également très utilisée dans les pays européens, comme l'Allemagne, l'Espagne et le Royaume Uni (rapport Sénat, 1999). Toutefois son utilisation est de plus en plus réglementée depuis les années 1970 (loi n°75-663 et loi n°76-663 relative aux Installations Classées pour la Protection de l'Environnement). Depuis l'instruction technique du 11 mars 1987, les décharges brutes communales ne sont plus autorisées. Ces décharges faisaient l'objet d'apports réguliers, exploitées directement par une collectivité ou laissées à la disposition de ses administrés. Il ne faut pas les confondre avec les dépôts sauvages qui résultent le plus souvent d'apports clandestins réalisés par des particuliers pour se débarrasser des déchets qui ne sont pas pris en compte par les services traditionnels de collecte des ordures ménagères (ADEME, 1996). Ainsi, à la suite de la législation des ICPE, les décharges contrôlées de déchets ménagers et assimilés ou les centres d'enfouissement techniques, récemment appelés centres de stockage sont créés (ADEME, 1996). Ces centres sont dits de classe II, ils reçoivent des déchets évolutifs, biodégradables (ordures ménagères, déchets de voirie, déchets verts et boues...) et des déchets peu évolutifs, peu fermentescibles avec un caractère polluant modéré (déchets de plastiques, encombrants domestiques, mâchefers, cendres...). Les conditions d'implantation, d'aménagement, d'exploitation et de surveillance sont donc imposées en raison des nombreux risques causés sur la santé publique et l'environnement (risque d'explosion et d'incendie, bruit, odeurs, pollutions possibles des eaux et des sols, effet de serre et nuisances paysagères). La loi du 13 juillet 1992 puis l'arrêté du 9 septembre 1997 modifié par l'arrêté du 31 décembre 2001 et par l'arrêté du 3 avril 2002 insistent sur les conditions à respecter pour mettre en place ces sites, dans le but de limiter au maximum les impacts environnementaux, ce qui nécessite une bonne connaissance des réactions intrinsèques à la décharge.

I.2.2.2 Nombre de sites en France

En 1996, sur 12500 décharges en France, 4700 sont encore des décharges brutes, 6700 sont des décharges contrôlées et 1100 sont des centres de stockage (rapport Sénat, 1999). Malgré un effort considérable pour résorber les décharges brutes, utilisées en grande partie dans des communes de moins de 500 habitants, il reste encore de nombreuses décharges qui ne respectent pas l'ensemble des prescriptions de l'instruction technique de 1987.

La connaissance des différents dommages susceptibles d'être causés par une décharge (risques sur la santé et sur l'environnement) met en évidence l'intérêt d'utiliser des CSD conformes aux réglementations actuelles qui contrôlent les principaux vecteurs de pollution (le lixiviat et le biogaz) générés au cours de l'exploitation du site.

I.2.2.3 Flux polluants générés par le Centre de Stockage des Déchets

- le lixiviat

Le lixiviat désigne les eaux qui ont percolé à travers le massif de déchets en se chargeant mécaniquement, bactériologiquement mais surtout chimiquement de substances minérales et organiques (Navarro et al., 1988). Cette pollution est essentiellement de type organique, azotée et environnementale (couleur et odeur), elle perdure tout au long de la vie du CSD. Les principaux paramètres mesurés sont la Demande Chimique en Oxygène (DCO), la Demande Biologique en Oxygène (DBO₅), le Carbone Organique Total (COT), la teneur en matière azotée et phosphorée (azote organique, NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻, phosphore total, PO₄³⁻), le pH, la conductivité, la concentration en métaux lourds (Fe, Zn, Cu, Cd, Pb, Hg, Ni, Ag), les teneurs

en micropolluants organiques (hydrocarbures, phénols, pesticides et solvants), les acides gras volatils (AGV) puis les organismes pathogènes (coliformes totaux), (ADEME, 1996).

Les lixiviats qui doivent être récupérés, sont ensuite traités pour éliminer leur caractère polluant. Les techniques de traitement mises en œuvre sont variables et en 2000 près de 50 % des lixiviats regagnent les stations d'épuration urbaines sans traitement préalable (Ronsoux, 2000), néanmoins les traitements in situ deviennent de plus en plus nombreux.

Les traitements sont de type physico-chimique ou biologique, cependant le traitement utilisé doit au cours du temps s'adapter à la nature du lixiviat généré. En effet, un lixiviat jeune, fortement chargé en matière organique pourra être traité par voie biologique alors qu'un traitement physico-chimique sera plus efficace pour un lixiviat vieux, avec une charge organique faible et réfractaire (Mc Bean et al., 1995). De plus en plus, la recirculation du lixiviat sur les déchets est prise en compte dans les techniques de traitement du lixiviat. Mc Créanor (1998) estime que la recirculation des lixiviats est beaucoup moins chère que les méthodes de traitements classiques. Contrairement à ce que beaucoup pensent, la recirculation des lixiviats n'engendre pas de phénomènes d'accumulation excessive des polluants dans les lixiviats. Elle aurait même un effet important sur le relargage des métaux dans la mesure où aux processus de dilution fréquemment rencontrés, se substitueraient des mécanismes de précipitation diminuant ainsi les concentrations en métaux (Erses et Onay, 2003 ; ADEME, 1999-b).

- le biogaz

La dégradation anaérobie des déchets enfouis conduit à la production de plusieurs types de gaz (tableau I-4) dont le rejet dans l'atmosphère génère de nombreux risques (explosion, incendie, effet de serre et odeurs). Aussi, il est nécessaire de les récupérer pour les traiter.

Tableau I- 4 : Composition du biogaz produit sur site (dossier TSM, 2000 ; El Fadel et al., 1997)

Composé	Concentrations maximales
CH ₄	30-60 % en volume
CO ₂	34-46 % en volume
H ₂ S	0 à 40 ppm
Composés soufrés totaux	<100 ppm
Composés halogénés totaux	<300 ppm
Hydrocarbures	<0,2 %
H ₂	0-5 % en volume
Azote ammoniacal	<20 ppm
N ₂	0-3 % en volume
O ₂	3-5 % en volume
Eau	4 % en volume à 30 °C

Ces teneurs évoluent au cours de la dégradation des déchets, elles seront évaluées plus en détail dans la partie II. 1. 3. En respect de la réglementation en vigueur, le biogaz est collecté à l'aide de drains placés souvent au sein du massif de déchets, puis évacué vers une torchère qui en assure sa combustion. De plus en plus, le biogaz est valorisé au lieu d'être éliminé. Les efforts de valorisation se portent essentiellement sur la production d'électricité et sur la production de chaleur.

Toutefois, la production du biogaz varie fortement au cours du stockage des déchets, avec une émission qui peut durer une dizaine d'années (rythme de croissance exponentielle dans les premières années puis lente décroissance), mais aussi perdurer bien après la fermeture de

la décharge. Le taux de production de méthane d'une décharge classique est estimé entre 0,5 à 10 m³/tonne de déchet/an (Budka, 2000).

La qualité et la quantité du biogaz et du lixiviat générés évoluent au cours du temps, nécessitant des techniques de valorisation et de traitement évolutives et coûteuses. Les aménagements relatifs au lixiviat et au biogaz représentent environ 20 % du coût de stockage (rapport Sénat, 1999), le coût global de stockage étant compris entre 40 euros et 92 euros par tonne de déchet (20 à 49 euros par habitant) (ADEME, 2000-a). De plus, ce coût de stockage comprend les coûts d'élimination et de valorisation du lixiviat et du biogaz produits lors du suivi post exploitation.

I.2.2.4 Suivi post exploitation

Cette phase est obligatoire d'après l'arrêté du 9 septembre 1997. La production du lixiviat et du biogaz se poursuit en effet après la fermeture du site, ce qui implique leur récupération et leur élimination. La mise en place de cette période de suivi, réglementée à 30 ans (arrêté du 9 septembre 1997) devient indispensable pour s'assurer de la pérennité du CSD vis-à-vis du milieu environnant.

Aux Etats-Unis, un suivi minimum post exploitation de 30 ans est également obligatoire (Delineau et Budka, 2000).

Lors de ce suivi, les principaux paramètres contrôlés sont : le maintien du profil topographique nécessaire à la bonne gestion des eaux de ruissellement superficielles, l'analyse des lixiviats, l'analyse du biogaz, l'analyse des eaux souterraines et des eaux de ruissellement, mais en aucun cas il n'est imposé une caractérisation de la phase piégée dans la décharge : seuls les rejets servent d'indicateur de stabilisation. Or les paramètres analysés sur le rejet peuvent devenir constants alors qu'au cœur même de la décharge le système reste évolutif.

L'arrêt du suivi post exploitation correspond donc à ce jour à un état où il n'y a plus de production de gaz et où la pollution du lixiviat relargué est inférieure aux conditions de rejets. L'arrêté du 9 septembre 1997, modifié par l'arrêté du 31 décembre 2001, donne les critères minimaux applicables aux rejets liquides dans le milieu naturel (tableau I-5).

Tableau I- 5 : Valeurs limites des paramètres des rejets liquides acceptables dans le milieu naturel (arrêté du 9 septembre 1997 modifié par arrêté du 31 décembre 2001)

Matières En Suspension Totale (MEST)	<100 mg/L si flux journalier max <15 kg/j
COT	<70 mg/L
DCO	<300 mg/L si flux journalier max <100 kg/j
DBO₅	<100 mg/L si flux journalier max <30 kg/j
Azote global	Teneur mensuelle <30 mg/L si flux journalier max >50 kg/j
Phosphore total	<10 mg/L si flux journalier max >15 kg/j
Phénols	<0,1 mg/L si le rejet dépasse 1 g/j
Métaux totaux dont Cr, Cd, Hg, Pb, As, Ni, Zn, Mn, Sn, Fe, Al	<15 mg/L
Hydrocarbures totaux	<10 mg/L si le rejet dépasse 100 g/j
Composés organiques halogénés	<1 mg/L si le rejet dépasse 30 g/j

Même si le suivi du biogaz, du lixiviat et du tassement répondent à des critères communs, il est difficile de déterminer des valeurs seuils représentatives de l'arrêt du suivi pour tous les CSD. Ces critères suivis sont en effet des indicateurs trop globaux de l'état polluant du déchet et des risques potentiels causés par le CSD. Aussi, des études tentent de mieux caractériser un déchet stabilisé après enfouissement à l'aide des caractéristiques intrinsèques du déchet (Barina et al., 2002 ; Kelly, 2002).

I.2.2.5 Le bioréacteur ou comment accélérer la dégradation des déchets

La nécessité de cette phase post exploitation entraîne des coûts supplémentaires, environ 10 % du coût global de stockage.

L'une des solutions possibles pour réduire ces coûts d'exploitation est de recirculer le lixiviat sur les déchets. Cette technique est principalement expérimentée aux Etats-Unis, en Australie et en Allemagne (Reinhart et Al-Yousfi, 1996 ; Yuen, 1999) dans le cadre du « bioréacteur ». Le concept du bioréacteur ou stockage bioactif permet en partie de maîtriser les processus d'évolution des déchets fermentescibles dans une enceinte confinée en vue de transformer et de stabiliser la fraction facilement et modérément fermentescible des déchets, dans un temps compatible avec la période d'exploitation (Delineau et Budka, 2000). Ce type de procédé permettrait de réduire les coûts de suivi à long terme, les impacts environnementaux et d'accéder à un déchet stabilisé, en équilibre avec son milieu environnant.

II Mécanismes et caractéristiques de dégradation d'un déchet ménager

II.1 Les différentes phases de dégradation et le suivi de la dégradation des déchets

II.1.1 Evolution au cours du temps

Le massif de déchets enfouis est un gigantesque bioréacteur où se déroule une multitude de réactions biologiques et chimiques. La dégradation des déchets s'effectue en plusieurs étapes fortement liées à la présence de microorganismes spécifiques à chaque phase de dégradation.

La première phase de dégradation, appelée phase aérobie s'effectue juste après la mise en centres de stockage, en présence d'oxygène. L'activité de bactéries aérobies strictes permet la dégradation de la matière organique facilement dégradable et oxydable. A partir d'une modélisation obtenue sur le site de Montech, Aguilar et al. (1999) estiment qu'en moyenne 5 à 15 % de la matière organique biodégradable est consommée. De plus, cette phase est caractérisée par une élévation de la température comprise entre 50 et 70°C. Cette première étape est importante, dans le sens où elle est le premier maillon de la dégradation et que le déroulement des autres phases de dégradation en découlent (Delineau et Budka, 2000). La durée de cette étape est courte, limitée par la présence d'oxygène, elle peut durer quelques semaines, au maximum un mois (Mc Bean et al., 1995 ; Thonart et al., 1997 ; Delineau et Budka, 2000).

La phase anaérobie est beaucoup plus longue et plus complexe (Christensen et Kjeldsen, 1989). La dégradation anaérobie de la matière organique s'effectue en plusieurs étapes, chacune ayant ses propres microorganismes (Farquhar et Rovers, 1973), le produit de la dégradation d'une bioréaction pouvant être utilisé comme substrat pour la bioréaction suivante. Trois grands types de population bactérienne se distinguent successivement : bactéries fermentatives, acétogènes et méthanogènes. Cette phase comprend 5 étapes : l'hydrolyse, l'acidogénèse (ou fermentation acide), l'acétogénèse, la méthanogénèse et l'étape de maturation (annexe 1). La dernière étape associée à la stabilisation du système et correspondant à la fin des phénomènes de dégradation, donc à la stabilisation de la matière organique et à la chute de la production de biogaz, survient après de nombreuses années, environ 40 ans après l'enfouissement des déchets (dossier TSM, 2000). Elle consiste à la métabolisation de la matière organique faiblement dégradable en molécules complexes de type acides humiques et acides fulviques (Delineau et Budka, 2000). La connaissance et la

caractérisation de ces composés permet donc d'affirmer que la décharge a atteint un état de stabilisation.

Les phénomènes survenant au cours de cette phase sont en général peu définis car beaucoup trop longs à mettre en évidence. Les suivis réalisés sur cette phase sont souvent trop courts pour voir une évolution. Certains auteurs (Kjeldsen et al., 2002) ont tenté de prévoir les phénomènes dans le long terme de cette phase. Une succession de phénomènes se produirait : une première phase nommée « oxydation du méthane », caractérisée par une entrée progressive de l'air serait réalisée en surface. Une deuxième phase appelée « intrusion de l'air » indiquerait une oxydation du méthane quasiment complète en surface et au sein du massif de déchets, les teneurs en dioxyde de carbone augmentant alors légèrement ainsi que les teneurs en azote. L'oxygène serait alors consommé rapidement. La dernière phase intitulée « dioxyde de carbone » mettrait en évidence la prédominance des gaz CO_2 , N_2 et O_2 caractérisant des conditions aérobies, où les composés organiques et les espèces inorganiques réduites seraient oxydés.

Le lixiviat et le biogaz sont produits tout au long de la dégradation des déchets. D'après Wagner et Vassel (1998), la composition du lixiviat est une photographie de l'état de l'évolution du déchet. L'évolution de la qualité du biogaz et du lixiviat au cours du temps peut être séparée en cinq phases (annexe 2) selon Farquhar et Rovers (1973) ; Christensen et Kjeldsen (1989).

La première phase correspond à la décomposition en milieu aérobie, elle se caractérise par une augmentation de la charge organique du lixiviat et par un dégagement de dioxyde de carbone.

L'acidogénèse en milieu anaérobie se traduit par la libération des acides gras volatils (teneurs en AGV et en DCO élevées), par une forte teneur en acide carbonique (valeur en TAC élevée), par une diminution du pH ce qui entraîne une solubilisation des éléments minéraux et des métaux lourds présents au sein du déchet. Les fortes teneurs en CO_2 relargué accentuent également la dissolution des espèces.

La phase III ou acétogénèse se caractérise par une diminution de la charge organique du lixiviat causée par la disparition des AGV. A l'inverse, le pH augmente jusqu'à la neutralité, ce qui favorise le relargage des hydrogencarbonates en solution. Le milieu devient ainsi tamponné, permettant le développement des bactéries méthanogènes. Leur croissance se remarque par la production progressive de méthane et par la disparition de l'hydrogène au cours de cette phase. Les conditions du milieu devenant de plus en plus réductrices (valeur E_H faible) limitent la dissolution des espèces minérales.

La phase IV ou phase méthanogène correspond à des teneurs en méthane importantes, de l'ordre de 50 à 60 % en volume et des teneurs en dioxyde de carbone comprises entre 40 et 50 % en volume. Exceptée la forte production de biogaz, le lixiviat produit présente une faible DCO représentative d'une matière organique difficilement biodégradable, un relargage en éléments minéraux et métalliques très limité en raison d'une réduction très importante des espèces tels que les sulfates par exemple. La présence importante des sulfures contribue fortement à la précipitation d'espèces métalliques.

La phase V ou maturation est mise en évidence par la chute de la production de méthane, marquée également par une entrée progressive d'air dans le long terme au sein du milieu. La matière organique relarguée est en grande partie représentée par de la DCO dure, par des macromolécules organiques. L'oxydation par l'entrée d'air au sein du massif peut entraîner le relargage de métaux lourds fortement retenus aux composés organiques ou à des espèces réduites (sulfures). Ces derniers résultats sont rarement observés sur site car étant prévus pour le long terme.

II.1.2 Composition du lixiviat au cours de la dégradation

Les valeurs de paramètres globaux des lixiviats au cours des phases spécifiques de dégradation des déchets ont été répertoriées dans le tableau suivant :

Tableau I- 6 : Gammes de valeurs des lixiviats générés au cours des phases de dégradation

(rapport Antéa, 1997)

Phases définies par Christensen et Kjeldsen (1989)	I (hydrolyse)	II (acidogénèse)	III et IV (méthanogénèse)	V (maturation)
Phases définies par Pohland et al. (1983)	II (hydrolyse)	III	IV	V
pH	6 à 7	4,7 à 7,7	6,3 à 8,8	7,1 à 8,8
E _H (mV)	40 à 80	- 240 à 80	- 70 à - 240	100 à 160
Conductivité (mS/cm)	2,4 à 3,3	1,6 à 17,1	2,9 à 7,7	1,4 à 4,5
DCO (mgO ₂ /L)	500 à 20000	1500 à 72000	800 à 10000	30 à 900
DBO ₅ (mgO ₂ /L)	100 à 11000	1000 à 58000	600 à 3400	4 à 120
NTK (mgN/L)	180 à 860	14 à 1900	25 à 80	7 à 500
NH ₄ ⁺ (mgN/L)	120 à 225	2 à 1030	6 à 430	6 à 430
NO ₃ ⁻ (mgN/L)	0,1 à 51	0,05 à 19	0	0,5 à 0,6
Cl ⁻ (mg/L)	30 à 5000	30 à 5000	30 à 5000	30 à 5000
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	10 à 458	10 à 3240	0	6 à 430
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	0,6 à 1,7	0,16 à 120	0,7 à 14	0,16 à 54
Cu (mg/L)	0,10 à 0,40	2,0 à 0,05	0,10 à 0,20	0,02 à 0,60
Cd (mg/L)	<0,005 à 0,01	<0,005 à 0,40	<0,005 à 0,01	0,004
Cr (mg/L)	0,023 à 0,30	0,06 à 20	0,05	0,05
Ni (mg/L)	0,02 à 1,55	0,03 à 80	0,1 à 1	0,07
Pb (mg/L)	0,001 à 0,004	0,01 à 1,44	0,01 à 0,1	0,01 à 0,1
Fe (mg/L)	68 à 370	100 à 2000	115 à 340	4 à 20
Zn (mg/L)	0,06 à 20	0,65 à 200	0,4 à 6	0,4

Ces valeurs mesurées sur plusieurs sites par Pohland et al. (1983) sont corrélées avec l'évolution donnée par Christensen et Kjeldsen (1989). Les variations des valeurs des paramètres pour chaque phase sont toutefois importantes, ce qui met en évidence la difficulté de calquer l'évolution théorique des paramètres avec celle mesurée. Ces résultats mettent en évidence les paramètres évoluant avec les phases de dégradation (pH, conductivité, DCO, DBO₅, NTK, sulfates et fer) et les espèces dont les teneurs ne sont pas dépendantes des changements de phase comme par exemple les chlorures. Les éléments sulfates apparaissent comme un bon indicateur de la phase méthanogène, car leur réduction en sulfures est significative de cette phase.

Des auteurs (Millot, 1986 ; Ramade, 1998) ont tenté de classer des lixiviats d'âges différents à partir de leur biodégradabilité représentée par le rapport DBO₅/DCO (tableau I-7) :

Tableau I- 7 : Classement des lixiviats selon leur âge (Millot, 1986 ; Ramade, 1998)

	Lixiviats jeunes	Lixiviats intermédiaires	Lixiviats stabilisés
Age de la décharge	< à 5 ans	5 à 10 ans	> à 10 ans
pH	< 7	≈7	> 7
DCO (gO ₂ .L ⁻¹)	> 20	3 à 15	< 2
Biodégradabilité (DBO ₅ /DCO)	moyenne > 0,3	assez faible 0,1 à 0,3	très faible < 0,1
Concentration en acides organiques	forte, > 80% du COT	moyenne, 20 à 30 % du COT	nulle
Charge organique	prédominance des acides gras volatils	réduction des acides gras volatils	prédominance des macromolécules
Profil en CLG (Chromatographie liquide sur gel)	rareté relative des composés de haut Poids Moléculaire (PM)	mélange de composés organiques de PM>500 Da, d'acides carboxyliques et de composés de faible PM	prédominance de composés organiques de PM élevés (>5000 KDa)

Ce type de classement peut ensuite être relié aux phases de dégradation du déchet décrites par Christensen et Kjeldsen (1989). Les conclusions sont les suivantes : un lixiviat jeune, âgé de moins de 5 ans se situerait dans les premières phases de dégradation (hydrolyse, acidogénèse), la production d'un lixiviat de 5 à 10 ans, nommé intermédiaire correspondrait à la mise en place des phases acétogènes, méthanogènes. Un lixiviat dit stabilisé, âgé de plus de 10 ans appartiendrait aux phases de fin de dégradation (méthanogénèse et maturation).

Cependant, la qualité du lixiviat produit n'évolue pas toujours de façon idéale en fonction de l'âge de dégradation du déchet. Des analyses de lixiviats réalisées par le CReED (OGSI, 2001) sur 4 sites ont mis en évidence des incohérences entre la qualité du lixiviat et l'âge de dégradation du déchet (annexe 3). Des facteurs liés au site (conditions d'enfouissement, climat) et aux déchets (composition, quantité) ont de forts impacts sur la production et la qualité du lixiviat (El Fadel et al., 2002).

Si l'on se réfère à l'annexe 3, les paramètres nature des déchets, type de couverture, pluviométrie sont responsables de la qualité et de la quantité des lixiviats produits. L'âge du lixiviat n'est pas le facteur déterminant pour définir l'état de dégradation du déchet. La nécessité de définir d'autres paramètres indicateurs s'impose. La détermination d'un lixiviat stabilisé d'après la classification de Millot (1986) n'est pas toujours juste. Les caractéristiques du site et du déchet semblent être des indicateurs de l'état de stabilisation beaucoup plus probants.

De ce fait il est difficile d'attribuer une durée à chaque étape de dégradation, les vitesses d'évolution sont très variables d'une décharge à une autre, en raison notamment des caractéristiques de chaque site.

La méthanogénèse peut dans certains cas, débiter au bout de 6 mois (Mc Bean et al., 1995), d'un an (M.C LO, 1996) ou à l'inverse après 10 ans d'enfouissement des déchets (ADEME, 1999-b).

II.1.3 Production de biogaz au cours de la dégradation

La production de biogaz, essentiellement en CO₂ et en CH₄ varie au cours de la dégradation du déchet (annexe 2), elle se stabilise à son maximum durant la méthanogénèse puis devient minimale au cours de la maturation des déchets, caractérisant la fin des mécanismes de dégradation. Cette production est fortement dépendante de la nature du déchet, de l'âge du déchet, de la teneur en humidité nécessaire au développement des bactéries méthanogènes, du pH, la population microbienne présente, de la température, de la qualité des nutriments présents et de la teneur en matière organique (Mc Bean et al., 1995).

La composition du biogaz est fonction du type de composés se trouvant dans le déchet. Les teneurs en cellulose, protéine et lipide sont les principales sources de matière organique dans un déchet ménager. La production de biogaz libérée par ces composés permet d'estimer quelle catégorie de déchet génère le plus de gaz (tableau I-8) :

Tableau I- 8 : Productions optimales de biogaz pour différents types de substrats (Mc Bean et al., 1995)

	Biogaz produit (L/kg de déchet)	% CH ₄
Cellulose	829	50
Protéines	988	51,5
Lipides	1430	71,4

Les lipides sont les composés qui sont capables de générer beaucoup de biogaz et particulièrement du méthane. La composition d'un déchet ménager contient toutefois en grande majorité de la cellulose entre 40 à 50 % et peu de protéines (Barlaz et al., 1989). Ainsi, le biogaz produit est en majeure partie généré après dégradation de la cellulose.

Les différentes catégories qui constituent le déchet ménager n'ont pas les mêmes vitesses de dégradation ; les putrescibles, les déchets verts, les sucres vont se dégrader rapidement durant les premières phases de dégradation. A l'inverse, certains composés comme le papier, le carton, le bois vont se dégrader beaucoup plus lentement. Si l'on considère que le taux de production de biogaz est basé sur des modèles cinétiques du premier ordre, le temps de demi-vie des déchets putrescibles est estimée à une demie année alors que celui des papiers-cartons est de 5 ans (Mc Bean et al., 1995). La production de gaz s'effectue donc en deux temps, une production rapide due aux déchets putrescibles puis une production longue associée principalement aux papiers-cartons ou à la cellulose. Les taux de production de méthane estimés sur des sites de déchets ménagers sont les suivants :

Tableau I- 9: Taux de productions de méthane sur des sites de déchets ménagers

Auteurs	Volume de méthane produit (m ³ /tonne de déchet sec/an)
Barlaz et al. (1987)	0,54-26,8
El Fadel et al. (2000)	1-14
Budka (2000)	0,5-10

Les valeurs des taux de production données dépendent de la composition des déchets ménagers, des caractéristiques du site, de la fiabilité des mesures. En effet, les mesures sur site sont difficiles et peu optimisées ; une partie du biogaz généré peut être perdue soit par diffusion à travers la couverture, soit par migration, soit par oxydation à la surface (Delineau et Budka, 2000). Aussi pour une meilleure estimation des productions de gaz, de nombreux modèles (annexe 4) sont appliqués sur site pour prédire les émissions de gaz, toutefois ils ne sont pas adaptables tels quels à tous les sites car ils ont été définis dans des conditions précises, ce qui rend dans certains cas leur estimation erronée. Comme pour la qualité et la production de lixiviat, l'évolution de la production de biogaz est dépendante de certains paramètres propres au site étudié.

II.2 Facteurs influençant la dégradation des déchets

Les mécanismes de dégradation des déchets se déroulent dans des conditions particulières, en raison de la variété des populations bactériennes intervenant au cours des phases de dégradation. Les bactéries méthanogènes par exemple se développent dans un milieu très spécifique : anaérobie, neutre et réducteur. La dégradation des déchets est complète si et seulement les critères optimaux sont respectés pour certains facteurs (tableau I-10).

Tableau I- 10 : Paramètres influençant la dégradation des déchets (Yuen et al., 1995)

Facteurs	Critères
Humidité	Optimum de 60 %
Oxygène	Optimum de potentiel redox pour la méthanogénèse entre -300 et -200 mV
pH	pH optimum pour la méthanogénèse : 6-8
Alcalinité	Optimum d'alcalinité pour la méthanogénèse : 2000 mgCaCO ₃ /L Concentration maximale en acides organiques (CH ₃ COOH) : 3000 mg/L Rapport maximal acide acétique/alcalinité : 0,8
Température	Optimum de température entre 34 et 40 °C
Hydrogène	Pression partielle > 10 ⁻⁶ atm
Nutriments	Mal adapté à cause de l'hétérogénéité des déchets
Sulfates	Concentration maximale : 2400 mg/L (Oremland et Polcin, 1982)
Inhibiteurs	Concentrations en mg/L des cations inhibant la méthanogénèse Sodium: 3500-5500 Potassium: 2500-4500 Calcium: 2500-4500 Magnésium: 1000-1500 Ammonium: 1500-3000 Peu de risques pour les métaux lourds et les composés organiques car l'inhibition est possible seulement pour de fortes teneurs

- l'humidité est un facteur indispensable à l'activité bactérienne. La quantité d'eau présente initialement dans les déchets lors de leur mise en CSD n'est pas suffisante pour que les phénomènes de dégradation se déroulent correctement, l'apport d'eaux météorites est donc nécessaire. En effet, l'eau facilite les échanges de substrats, de nutriments, de tampon, la dilution des inhibiteurs et la diffusion des microorganismes dans le milieu. La méthanogénèse est réalisable si la teneur en eau est supérieure à 50 %.
- l'oxygène peut être présent par diffusion de l'air à travers la couverture. S'il n'est pas consommé rapidement en surface par les bactéries aérobies-anaérobies, il peut inhiber le développement des bactéries anaérobies strictes.
- le pH est un paramètre du milieu à prendre en compte pour que la méthanogénèse se réalise, il doit être compris entre 6 et 8. Pour des valeurs plus faibles, proches de 5, il peut favoriser la présence d'autres espèces bactériennes comme les bactéries sulfato-réductrices.
- l'alcalinité, exprimée en carbonate de calcium, joue le rôle de tampon pH du milieu. Elle peut être apportée soit naturellement par la nature du casier (ancienne carrière) ou soit par la présence de déchets spécifiques tels que les déchets de démolition (calcite).
- la température est une condition indispensable pour le développement des bactéries méthanogènes qui sont mésophiles (température comprise entre 20 et 44°C). La température apportée par les réactions aérobies est suffisante pour avoir une température élevée dans les déchets.
- la présence de sulfates en grande quantités peut inhiber la dégradation dans le sens où elle permet le développement de bactéries sulfato-réductrices qui entrent en compétition avec les bactéries méthanogènes. L'étude menée par Moreau et al. (2003) indique que la dégradation des déchets, en particulier la production de méthane peut être affectée à partir de teneurs en sulfate comprises entre 500 et 1000 mg/L.

- l'hydrogène est à la fois un produit et un substrat au cours des réactions de dégradation. Au cours de la méthanogénèse, il doit être relativement faible pour rendre possible sa consommation complète et la formation d'acétate.
- la présence de nutriments sous forme d'azote, de phosphore et de micronutriments tels que les ions Ca^{2+} , S^{2-} , Mg^{2+} , K^{+} et les métaux : fer, cuivre, zinc et cobalt sont nécessaires à la survie des bactéries.
- la quantité trop importante de micronutriments et surtout des sels minéraux peut devenir un frein au bon déroulement de la dégradation. Les espèces métalliques restent en général inférieures aux quantités inhibitrices de la dégradation des déchets. Les composés organiques en grande quantité peuvent aussi empêcher la dégradation mais peu de données ont mis en évidence ce genre de phénomène en raison de leur présence souvent limitée dans les déchets.
- l'augmentation de la densité d'un déchet sec de l'ordre de 300 kg/m^3 à 500 kg/m^3 double la production de méthane. Cet effet est encore augmenté si à ce déchet sec compacté, un apport d'eau est réalisé (Rees et Grainger, 1982). A l'inverse, une densité trop forte pour un déchet humide peut bloquer la diffusion de l'eau à l'intérieur du déchet, donc ralentir la dégradation.

II.3 Indicateurs de l'état de dégradation d'un déchet ménager extrait d'un CSD

Les déchets sont séparés selon trois grandes catégories : les inertes, les déchets non dangereux et les déchets dangereux (directive européenne 1999). L'analyse d'un déchet est indispensable pour quantifier et qualifier son caractère polluant, à la fois avant sa mise en décharge mais aussi après stabilisation au sein de la décharge permettant ainsi d'informer sur les valeurs de pollution. La détermination des caractéristiques du déchet enfoui est toutefois plus contraignante que le suivi du lixiviat et du biogaz produit puisqu'elle nécessite une mise en œuvre plus importante à la fois pour le prélèvement, le séchage et le broyage.

L'hétérogénéité du déchet rend difficile le prélèvement du déchet. De ce fait, la masse prélevée doit être suffisante pour avoir une bonne représentativité de l'échantillon. Le protocole du MODECOM (MODECOM, 1993) fixe une quantité minimale à prélever de 500 kg. Cette masse est retenue dans la norme XP X30-411 (1996) du recueil des normes AFNOR sur les déchets (2002). Toutefois, les différentes études menées par Brunner et Ernst (1986) ; Chiampo et al. (1996) ; Prudent et al. (1996) ; Meraz (1997) ; Flyhammar (1997) ; Bertanza et al. (2001) sur les déchets sont rarement mises en œuvre avec des quantités de déchet si importantes puisqu'elles varient en moyenne entre 1 et 50 kg, ce qui reste plus important que les masses prélevées lors d'études de sols où elles varient de 0,5 à 2 kg (Theocharopoulos et al., 2001).

De plus, de nombreuses études ne précisent pas la quantité de déchets prélevés pour réaliser les analyses, ce qui rend difficile la comparaison entre différents déchets.

L'hétérogénéité du déchet n'est cependant pas le seul paramètre qui rend les résultats difficiles à interpréter. La décharge est en elle-même un milieu complexe car constituée de plusieurs lots de déchets qui ont été stockés à des moments divers et à des profondeurs différentes. Ainsi, certains auteurs (Chiampo et al., 1996 ; Boda, 2002 ; Kelly, 2002) effectuent plusieurs prélèvements à différentes profondeurs sur un même site afin de réaliser un maillage des casiers et accéder à la meilleure représentativité possible de la masse de déchets enfouis.

II.3.1 Indicateurs physiques

II.3.1.1 Granulométrie du déchet

Peu d'études réalisées sur des déchets utilisent la répartition granulométrique comme caractéristique du déchet, cependant cette séparation par la taille est souvent réalisée avant toute autre analyse, ce qui permet de séparer les fractions spécifiques. La fraction des composés de petite taille, appelée en général « fines », est la plus étudiée, notamment pour son caractère biodégradable. La taille de cette fraction est de l'ordre de 20 mm (MODECOM, 1993 ; Bertanza et al., 2001), les fines peuvent être criblées en deux sous catégories : les fines grossières, (FG), de taille comprise entre 8 et 20 mm et les fines petites, (FP), de taille inférieure à 8 mm (MODECOM, 1993). Les fractions de taille importante correspondent aux gros supérieurs à 100 mm et aux moyens compris entre 20 mm et 100 mm. D'autres seuils de coupure sont appliqués dans certaines études (Von Blotnitz et al., 2001), ils sont de 80 mm et 40 mm.

La séparation par la taille s'effectue à l'aide de tamis respectant les diamètres imposés, cependant le tri par tamis peut être difficile à appliquer sur certains composés qui présentent par exemple des longueurs importantes mais des largeurs faibles (cas des fils électriques ou des tuyaux). De ce fait, la granulométrie du déchet ne peut être considérée comme un indicateur majeur de l'état de dégradation du déchet car trop dépendante de la technique employée par l'opérateur. La répartition granulométrique est davantage à utiliser sur des échantillons qui présentent de faibles tailles comme les sols où dans ce cas la séparation pour des diamètres de l'ordre du micromètres permettent de distinguer les différents composés minéraux présents dans un sol : sable, limon, argile (Blanchard, 2000).

Un autre paramètre physique qui peut fournir des informations sur la qualité d'un déchet est sa séparation par familles de déchets.

II.3.1.2 Composition du déchet

Les principales familles de déchet sont les suivantes : Putrescibles, Papiers, Cartons, Complexes, Textiles, Textiles sanitaires, Plastiques, Combustibles non Classés, Verre, Métaux, Incombustibles non classés et les Déchets Spéciaux (MODECOM, 1993). Ces catégories peuvent être subdivisées en sous catégories. Il est important de savoir par exemple que la fraction putrescible comprend les déchets d'alimentation et les déchets verts, la fraction des complexes représente les emballages essentiellement tétra bric, la fraction des combustibles non classés se compose des emballages telles que cagettes, le bois, le cuir, le caoutchouc. La fraction des incombustibles non classés comprend les matériaux inertes tels que les gravats, pierres et coquillages.

Toutefois, le tri des déchets n'est pas toujours réalisé selon ce type de classement. Certains auteurs (Morvan, 2000) séparent en sous familles les composés comme les métaux (ferreux et autres), les plastiques (films ou non) et les fines (inférieures à 8 mm ou entre 20 mm et 8 mm). D'autres auteurs (Chiampo et al., 1996) regroupent certaines familles comme le papier et le carton, le textile et le cuir ou encore le verre, les métaux et les inertes. Barlaz et al. (1990) et Boda (2002) séparent les déchets d'alimentation des déchets verts, le cuir du bois et du caoutchouc. L'analyse de la composition d'un déchet est très variable d'une étude à une autre, ce manque d'harmonie entre les familles de déchets entraîne des difficultés dans la comparaison des résultats, déjà peu facilitée par l'hétérogénéité du déchet.

Toutefois, la majorité des études s'intéressent à quelques catégories de déchets qui sont les papiers cartons et la matière organique souvent associée aux putrescibles (Flyhammar, 1997 ; Rodriguez et al., 2001 ; Guerina et al., 2002). Les composants tels que le verre, les pierres, les plastiques et les métaux sont en général éliminés du déchet en raison de leur faible caractère biodégradable et de leur difficulté de broyage.

L'analyse des paramètres physiques s'effectue en général sur le déchet brut, donc humide. Toutefois, pour des raisons d'hygiène et pour une meilleure estimation des composants du déchet, le tri peut être réalisé sur un déchet sec, obtenu après séchage à 70 °C (Morvan, 2000).

II.3.2 Indicateurs chimiques

Les caractéristiques plus intrinsèques comme les paramètres chimiques du déchet sont déterminées sur un échantillon de déchet uniforme, qui est obtenu après séchage et broyage. Certains protocoles indiquent un séchage à une température faible, de l'ordre de 40 °C (norme NF EN 13137, (AFNOR, 2002)) ou à l'air à température ambiante (Munoz-Mélendez et al., 2000) et d'autres utilisent des températures de 105, 110 °C (Meraz, 1997) pour sécher au plus vite le déchet. Le broyage et le tamisage sont réalisés jusqu'à obtenir une poudre de diamètre compris entre 200 µm et 5 mm suivant les études (norme NF EN 13137, (AFNOR, 2002) ; Rodriguez et al., 2001 ; Kelly, 2002). La plupart des tamisages sont effectués autour de 2-3 mm.

II.3.2.1 Teneurs en humidité, en matière organique et en carbone organique

- Teneur en humidité

La teneur en humidité d'un déchet est importante à mesurer car elle est nécessaire pour qu'il y ait dégradation. La teneur en humidité d'un déchet ménager respectant la composition du MODECOM de 1993 est de 35 % en poids humide. L'humidité présente dans un déchet est fortement dépendante des éléments présents. L'humidité est élevée pour les putrescibles (63 %), les fines (40 %), les papier-cartons (30 %), (ADEME, 1999-a). El Fadel et al. (2002) indique de grandes différences d'humidité entre 2 déchets ménagers qui présentent des compositions également très différentes. Des mesures réalisées sur un déchet du Liban ont montré une teneur en humidité de 60-75 % relative à une quantité importante de déchets putrescibles (62 %) alors qu'un déchet étudié aux Etats-Unis composé d'une plus faible teneur en éléments putrescibles, a une teneur en eau seulement de 20-30 %. La dégradation des déchets dont les putrescibles va entraîner une évolution des teneurs en humidité. Kelly (2002) a mesuré les teneurs en humidité de plusieurs déchets extraits de site, les résultats donnent des teneurs variant entre 30 et 40 %. Les teneurs en humidité évoluent peu pour les déchets de 4 à 7 ans (entre 30 et 32 %), de plus fortes teneurs sont évaluées pour les déchets de 8 et 11 ans respectivement 38 et 43 %. Toutefois, il est difficile de conclure que l'évolution de l'humidité des déchets est corrélée à l'âge du déchet à partir de ces résultats. En effet, chaque déchet provient d'un site différent, il a donc probablement une composition initiale différente et subi des conditions d'enfouissement différentes.

Chiampo et al. (1996) a extrait sur le site de Torino, plusieurs déchets ménagers à différentes profondeurs et a mesuré les teneurs en humidité. Le déchet situé au fond de la décharge date sûrement du début de l'exploitation que l'on estime à 12 ans, ce déchet a une teneur en humidité de 23 %. Cette valeur est plus faible que celle trouvée par Kelly (2002) pour un déchet du même âge, ce qui confirme la difficulté de corréler l'âge de dégradation du déchet à son humidité. Les teneurs des autres déchets prélevés sur le site de Torino indiquent en général une diminution progressive de l'humidité avec la hauteur d'enfouissement.

Les conditions d'enfouissement sont donc des facteurs importants à prendre en compte dans la compréhension des teneurs en humidité des déchets.

- Teneur en matière organique, perte au feu (ou solide volatil) et teneur en carbone organique

La mesure de la perte au feu apporte une indication sur la pollution organique présente dans un déchet. La teneur en solide volatil présente dans un déchet ménager de composition ADEME est de 59 % (ADEME, 1999-a). Cette valeur est différente selon les catégories de déchets considérées, les putrescibles contiennent 82 % de matière organique, les papiers-

cartons 82 %, les plastiques 92 %, les textiles 90 % et le bois 84 %, les autres composants type INC, verre, métaux génèrent au contraire de faibles pourcentages. La matière organique estimée par les solides volatils ne représente pas uniquement la matière biodégradable. Les composants présents dans le déchet doivent être bien identifiés car certains composés génèrent des taux de matière organique importants malgré leur faible dégradation au cours du temps. Les plastiques par exemple sont en effet des éléments qui contiennent de fortes teneurs en matière organique mais peu biodégradables (Kelly, 2002), ceci peut surestimer la valeur réelle de la matière organique directement reliée à l'état de dégradation du déchet. Il est donc important d'associer une teneur en matière organique à la composition du déchet.

Des mesures réalisées sur des déchets sans plastiques de 4 à 11 ans ont indiqué des valeurs de solides volatils importantes pour des déchets de 4 et 6 ans puis des valeurs diminuant pour des déchets de 7, 8 et 11 ans (Kelly, 2002). Le déchet de 11 ans a une teneur en matière organique de 43 %. La teneur en matière organique semble diminuer avec l'âge du déchet. Toutefois, pour deux déchets d'âge identique mais prélevés sur des sites différents, les valeurs peuvent être très variables. Chiampo et al. (1996) ont en effet mesuré une teneur en solides volatils égale à 12,6 % pour un déchet de 12 ans. La disparité de ces valeurs est fortement liée aux conditions initiales de chaque site (composition, enfouissement) mais également au type de protocole appliqué pour mesurer la teneur en matière organique. Les solides volatils ne sont pas mesurés par une méthode normalisée (température de chauffe et durée différentes), ce qui peut générer des erreurs dans les valeurs obtenues.

La teneur en carbone organique contenue dans le déchet est relié à l'état de dégradation du déchet. Cette valeur évolue au cours de la dégradation, une partie du carbone étant lixiviée, relarguée sous forme de biogaz. Chiampo et al. (1996) ont mis en évidence une étroite corrélation entre la matière organique et le carbone organique. Les mesures de carbone organique effectuées sur les déchets situés à différentes profondeurs dans la décharge ont indiqué des valeurs 2 fois plus faibles que celles de la matière organique, signifiant que 50 % de cette matière organique est constituée de carbone organique. Les techniques appliquées sur des échantillons solides sont présentées annexe 5.

II.3.2.2 Analyse élémentaire

Les principaux éléments mesurés sur un déchet sont le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. A partir de ces teneurs, il est possible d'estimer la qualité du déchet et également d'effectuer des comparaisons avec d'autres échantillons naturels comme les sols, les sédiments. A titre d'exemple, le rapport C/H typique d'un déchet putrescible est compris entre 5/1 et 7/1 (Meraz, 1997). La mesure du carbone déterminée sur des déchets de différente composition a indiqué des valeurs entre 8-10 % pour un déchet constitué de sols et de déchets verts alors qu'elles se situent autour de 25-35 % pour un déchet ménager contenant du papier, du bois et du textile (Bogner, 1990). Plus le déchet contient d'éléments dégradables, plus sa teneur en carbone est importante.

II.3.2.3 Teneur en cellulose

Les déchets ménagers contiennent initialement 40 à 50 % de cellulose, en majorité présente dans les papiers et cartons, 10 à 15 % de lignine et 12 % d'hémicellulose (Wang et al., 1994). La cellulose et l'hémicellulose constituent l'holocellulose, représentée par des polymères à 6 ou 5 carbones. Les principaux sucres estimés sont : le glucose, le xylose, l'arabinose, le galactose et le mannose (Boda, 2002).

La dégradation de la cellulose est longue, ce composé devient l'un des principaux producteurs de biogaz au cours des dernières phases de dégradation. Ainsi la teneur en cellulose et la potentiel méthanogène du déchet sont fortement corrélés, la cellulose et l'hémicellulose représentent 91 % du potentiel méthanogène (Barlaz et al., 1990). La teneur en cellulose mesurée sur des déchets d'âges différents a indiqué des valeurs élevées pour un déchet de 4

ans (de l'ordre de 45 %) alors qu'elles sont de 5 % pour un déchet de 11 ans. Le pourcentage de cellulose varie avec l'état de dégradation du déchet.

Toutefois, cette interprétation peut être faussée, en effet certaines études (Kelly, 2002) indiquent que la lignine, composé peu dégradé présent dans les papiers mais surtout dans les branches peut inhiber la dégradation de la cellulose. L'étude de Stinson et Ham (1995) indique notamment que la dégradation du papier journal n'est pas complète en raison de l'action de la lignine sur la dégradation de la cellulose. La lignine joue un rôle de barrière physique vis-à-vis de la cellulose, ce qui limite sa biodisponibilité.

Contrairement aux paramètres physiques, les caractéristiques chimiques du déchet mettent en évidence davantage l'état de dégradation du déchet. Toutefois, les méthodes appliquées pour définir ces paramètres sont souvent différentes, ce qui entraîne des incertitudes quant à l'interprétation des résultats en particulier pour la comparaison avec d'autres études.

II.3.3 Capacités de relargage du déchet

Afin de compléter l'analyse de l'état de dégradation d'un déchet, il est nécessaire d'estimer ses capacités de relargage pour connaître le type et la quantité de la charge polluante susceptible d'être relargués par ce déchet.

Plusieurs méthodes de laboratoire sont mises en place pour déterminer en partie ou en totalité le relargage des polluants. Ces essais en laboratoire sont supposés reproduire des phénomènes de terrain.

II.3.3.1 Définitions et type de tests

La lixiviation correspond, d'après la norme X31-210 (Blanchard, 2000), à réaliser une extraction liquide/solide d'un déchet par une solution aqueuse (ADEME, 1999-c). Les analyses sont ensuite effectuées sur le lixiviat obtenu.

Les principaux mécanismes mis en jeu au cours de la lixiviation peuvent être liés à :

- la disponibilité d'un constituant, qui se traduit par le relargage potentiel ou maximal du contenu total en constituants sous l'effet des conditions de lixiviation bien définies,
- l'extractibilité des éléments qui qualifie leur faculté à passer en solution sous les conditions opératoires du test,
- la mobilité des composants, qui se caractérise par leur capacité à migrer dans l'espace, à passer d'une forme chimique à une autre ou à changer de phase (passage du solide au liquide).

Les types de test utilisés pour estimer le relargage des polluants sont les suivants :

- les tests de lixiviation à l'équilibre qui sont des systèmes agités où les particules sont en suspension donnant lieu à des forts transferts de solubilisation.
- les tests de lixiviation dynamique, le matériau en suspension est soumis à plusieurs extractions successives.
- les tests statiques sur bloc massif granulaire compacté, les mécanismes qui interviennent sont la diffusion et le mouvement brownien.
- les tests en colonnes qui permettent de se rapprocher des conditions du terrain, la percolation simulant les phénomènes naturels d'écoulement, le transport de polluants est majoritairement convectif et dispersif.

II.3.3.2 Mise en place des techniques de lixiviation

Le choix de la méthode de lixiviation dépend de l'objectif fixé :

- estimation du caractère polluant de plusieurs matrices : réalisation simple et rapide à l'aide des tests de lixiviation par extraction

- détermination du potentiel de relargage des matrices réelles : utilisation des tests de percolation qui sont plus représentatifs des conditions réelles de transfert des polluants
- La mise en œuvre de ces tests est caractérisée par des paramètres clés, qui vont orienter les résultats obtenus (tableau I-11).

Tableau I- 11 : Paramètres des tests en batch et en colonnes (ADEME, 1999-c)

	Lixiviation par extraction Tests en batch	Essais de percolation Tests en colonnes
<i>Rapport liquide/solide</i>	1/1 à 100/1	Variable
<i>Caractéristiques du solide</i> Etat du solide Masses du solide	Broyé, tamisé (mm), souvent sec de quelques grammes à 100 g	brut ou broyé (cm), humide 10 à 100 kg
<i>Qualité des solvants</i>	Eau, solvants organiques, tampon acide ou basique	Eau
<i>Durée</i>	Courte, au plus deux jours	Longue, voire plus plusieurs mois
<i>Temps de contact</i>	Quelques heures	Temps de séjour
<i>Température</i>	Température ambiante	Température contrôlée (35 °C)
<i>Agitation</i>	variable	inexistante

Plusieurs auteurs (Lewin, 1996 ; Heasman, 1997) mettent en avant l'utilisation des tests de lixiviation en batch pour déterminer l'impact environnemental des déchets en raison d'une part de leur facilité de mise en œuvre, rapide et répétable et d'autre part de leur adaptabilité aux types de polluants recherchés. Mais, le relargage obtenu par ce type de test dépend de nombreux facteurs spécifiques liés au protocole, aux polluants et aux conditions du milieu (Heasman, 1997).

Les paramètres qui peuvent influencer le relargage de polluants sont :

- la granulométrie du déchet, elle va déterminer la surface d'échange dont va dépendre les flux de matière à l'interface liquide/solide
- la nature du solvant de lixiviation : l'eau (deminéralisée, ultrapure) est la solution la plus utilisée, elle permet d'extraire la fraction hydrosoluble des polluants. L'utilisation de solutions acides tamponnées permet d'extraire certaines fractions de polluants solubilisables en milieu acide comme les métaux. Des solutions organiques permettent de solubiliser des polluants hydrophobes, en général pour évaluer la toxicité de ces polluants.
- le rapport liquide/solide : s'il est de l'ordre de 10/1, il permet d'extraire le maximum de polluants relargables dans le long terme. De plus, des lixiviations successives avec des solutions chaque fois renouvelées donnent la capacité maximale de relargage (Wagner et Vassel, 1998). A l'inverse, des rapports faibles 1/1 fournissent un majorant de la concentration maximale relarguée, ce rapport est également favorable à la détection de la toxicité.
- la durée de lixiviation : elle est variable, de 2 minutes à 48 heures. Toutefois, des durées de 2 heures semblent nécessaires pour estimer le relargage. En moyenne, la durée d'extraction est fixée à 24 heures (ADEME, 1999-c).
- le type d'agitation : il est réalisé avec un agitateur à vitesse fixe (entre 30 à 250 tours/minutes). Plus l'agitation est forte, plus l'homogénéisation est importante.

- la température : elle est de l'ordre de 20°C, plus la température augmente, plus les échanges sont facilités. Toutefois, ce type de paramètre est rarement pris en compte dans les protocoles.

D'autres types de facteurs liés aux caractéristiques du polluant et du milieu vont influencer le relargage (Van der Sloot et al., 1997) tels que : le pH, la complexation avec des composés inorganiques et organiques, les conditions d'oxydo-réduction, les processus de reprécipitation ou de sorption. Toutefois, le paramètre commun lié à l'ensemble des phénomènes est le pH.

Le pH des tests de lixiviation est imposé par le solide ou par la solution de lixiviation. Plus le rapport liquide/solide est élevé, plus le pH est dépendant de celui de la solution utilisée et inversement. A titre d'exemple, l'utilisation d'un pH faible lors d'un test de lixiviation entraîne la remobilisation de métaux lourds alors qu'un pH fort peut les faire reprécipiter (Van der Sloot et al., 1997 ; Lagier, 2000).

La complexation par des composés minéraux ou organiques présents dans la solution éluante peut solubiliser certaines espèces métalliques, la solubilisation par complexation dépendra des conditions du pH du milieu.

Certains composés tels que les sulfures métalliques présents dans un déchet sont sensibles aux conditions d'oxydo-réduction du milieu. L'oxydation de ces composés peut remobiliser les espèces métalliques par la transformation des sulfures en sulfates, remobilisation qui sera gouvernée encore une fois par le pH (Lagier, 2000).

De nombreuses phases minérales du solide ont des capacités de sorption, vis-à-vis des cations et anions, dépendantes du pH. Par exemple, la sorption mise en évidence pour un sol est généralement liée aux teneurs en fer, à la capacité d'échange cationique et à la teneur en matière organique (Van der Sloot et al., 1997).

Les tests en batch sont des essais laboratoire, optimisés, répétables, adaptables et rapides, ce qui a incité beaucoup d'auteurs à les utiliser pour estimer le comportement et le relargage des déchets (Belevi et Baccini (1989) ; Quevaullier et al. (1996) ; Fallman et Aurell (1996) ; Lewin (1996) ; Wagner et Vasel (1998) ; Heasman (1997) ; Schwing et Jager (1997) ; Flyhammar et Hakansson (1999) ; Kruempelbeck et Ehrig (1999) ; Lagier (2000) ; Kylefors et al. (2002)).

Les tests de lixiviation sont appliqués pour de nombreux échantillons naturels (sol, sédiment, déchet), visant la plupart du temps à estimer leur impact environnemental. Toutefois, les protocoles des tests de lixiviation sont diversifiés, ce qui suscite des difficultés dans l'interprétation et la comparaison des résultats. Notamment, les normes concernant les essais de lixiviation réalisés avec les déchets diffèrent entre la France et d'autres pays (tableau I-12).

Certains auteurs (Quevaullier et al., 1996) soucieux d'harmoniser le protocole des tests de lixiviation pour permettre une meilleure comparaison des résultats, ont proposé la mise en place d'un test de référence pour estimer le caractère polluant de plusieurs matrices.

Dans cette optique, la norme EN 12457 (AFNOR, 2002) a été prise comme référence d'après le Journal Officiel des Communautés Européennes (2002) pour la mise en place de tests de lixiviation réalisés sur des déchets avant leur mise en décharge.

Ainsi, une masse de déchets humides d'environ 2 kg est broyée à une taille de 4 mm, les plastiques et les métaux supérieurs à 4 mm sont retirés avant le broyage. Si le déchet est trop humide, pour réaliser correctement le broyage il peut être séché à 40 °C. Les tests de lixiviation sont réalisés avec une masse de déchet broyé de 100 g et effectués en 4 étapes : avec un rapport liquide/solide = 2 L/kg ; avec un rapport L/S = 10 L/kg ; avec un rapport L/S = 2 L/kg suivi d'un rapport de 8 L/kg ; puis avec un rapport L/S = 10 mais avec une granulométrie inférieure à 10 mm. L'agitation préconisée est à retournement.

Tableau I- 12 : Protocoles normalisés de lixiviation des déchets (ADEME 1999-c)

Nom du test	DIN X 31-210	DIN 38414S4	TVA Eluattest	Waste research unit Leaching test
Pays	France	Allemagne	Suisse	Angleterre
Granulométrie	< 4 mm	< 10 mm	Monolithique ou granulaire	< 10 mm
Extractant	Eau distillée	Eau distillée	Eau distillée saturée en CO ₂	Eau distillée ou tampon acétique (pH = 5)
Masse lixiviée	100	100 g	100-200 g	100 g
Rapport liquide/solide	10	10	10	Variable
Durée de contact	24 h	24h	2h à 4h	2 à 9 jours
Agitation	Agitation linéaire, 60 cycles/min	Rotation lente ou agitation	Bullage au CO ₂	Agitation

Toutefois, ces critères présentés sont définis pour des déchets granulaires ou inorganiques non dangereux et également pour des déchets inertes. Les protocoles des tests de lixiviation restent encore à normaliser pour les déchets organiques dangereux ou non.

II.3.3.3 Limites à l'estimation du relargage par les tests en batch

Malgré l'utilisation fréquente des tests en laboratoire pour estimer l'impact environnemental des déchets, la transposition des résultats obtenus à la réalité du site n'est pas fiable. En effet, les tests en batch ne tiennent pas compte des processus biologiques sur le relargage des polluants, ce qui limite leur utilisation pour prédire le relargage dans le long terme des composés liés à la matière organique (Kylefors et al., 2002). Ces tests sont réalisés dans des conditions optimales (déchet séché, broyé, agité) qui ne reproduisent pas les conditions du site, le temps de contact de 24 heures est de plus trop faible pour établir un équilibre chimique suffisant entre les particules solides et le liquide puis pour permettre le développement de microorganismes. Kylefors et al. (2002) estiment toutefois que la prédiction à long terme du relargage des polluants peut être déterminée à l'aide des tests en batch seulement pour certaines espèces comme les chlorures, dont les teneurs n'évoluent pas avec la dégradation des déchets. De même, ces tests devraient être essentiellement utilisés dans des états stabilisés du déchet où l'évolution de la dégradation est faible. Belevi et Baccini (1989) ont en effet estimé le relargage à long terme de plusieurs espèces (carbone, azote, phosphore, chlorures, fer, cuivre, zinc, plomb et cadmium) à partir des tests de lixiviation pour des déchets extraits de décharges mais dans un état stabilisé.

La prédiction du relargage de polluants d'un déchet est plus représentative du cas réel si on l'estime sur colonnes, car les conditions recréées de percolation sont plus proches du site. Kylefors et al. (2002) ont mis en évidence l'utilisation du rapport L/S pour comparer le relargage des tests en batch, en colonnes et sur site et pour attribuer une valeur de relargage à un rapport L/S. A titre d'exemple, les valeurs de relargage obtenues pour les tests en colonne par rapport aux valeurs du site pour un même rapport L/S sont deux fois plus importantes. Ce résultat n'est pas toujours vérifié par les mesures sur le terrain. Il est difficile d'associer les phénomènes du site avec les conditions fortement contrôlées du pilote. La comparaison entre les 2 types de tests doit être de préférence réalisée dans des phases de dégradation identiques et dans des conditions les plus similaires possibles. Dans certains cas, où les processus biologiques interviennent peu sur l'effet du relargage, les tests en batch peuvent apporter des

informations sur la qualité du relargage sur site. Ces tests, à l'opposé des tests en colonne vont balayer une gamme plus importante de rapports liquide/solide.

II.3.4 Biodégradabilité du déchet

II.3.4.1 Définition et techniques

L'estimation de la biodégradabilité des déchets est nécessaire pour déterminer l'état de dégradation des déchets. En principe, la biodégradabilité peut être définie à partir du potentiel méthanogène des déchets.

La production de biogaz peut être mesurée soit à partir d'une approche stœchiométrique basée sur la composition brute des déchets, soit à partir de la biodégradabilité. Toutefois, l'approche purement stœchiométrique suppose une décomposition totale des constituants, ce qui donne une valeur surestimée par rapport à la mesure de biodégradabilité réalisée soit à partir des caractéristiques du déchet, soit à partir des paramètres du lixiviat ou soit à l'aide du potentiel méthanogène (tableau I-13) :

Tableau I- 13 : Techniques appliquées pour déterminer la biodégradabilité d'un déchet

Paramètres	Résultats	Référence
DBO ₅ /DCO du lixiviat	Biodégradabilité du déchet proportionnelle au rapport DBO ₅ /DCO, DBO ₅ /DCO = 0,5 pour un lixiviat jeune	Millot (1986)
Teneur en solides volatils, en matière organique des déchets	Estimation de la fraction organique biodégradable, souvent surestimée	Meraz (1997)
Cellulose/Lignine des déchets	Rapport C/L augmente avec la biodégradabilité, C/L = 4 pour un déchet jeune	Kelly (2002) ; Boda (2002)
Mesure de la lignine	Biodégradabilité = 0,83-0,028 LC, LC : lignine	Kayhanian (1995)
Tests BMP (Biochemical Methanogene Potential)	Essais en digesteurs, mesure du potentiel méthanogène du déchet	Bogner (1990) ; Rodriguez et al. (2001) ; Stinson et Ham (1995)
Méthode de STURM	Estimation de la biodégradabilité intrinsèque des composés insolubles Mesure du dioxyde de carbone émis après fermentation et comparaison à la valeur théorique en carbone organique total du déchet	Boni et Musmeci (1998)
Tests en batch dans le long terme	Essais en batch, mesure des teneurs en solides volatils avant puis après les essais	Kayhanian (1995)
Index de respiration statique (SRI) et dynamique (DRI)	Plus l'index est élevé, plus le déchet est biodégradable. Mesure en mgO ₂ /kgVS*h	Bertanza et al., (2001)

La mesure (DBO₅/DCO) de la biodégradabilité du lixiviat pour estimer la biodégradabilité d'un déchet n'est pas fiable car les caractéristiques du lixiviat produit ne sont pas toujours représentatives de l'état de dégradation de l'ensemble de la masse de déchet. Ce paramètre peut ainsi fournir une estimation erronée de la biodégradabilité du déchet. Les paramètres mesurés sur le déchet tels que les solides volatils, la lignine et la cellulose vont davantage fournir une indication sur l'état de dégradation du déchet que sur sa part biodégradable. La mesure des solides volatils est trop globale. Les teneurs en cellulose ne reflètent pas toujours la biodégradabilité du déchet, à titre d'exemple le papier journal est peu biodégradable en raison de l'effet inhibiteur de la lignine sur la dégradation de la cellulose (Stinson et Ham, 1995). En conclusion, les tests en laboratoire évaluant le potentiel de biogaz dans des conditions optimales, donnent les résultats les plus représentatifs de la biodégradabilité. Les

tests BMP sont notamment les plus utilisés et les plus cités dans la littérature (Barlaz et al., 1990 ; Boda, 2002 ; Gachet et al., 2003), plusieurs données sont ainsi disponibles sur différents déchets. De plus, leur protocole est l'un des mieux défini.

II.3.4.2 Principe des tests BMP "Biochemical Methanogene Potential"

La dégradation des déchets par les bactéries est comparable à celle de la matière organique dans les digesteurs anaérobies. De nombreuses études sont réalisées au laboratoire pour déterminer les taux de biodégradation des déchets liquides ou solides. En particulier, la mesure du potentiel biométhanogène a été mise en place et appliquée par Shelton et Tjedie (1984) sur des échantillons d'eaux usées. Le principe de cette méthode a été modifié par Bogner (1990) pour pouvoir être appliqué sur des déchets solides.

Le potentiel méthanogène déterminé est corrélé à la teneur en matière organique ou aux solides volatils (Kelly, 2002). De même, de nombreuses études (Stinson et Ham, 1995 ; Shearer, 2001) mettent en évidence la relation entre la teneur en cellulose et le potentiel méthanogène.

Kelly (2002) indique également que le potentiel méthanogène décroît exponentiellement avec l'âge du déchet, toutefois la valeur estimée à partir des tests BMP peut être variable pour un même échantillon dû à l'hétérogénéité du déchet, à l'inoculum utilisé et aux quantités de déchet mises en œuvre. De ce fait, ces tests sont souvent répétés pour avoir une valeur représentative. Quelques valeurs déterminées sur des déchets ménagers d'âges différents sont présentées (tableau I-14) :

Tableau I- 14 : Potentiels méthanogènes de déchets ménagers d'âges différents

Auteurs	Age du déchet	VCH ₄ (m ³ /tonne de déchet)
Kelly (2002)	4 ans	61
	6 ans	140,7
	8 ans	81,02
	11 ans	6,6
Bogner (1990)	16 ans	0,02

L'évolution du potentiel méthanogène pour des déchets d'âges différents est fortement dépendante de la nature initiale du déchet étudié et des conditions du milieu. De plus faibles valeurs sont toutefois mesurées pour un âge supérieur à 10 ans.

Ce paramètre en association avec la teneur en cellulose et la teneur en solides volatils peut être utilisé pour déterminer l'état stabilisé d'un déchet d'après Kelly (2002).

II.3.4.3 Autres tests respirométriques utilisés

Ces tests font partie des critères d'admissibilité des déchets ayant subi un prétraitement mécano-biologique d'après le journal officiel du 27 février 2001 en Allemagne.

Le test AT₄ évalue la biodégradabilité du déchet par la consommation d'oxygène par les microorganismes sur 4 jours et le test appelé GB₂₁ ou test de fermentation est un indicateur de la production de gaz, en la mesurant durant 21 jours. Ce paramètre est bien corrélé au test AT₄ et à la teneur en carbone organique total présente dans le lixiviat. Le protocole de ces tests est bien défini, et réalisé avec des appareils spécifiques. Il semble intéressant de les appliquer sur des déchets ménagers pour obtenir des résultats précis et comparables. L'utilisation du test AT₄ permet en plus d'obtenir un résultat significatif de la biodégradabilité des déchets en 4 jours seulement. Un déchet non traité donne des valeurs d'AT₄ comprises entre 30 à 50 mgO₂/L alors qu'un déchet prétraité doit avoir des valeurs inférieures à 5 mgO₂/L (Soyez et Plickert, 2002). Actuellement, ces types de tests ne sont pas encore très utilisés pour définir l'état de biodégradabilité d'un déchet, mais risquent de le devenir en raison des facilités de mise en œuvre et de valeurs bien définies pour une catégorie de déchet.

III Etude de la stabilisation du massif de déchets

A la fin du suivi post exploitation des Centres de Stockage des Déchets, la qualité finale du déchet stocké est un critère nécessaire à estimer pour s'assurer de son potentiel environnemental négligeable. Aujourd'hui la définition même d'un état stabilisé et l'estimation qualitative d'un déchet sont deux critères qui demandent à être définis (Hjelmar et Hansen, 2002). Au travers de la directive européenne 1999/31/EC concernant les décharges (en date du 26 avril 1999), la définition du terme « qualité finale du déchet » et « voies permettant d'atteindre cet état dans les plus brefs délais » ont été l'objet de discussions. Cette définition reste encore imprécise. Dans cette optique, des études sont aujourd'hui menées pour cibler les critères pertinents permettant de définir cet état stabilisé du déchet.

III.1 Définition de la stabilisation

III.1.1 Approche environnementale

Une décharge est considérée stable physiquement, chimiquement et biologiquement dès lors qu'elle ne perturbe plus le milieu environnant, c'est-à-dire que la probabilité que le contenu du site provoque une pollution de l'environnement ou touche la santé publique soit négligeable. Si l'état de stabilisation a été mentionné, il permet alors l'arrêt des contrôles de pollution post fermeture, du management du lixiviat et de l'élimination du gaz produit, (guide technique Waste Management paper n° 26A-Landfill completion (1995), Delineau et Budka (2000)).

La détermination de la stabilisation apparaît donc primordiale pour la gestion des centres de stockage, afin d'estimer la fin du suivi post exploitation, à la fois pour des intérêts économiques et environnementaux.

Toutefois, l'état de stabilisation du massif de déchets est atteint la plupart du temps bien après le suivi post exploitation de 30 ans (Kelly, 2002).

III.1.2 Approche via les processus de dégradation du déchet

Selon Kelly (2002), la stabilisation des déchets correspond à la conversion biologique complète de la matière dégradable en méthane et en dioxyde de carbone. Cette étape survient après la méthanogénèse, elle est appelée également phase de maturation des déchets. Elle se traduit par la diminution progressive du méthane jusqu'à disparition, liée à la présence de composés organiques réfractaires à la dégradation et par une activité bactérienne limitée. Certains auteurs (Bozkurt et al., 2000) la nomment « phase humique ». La durée de cette étape de dégradation est très longue, elle peut durer plusieurs milliers d'années (Shearer, 2001). Les données concernant les caractéristiques de cette phase sont peu nombreuses en raison de l'absence de suivi d'un site au-delà de la phase méthanogénèse (Kjeldsen et al., 2002).

Ainsi, de nombreuses définitions sont proposées (Barlaz et al. 2002). Les plus utopistes étant :

- un état où les composés de la décharge ne sont plus dans le long terme des dangers même dans des conditions extrêmes de relargage, considérant même que le moindre relargage de DBO et d'ammonium est polluant
- un état où les systèmes d'étanchéité de la décharge (couverture, géomembrane) sont infaillibles dans le temps

Les critères d'évaluation de la stabilisation du massif de déchets sont soit associés aux suivis sur site ou soit à la biodégradabilité du déchet.

Le suivi de la qualité du lixiviat, de la production et de la composition du gaz produit ainsi que l'estimation du tassement du site demeurent toutefois les grands domaines explorés pour évaluer la stabilisation d'un massif de déchets. Ces paramètres sont-ils suffisamment pertinents pour les considérer comme des indicateurs fiables ?

Le lixiviat produit par le massif de déchets n'est pas représentatif de l'état de dégradation de l'ensemble des couches de déchets présentes mais donne une information globale de l'ensemble, ce qui peut générer des erreurs sur l'estimation de l'état stabilisé (Barlaz et al., 2002). Il est donc nécessaire de ne plus se contenter d'une simple analyse de paramètres globaux mais au contraire de faire une caractérisation de la composition exacte du lixiviat.

Morris et al. (2002) indique l'atteinte de l'état stabilisé pour une production cumulée de gaz n'excédant pas 95 % de la production théorique estimée. D'après le guide technique Waste Management Paper n°26 A-Landfill Completion de 1995 (Delineau et Budka, 2000), le débit maximal de méthane doit être inférieur à 0,015 m³/h et celui de dioxyde de carbone doit être inférieur à 0,022 m³/h.

Selon Kelly (2002), les meilleurs paramètres de stabilité du déchet sont la teneur en matière organique ou solides volatils, la teneur en cellulose et la mesure du potentiel méthanogène par les tests BMP. Les valeurs de ces paramètres pour un déchet stabilisé sont estimées entre 10 et 20 % de solides volatils, entre 2 et 5 % de cellulose, entre 10 et 20 mL de méthane par g de déchet pour les tests BMP. Un autre paramètre indicateur de la stabilité des déchets est le rapport cellulose/lignine. La valeur de ce rapport est estimée à 0,2 pour un déchet stabilisé (Kelly, 2002).

Ces paramètres pour estimer la stabilisation de la décharge sont encore rarement utilisés en comparaison à l'évaluation de la composition du lixiviat, de la production de biogaz et du tassement de la décharge. Ils ont le désavantage d'une part de ne pas être validés par des études et d'autre part de présenter des difficultés de mise en œuvre (prélèvement de déchets, protocoles d'analyses non normalisés) et des résultats fortement dépendants de l'hétérogénéité du déchet. En effet, Barina et al. (2002) et Kelly (2002) ont mis en évidence des coefficients de corrélation faibles (de 0,5 à 0,6) entre certains paramètres évoluant pourtant significativement.

Une autre approche tendant à limiter le suivi post exploitation viserait à réaliser des analyses d'impact pour prévoir le moment à partir duquel la décharge n'aura plus d'impact sur l'environnement.

III.2 Etude de la stabilisation par l'intermédiaire de la matière organique du lixiviat

Le lixiviat de décharge est caractérisé par des concentrations importantes de carbone organique dissous, plusieurs centaines de mg de carbone par litre. Cette fraction de carbone organique dissous est un mélange fortement hétérogène, constitué de composés organiques non volatils et de substrats à base de protéines, de lignine, de cellulose, d'hémicellulose, de polysaccharides et de lipides (Nanny et Ratasuk, 2002). Cette matière organique dissoute va être dégradée chimiquement et biologiquement au cours du temps, minéralisée et même condensée en composés de haut poids moléculaire. La composition du carbone organique dissous du lixiviat est difficile à caractériser en raison de son évolution avec l'âge de la décharge. Quelques grandes tendances sont toutefois visibles au cours de la dégradation, comme la disparition des acides gras volatils, des amines volatils et des alcools lors du passage de l'acidogénèse à la méthanogénèse, puis également la formation de composés organiques très stables de haut poids moléculaire nommés substances humiques lors de la dernière phase de dégradation.

Des études (Mejbri, 1997 ; Calace et al., 2001 ; Kang et al., 2002) ont montré que la présence de ces macromolécules organiques augmentait avec l'âge de la décharge. Un lixiviat jeune, en phase acidogénèse présente une majorité de petites molécules inférieures à 500 Da-1000 Da (Harmsen 1983 ; Calace et al., 2001) en général associées aux acides gras volatils.

L'aromaticité et le poids moléculaire sont deux autres paramètres qui augmentent avec l'âge du lixiviat. Artiola-Fortuny et Fuller (1982) estiment que les macromolécules organiques représentent plus de 60 % du carbone organique dans un lixiviat en phase méthanogène. Lagier (2000) ont déterminé que 80 % du carbone organique dissous était constitué de macromolécules de type humique pour un lixiviat dit stabilisé. Le lixiviat stabilisé est donc caractérisé par des composés organiques de haut poids moléculaires, ces composés présents lors de la dernière phase de dégradation, surnommée également phase humique, seront plus particulièrement étudiés dans ce travail.

III.2.1 Humification

Au stade de l'humification, les substrats restants sont si réfractaires à la dégradation que l'activité microbienne est ralentie. Les processus de dégradation deviennent de plus en plus lents, la phase humique peut durer plus d'un siècle. De ce fait, peu de données sont répertoriées sur cette dernière phase de dégradation. Ainsi, la plupart des informations sur cette étape ont été déduites d'observations faites sur d'autres milieux, comme la tourbe et les sédiments (Bozkurt et al., 2000).

D'un point de vue général, la formation de l'humus provient de la dégradation des résidus animaux et végétaux qui sont constitués de 50 à 60 % de carbohydrates, de 20 à 30 % de lignine et de 1 à 3 % de protéines (Fabre, 1990). La cellulose et la lignine sont souvent associées à des substances préhumiques. Les principales théories de l'humification des composés sont les suivantes (Koivula et Hanninen, 2001) :

- les substances humiques sont obtenues après transformation de la lignine.
- les substances humiques sont des dérivés des quinones qui s'associent avec des polyphénols, des peptides et des acides aminés (Fabre, 1990 ; Koivula et Hanninen, 2001).
- les substances humiques sont d'origine en partie ou en totalité carbohydrates.

Suivant la nature du milieu, l'une des principales origines des substances humiques (lignine ou carbohydrates) va être prédominante (Koivula et Hanninen, 2001).

III.2.2 Caractéristiques des substances humiques

Les substances humiques sont des structures macromoléculaires complexes de nature polymérique (haute masse moléculaire) polyfonctionnelles à caractère acide dominant (polyélectrolyte) et colorées (Thurman, 1985).

Les substances humiques sont définies opérationnellement par leur mode d'extraction et non par leur structure ou par leurs fonctions chimiques (Thurman, 1985). Leur séparation est en effet réalisée à l'aide de leur différence de solubilité, de polarité en milieu acide ou basique (Mc Carthy et al., 1979) :

- les humines sont totalement insolubles quel que soit le pH du milieu
- les acides humiques (AH) ne sont solubles qu'en milieu alcalin
- les acides fulviques (AF) sont solubles quel que soit le pH

De nombreux auteurs (Artiola-Fortuny et Fuller, 1982 ; Weis et al., 1989 ; Aiken et Leenheer, 1993 ; Prudent et al., 1995, Senesi et al., 1996 ; Martin-Mousset et al., 1997 ; Mejbri, 1997 ; Christensen et al., 1998 ; Lagier, 2000 ; Kang et al., 2002) ont caractérisés les acides humiques et fulviques extraits de milieux naturels divers (eaux naturelles, eaux souterraines, sols, lixiviats de décharge, tourbe, compost) pour mieux les identifier et ainsi optimiser leur élimination. La connaissance de leur évolution peut être également un outil pour étudier les processus d'humification.

La fraction acide humique est constituée de composés de haut poids moléculaire, aromatiques et d'origine cellulosique alors que la fraction acide fulvique comprend des composés de poids moléculaires moyens et est relativement riche en composés carboxyliques et hydrophobes (Thurman et Malcolm, 1981).

Les acides humiques et acides fulviques issus des lixiviats ont des propriétés proches de ceux issus des autres milieux (Lagier, 2000) à l'exception de :

- leurs teneurs en carbone aliphatiques, en hydrogène, en azote et en soufre plus fortes,
- leur aromaticité plus faible caractérisée par une faible absorbance UV-visible,
- leur plus faible teneur en oxygène,
- leurs quantités moins importantes de groupements phénoliques

Ces caractéristiques soulignent d'une part leur état moins avancé dans l'humification que les substances humiques provenant des sols ou des eaux et d'autre part leur caractère atypique marqué par la composition hétérogène du déchet (teneurs en azote et en soufre élevées) et par des conditions du milieu particulières.

A partir des propriétés des acides humiques et acides fulviques, certains auteurs ont mis en évidence un état plus proche de l'humification pour les acides humiques (poids moléculaire plus élevé, aromaticité plus forte). Artiola-Fortuny et Fuller (1982) estiment que les acides fulviques prédominent dans un lixiviat jeune et peu stable alors que la quantité d'acides humiques augmente avec l'âge du lixiviat. Ils considèrent que les acides fulviques se forment en premier, puis successivement les acides humiques apparaissent au cours des années d'enfouissement. Même si Schnitzer et Khan (1978) pensaient que les acides humiques étaient formés plus tôt que les acides fulviques, aujourd'hui cette hypothèse semble être rejetée. Le rapport calculé « carbone organique des acides fulviques sur le carbone organique des acides humiques » est utilisé pour indiquer l'avancée de l'humification au cours du temps. D'après Artiola-Fortuny et Fuller (1982) et Lagier et al. (2000), ce rapport diminue en fonction de l'âge du déchet. Si l'on considère les caractéristiques de ces composés, les acides humiques sont dans un état plus stable que les acides fulviques, toutefois aucune étude sur l'analyse des lixiviats au cours du temps n'a pu montrer la prédominance des acides humiques par rapport aux acides fulviques dans un état de plus en plus humifié même si proportionnellement le taux d'acides humiques augmente. Des mesures sur la proportion d'acides humiques et d'acides fulviques au cours de la dégradation du déchet seraient intéressantes à réaliser pour déterminer leur évolution et pour savoir si l'une des espèces peut être un indicateur de l'état de stabilisation.

III.2.3 Techniques d'extraction des substances humiques

Les principales techniques qui peuvent être utilisées pour séparer les substances humiques sont basées soit

-sur leur différence de poids moléculaires : ultrafiltration (Slater et al., 1985 ; Trébouet, 1998 ; Le Coupannec, 1999 ; Lagier, 2000), perméation sur gel de type Sephadex G (Chian et Dewalle, 1977 ; Gourdon et al., 1989).

-sur leur différence de solubilité : extraction par soude et par pyrophosphate (Artiola-Fortuny et Fuller, 1982 ; Ayuso et al., 1996 ; Koivula et Hanninen., 2001 ; Bertanza et al., 2001 ; Prudent et al., 1995).

-sur leur différence d'hydrophobicité : adsorption sur résine adsorbante Amberlite XAD (Thurman et Malcom, 1981 ; Martin-Mousset et al., 1997 ; Labouyrie-Rouillier, 1997 ; Mejri ; 1997 ; Violleau, 1999 ; Lagier, 2000 ; Kang et al, 2002 ; Labanowski et al, 2003).

L'extraction des substances humiques issues des sols est en principe réalisée en milieu basique ; toutefois ce type d'extraction n'est pas adapté aux composés présents dans un milieu

liquide naturel (eaux de surface, lixiviats). Ainsi, des auteurs ont défini un autre protocole de fractionnement de ces substances humiques basé sur leur adsorption sur une résine non ionique apolaire (XAD-2, XAD-4, XAD-7, XAD 8 et DAX-8), (Thurman et Malcom, 1981 ; Leenheer, 1981). Les composés solubles à pH acide sont adsorbés sur résine XAD-8 et désorbés par la soude à 0,1 M. Une nouvelle définition des substances humiques en découle : ce sont des matières hydrophobes apolaires, retenues sur résine XAD. Les composés non retenus sur résine sont les substances non humiques ou appelés « composés hydrophiles » qui présentent un caractère hydrophile ou polaire (Leenheer, 1981).

De plus en plus, ce protocole sert de référence pour extraire les substances humiques des milieux liquides, il est conseillé par l'International Humic Substance Society. Toutefois, la mise en œuvre de ce protocole est souvent réadaptée et même peu décrite dans la littérature (Kang et al., 2002), ce qui génère des doutes sur la nature de espèces obtenues. Il devient donc difficile d'effectuer des comparaisons sur la proportion de ces espèces d'une étude à une autre.

III.2.4 Interactions substances humiques et métaux lourds

Les substances humiques ont de fortes propriétés complexantes vis-à-vis des cations métalliques. Leur poids moléculaire, leur aromaticité et polarité vont influencer la solubilité des métaux présents dans le déchet. Les principaux groupes fonctionnels qui peuvent être pris en compte dans ces phénomènes de complexation, sont classés par affinité décroissante: i) les groupes énoles ($-O^-$) ; ii) azotés ($-NH_2$, $-N=N-$) ; iii) carboxyliques ($-COOH$) ; iv) éthers ($-O-$) ; v) carbonyles ($-C=O$) (Thurman, 1985). Les groupements soufrés ($-SH$) semblent également jouer un rôle important dans la complexation selon certains auteurs (Vaughan et al., 1993). De nombreuses études ont été réalisées pour estimer les caractéristiques complexantes de ces ligands (Fukushima et al., 1996 ; Aulin et al., 1997 ; Flyhammar et Hakansson, 1999 ; Violleau, 1999 ; Lagier et al., 1999), elles ont mis en évidence la mesure d'une constante dite conditionnelle de complexation en raison du fort impact de certains paramètres physico-chimiques (température, alcalinité, force ionique et surtout pH) sur la conformation des substances humiques et sur le type de métal étudié.

En effet, la capacité de complexation des substances humiques vis-à-vis des métaux varient considérablement selon les conditions du milieu (Perdue, 1989). Elle augmente pour des valeurs de pH élevées et avec des concentrations en substances humiques plus fortes, diminue pour des valeurs de force ionique importantes. Elle est également fortement dépendante de la nature du métal en solution.

Les constantes de complexation des substances humiques des lixiviats sont proches de celles des autres milieux naturels (log K compris entre 5 et 5,7), malgré leur plus faible teneur en fonctions oxygénées complexantes (carboxyles et phénols) (Weis et al., 1989).

Les acides fulviques des lixiviats semblent avoir des caractéristiques complexantes plus importantes du fait de leur proportion en fonctions carboxyles prépondérante par rapport aux acides humiques. En effet, les sites carboxyles complexants appelés « sites faibles » (Perdue, 1989 ; Violleau, 1999) sont majoritaires dans les substances humiques des lixiviats (Lagier, 2000).

En conclusion, l'effet complexant des substances humiques du lixiviat vis-à-vis des métaux lourds du déchet va participer soit à leur remobilisation ou soit à leur immobilisation au sein du déchet. Ce phénomène est donc à surveiller dans l'étude de la stabilisation du massif de déchets, notamment dans le cas du relargage des métaux. De plus, durant la phase de maturation des déchets, les substances humiques et les métaux sont fortement présents (Kjeldsen et al., 2002). Il apparaît donc nécessaire d'estimer le potentiel de ces métaux à ce stade de dégradation et surtout de déterminer leurs principales formes chimiques au sein du déchet pour prévoir les éventuels risques de relargage.

III.3 Pollution métallique d'un déchet et stabilisation

Durant la phase de maturation des déchets, il est possible d'avoir progressivement une entrée d'air par diffusion ou par infiltration d'eaux associée à une faible production de biogaz, à une matière organique réfractaire et à une couverture légèrement perméable. La décharge va donc se trouver dans des conditions de plus en plus aérobies et acides, du fait de l'absence de consommation de l'oxygène entrant. Les espèces prédominantes dans un déchet stabilisé tels que les sulfures métalliques et la matière organique sont donc oxydés, pouvant ainsi libérer les métaux lourds. De ce fait, il est important de connaître le potentiel métallique présent dans la décharge puis d'en prévoir les relargages potentiels notamment dans le cas de l'aération de déchets stabilisés.

III.3.1 Potentiel métallique des déchets ménagers

Les ordures ménagères contiennent 4 à 5 % de métaux en masse, d'après la composition type de 1993 de l'ADEME (ADEME, 1999-a). Les métaux sont également présents dans les autres familles de déchets comme les plastiques, le verre, les papiers-cartons, les putrescibles et les déchets spéciaux. De ce fait, les déchets renferment un stock important de métaux lourds. Aulin et al. (1997) estiment que les concentrations en cuivre, cadmium, zinc, plomb et mercure sont 5 à 127 fois plus importantes dans les décharges que dans les sols.

La pollution métallique stockée au sein de la décharge constitue l'un des principaux impacts possibles de la décharge sur l'environnement, l'estimation des teneurs en métaux est ainsi de plus en plus réalisée (tableau I-15).

De nombreuses variations des concentrations sont observées entre les différents déchets, elles sont fortement liées à la variation de la composition de chaque déchet qui évolue en effet au cours du temps et qui est associée au changement ou à l'augmentation en nombre de certains produits de consommation. Les données de l'ADEME (1999-a) concernant des OM types sont globalement plus fortes que celles estimées par l'ANRED en 1987, ou mesurées par Rousseaux et al. (1990). La nature du déchet peut également influencer la composition : les déchets de site (Rouyer, 1990) présentent des teneurs en métaux plus importantes que celles des déchets types (Rousseaux et al., 1990). En effet, les déchets ménagers prélevés sur site contiennent en général une fraction non négligeable de déchets industriels et de boues de station d'épuration, réputés pour leur fortes teneurs en métaux lourds (Rinke, 1999). Mais, la composition d'un déchet prélevé sur un site est moins représentative que celle d'un déchet type en raison de l'hétérogénéité des déchets au sein de la décharge. La forte variation des teneurs en métaux peut donc être associée à la méthode appliquée : les données de l'ADEME (1999), ANRED (1987) et de Rousseaux et al. (1990) sont des estimations théoriques basées essentiellement sur la quantité de métaux présentes dans chaque famille de déchet alors que les autres valeurs ont été mesurées sur l'échantillon de déchet minéralisé à l'aide de techniques analytiques. Les estimations théoriques donnent un résultat surestimé alors que les dosages vont fournir des valeurs fortement dépendantes de la technique analytique utilisée. Toutefois, l'ensemble de ces résultats permet de déterminer une gamme de valeurs qui prend en compte la plupart des méthodes appliquées, ce qui donne une information sur la pollution métallique présente dans le déchet.

Tableau I- 15 : Teneurs en métaux lourds d'un déchet ménager en France : synthèse de résultats

Auteurs	Type de déchets	Teneurs en métaux lourds (mg/kg de déchets secs)						
		Hg	Cd	Pb	Zn	Cu	Ni	Cr
ANRED (1987)	OM type	0,1-1	3-5	100-700	400-600	100-300	-	-
Rousseaux et al. (1990)	OM type	3,4	5,3	268-320	634	149	16	50-70
ADEME (1999-a)	OM type de 1993	3	4	795	1000	1048	48	183
Legret (1991)	OM reconstituée	-	9	270	600	290	55	21
Prudent et al. (1996)	OM reconstituée	-	4	230	380	77	57	350
Rouyer (1990)	Déchets de site	<1	10,5	387	2259	865	200,3	426
Rinke (1999)	Déchets de site	-	14,7	745	1072	235	-	-
Gamme de valeurs	Déchet ménager	0,1-3	3-15	100-800	380-2260	77-1048	16-200	21-426

Par ordre décroissant, les métaux lourds les plus retrouvés dans la décharge sont les suivants : Zn>Cu = Pb>Cr>Ni>Cd>Hg. Le fer reste cependant le principal métal présent dans un décharge, avec des quantités avoisinant les dizaines de grammes par kilogrammes de déchets secs (Flyhammar, 1997 ; Martensson et al., 1999).

Le fer est essentiellement présent dans les matériaux métalliques de la décharge, les autres métaux lourds sont davantage dispersés dans les différentes catégories de déchets. Rousseau et al. (1990) ; Prudent et al. (1996) et les données de l'ADEME (1999-a) ont mis en valeur les principales familles responsables de la présence de ces métaux (tableau I-16).

Tableau I- 16 : : Origine des métaux lourds des déchets ménagers

Familles de déchets									
Métaux lourds	Fines Putrescibles	Papiers Cartons	Bois	Textiles	Plastiques	Métaux	Verre	Inertes (pierres)	Déchets spéciaux
Zn	+	+	+	+	+	++	-	+	+++
Cu	++	+	-	++	+	+++	-	-	-
Pb	++	-	+	-	+	+++	++	++	-
Ni	+	+	+	+	++	+++	++	++	-
Cd	++	+	++	++	+++	++	++	+	+

Les fractions qui apportent le plus de métaux dans les déchets, exceptés les matériaux métalliques, sont les fines et les plastiques. Cette fraction fine contient les composés de faible diamètre, en partie dégradés. Il est estimé que cette fraction du fait de sa grande surface spécifique contient un grand nombre de métaux sous leurs formes les plus actives (Flyhammar, 1998), ce qui la qualifie de dangereuse pour l'environnement. Toutefois, les

finies sont en grande partie sous forme de matière organique (Prudent et al., 1996). La distribution des métaux lourds au sein de cette phase par des méthodes d'extractions séquentielles va permettre d'estimer les principales formes chimiques des métaux et ainsi de prévoir leur mobilité.

III.3.2 Formes chimiques des métaux au sein du déchet

III.3.2.1 Définition et protocoles d'extractions séquentielles

La connaissance de la spéciation des éléments métalliques est essentielle pour appréhender leur distribution, leur mobilité et leur disponibilité biologique. La technique la plus adéquate pour déterminer ce fractionnement est l'extraction séquentielle sélective.

Les extractions chimiques sélectives s'appuient sur le fait que les métaux sont retenus par la matrice solide sous différentes formes et que chacune des phases peut être extraite en utilisant des réactifs chimiques appropriés (Tessier et al., 1979).

Le protocole d'extraction a été mis en place à partir d'échantillons de sols (Tessier et al., 1979), il comprend cinq phases distinctes qui correspondent à cinq types d'associations sol-métal (annexe 6).

Sur la base de ce fractionnement, de nombreux protocoles ont été adaptés. Calmano et Förstner (1983) ont appliqué un protocole d'extraction séquentielle sur les sédiments anoxiques, dérivé de celui de Tessier. Del Fava (1992) a utilisé un protocole de fractionnement en 6 étapes (une phase supplémentaire pour extraire les sulfures) sur des échantillons de déchets urbains prétraités par le procédé Valorga. Les protocoles d'extraction se sont multipliés sur les sols, les sédiments, les boues, les composts. Kersten et Förstner (1995) ont comptabilisé 25 protocoles différents entre les années 1973 et 1993. Cette grande dispersion a entraîné de ce fait des difficultés dans la comparaison des études. Dans les années 1980, une volonté d'harmonisation et de standardisation de cette technique d'extraction s'est donc révélée de plus en plus forte, notamment par le Bureau Communautaire de Référence (BCR), nommé maintenant le SMT Program (Standards, Measurement and Testing) de l'Union Européenne à Bruxelles (Sutherland et Tack, 2002). Le projet comprend à la fois la standardisation d'une procédure d'extraction séquentielle et la mise en place de matériaux de référence, utilisant ce protocole. Le protocole standardisé BCR intègre 4 phases : une fraction acide extractible, une fraction réductible, une fraction oxydable et une fraction résiduelle. La qualité des résultats d'extraction est vérifiée grâce à un sédiment de lac (CRM 601), (Quevaullier et al., 1997). De nombreuses études sont désormais réalisées à l'aide de ce protocole mais de nouveaux essais permettant d'optimiser l'extraction de certaines espèces métalliques comme le cuivre, le plomb et le zinc de la fraction réductible du protocole (Sutherland et Track, 2002 ; Mossop et Davidson, 2003), perturbent à nouveau l'harmonisation des résultats d'extraction.

Les modifications incessantes des procédures d'extractions séquentielles peuvent être expliquées par les nombreuses controverses relatives à la précision de la méthode. En effet, les protocoles d'extractions séquentielles permettent au mieux une spéciation opérationnelle des éléments traces qui dépend fortement du protocole utilisé. Bermond et Yousfi (1997), Sahuquillo et al. (1999) ont mis en évidence les principaux paramètres du protocole du BCR qui pouvaient affecter ou améliorer la précision : l'acide utilisé, le pH, la température, la durée de l'extraction, l'extraction sous atmosphère d'azote, la vitesse de centrifugation, la concentration des réactifs.

Une autre limite des méthodes d'extractions séquentielles est la résorption des éléments métalliques après extraction (Blanchard, 2000). La conséquence de ce phénomène est la redistribution des espèces du fait de leur réassociation avec d'autres composants de l'échantillon non dissous.

Malgré les fortes critiques de certains auteurs sur l'emploi de ces protocoles, leur utilisation demeure importante et apparaît même indispensable pour estimer les formes liées aux métaux lourds dans un échantillon naturel.

Ces différents protocoles ont été appliqués aux déchets par de nombreux auteurs (Legret (1993) ; Prudent et al., (1996) ; Flyhammar (1997) ; Rinke (1999))

Les résultats obtenus par les différentes techniques d'extraction mettent en évidence des grandes tendances, comme une évolution vers des formes de plus en plus stables (MO, sulfures) pour des déchets stabilisés et à l'inverse, des espèces métalliques plus facilement échangeables dans des déchets frais. D'après Prudent et al. (1996), l'extraction chimique séquentielle est un précieux outil opérationnel pour estimer la mobilité des polluants métalliques. Toutefois, Flyhammar (1997) met en doute la performance des protocoles d'extraction pour estimer les quantités de métaux liées : la technique utilisée permet d'extraire seulement 30 % de la quantité totale des métaux lourds contenus dans le déchet stabilisé.

De plus, l'estimation de la fraction oxydable obtenue par le protocole de Tessier sur les déchets peut être faussée par la dissolution de certains métaux tels que le fer et le zinc liés aux « sulfures acides volatils » (Wallman et al., 1993). Ce relargage est mis en évidence dans les métaux extraits des phases d'oxydes de fer et au cours de l'extraction des métaux liés à la MO-sulfures.

Ces résultats obtenus par l'extraction chimique sélective sont des indicateurs des principales formes métalliques présentes pour un échantillon donné mais en aucun cas ils ne peuvent être pris comme référence pour être comparés aux autres études réalisées sur d'autres milieux naturels.

III.3.3 Mobilité des métaux lourds issus des décharges

Les métaux se retrouvent principalement dans la décharge sous des formes minérales ou adsorbées sur des phases minérales, incrustés dans des phases amorphes et/ou complexés à des composés organiques (Martensson et al., 1999). Ces métaux présents dans les déchets stabilisés dans des conditions particulièrement réductrices sont de ce fait très peu mobilisables par lixiviation (Flyhammar et Hakansson, 1999). Belevi et Baccini (1989) estiment que plus de 99,9 % du stock de métaux sont encore piégés dans la décharge au bout de 30 ans.

La plupart des métaux lourds : Cu, Ni, Cr, Pb et Zn de la décharge sont émis dans le lixiviat, peu sont évacués dans le biogaz. Le mercure peut toutefois être relargué par évaporation (Rapport commission européenne, 2002).

III.3.3.1 Estimation des quantités de métaux lourds dans le lixiviat

L'analyse des métaux lourds contenus dans le lixiviat au cours de la phase d'exploitation et lors du suivi post exploitation fait partie des paramètres obligatoires à contrôler. La concentration en métaux lourds décroît légèrement au cours de la dégradation des déchets. Kruempelbeck et Ehrig (1999) ont répertorié les mesures au cours du temps des paramètres globaux des lixiviats pour plusieurs sites constitués principalement de déchets ménagers en Allemagne. Seules les concentrations en métaux lourds sont présentées (tableau I-17) :

Tableau I- 17 : Concentrations en métaux lourds dans des lixiviats au cours du temps

Métaux en mg/L	de 1 à 5 ans	de 6 à 10 ans	de 11 à 20 ans	de 21 à 30 ans
Pb	0,005-0,92	0,005-0,32	0,005-1,3	0,005-0,19
Zn	0,02-24	0,016-125	0,01-43,5	0,05-9
Cd	0,0002-0,05	0,0002-0,190	0,00013-0,07	0,0002-0,018
Cu	0,003-40	0,0002-3,3	0,0025-1,03	0,004-0,27
Ni	0,007-1,4	0,012-10,6	0,003-1,93	0,0036-0,348
Cr	0,003-0,03	0,008-0,257	0,006-1,16	0,005-1,62

Les teneurs en zinc lixivié sont les plus importantes quelque soit l'âge de la décharge. Les teneurs en Zn, Cd, Ni passent par un maximum dans la phase 6-10 ans avant de décroître régulièrement et proportionnellement. Il semblerait que ces métaux soient fortement lessivables lors de la phase de méthanogénèse alors que le cuivre se trouve majoritairement dans le lixiviat lors de la phase d'acidogénèse (entre 1 et 5 ans). Les concentrations en Cr dans la phase lixiviée augmentent régulièrement au cours du temps mettant en évidence une ressolubilisation lente mais effective de ce métal. Le Pb semble davantage lixiviable lors de la phase 11-20 ans alors qu'il décroît entre 5-10 ans et entre 20 et 30 ans.

Des travaux de laboratoire estimant les quantités de métaux libérés par un déchet permettent d'établir des pourcentages de relargage d'un métal donné. Legret (1993) a suivi les teneurs en métaux lourds relargués par une colonne de déchets ménagers types au cours de 2 ans de dégradation. Il a montré qu'à l'exception du nickel et du zinc fortement mobilisés, les autres métaux restent piégés au cœur du déchet. L'ordre de solubilité est le suivant : Ni>Zn>>Cd>Cr>>Pb>Cu. Le nickel est le plus lixiviable, 40,6 % du métal total est solubilisé. Toutefois, ces résultats de forte mobilisation pour le nickel sont criticables, en raison du dopage des déchets par des sels métalliques, plus facilement lixiviables. D'autres essais sur colonnes (Erses et Onay, 2003) ont été mis en place pour étudier le comportement des métaux lourds dans les conditions méthanogènes de la décharge, indicatrices de la stabilisation du massif. Les métaux ajoutés à cette étape de dégradation sont rapidement précipités principalement sous la forme de sulfures, dans des conditions tamponnées et réductrices favorables. Le relargage des métaux lourds ajoutés est rapidement limité. Après les dix premiers jours de suivi, 90 % de tous les métaux lourds étudiés sont précipités. Les conditions particulièrement réductrices et tamponnées de la phase méthanogène limitent le relargage de métaux lourds.

La détermination des quantités de métaux lourds relargués peut être également effectuée à partir de tests de lixiviation (Belevi et Baccini, 1989 ; Flyhammar et Hakansson, 1999 ; Martensson et al., 1999). Toutefois, de nombreuses critiques mettent en doute les résultats obtenus par ces tests qui ne tiennent pas compte des processus biologiques. Kylefors et al. (2002) indiquent que les quantités de métaux lourds mesurées sont plus faibles pour des essais réalisés sur colonnes de déchets qui considèrent les processus biologiques (impact de la méthanogénèse).

Dans les conditions connues de stabilisation des déchets, la mobilité des métaux lourds est faible en raison de la forte atténuation par des mécanismes de sorption et de précipitation, elle présente donc peu de risques sur la qualité des eaux souterraines (Christensen et al., 1994) ou des sols environnants.

III.3.3.2 Processus favorisant la mobilité des métaux lourds

La solubilité des métaux lourds dans les décharges est dépendante de certains paramètres physiques et chimiques tels que le pH, le potentiel redox, la présence d'électrons donneurs ou accepteurs et l'existence de composés complexants organiques et inorganiques (rapport Commission européenne, 2002).

Les principaux phénomènes mis en jeu sont les suivants : l'acidification, l'oxydation et la complexation par la matière organique et inorganique du lixiviat (tableau I-18) :

Tableau I- 18 : Impact des conditions du milieu sur la mobilité des métaux (Feuillade et al., 2001)

Phénomènes	Caractéristiques	Effet sur la mobilité des métaux	
		↗ mobilité	↘ mobilité
ACIDIFICATION (1)	Diminution du pH : entrée de pluies acides Phase acidogène	Désorption des métaux Dissolution des précipités (sulfures, carbonates, oxydes)	Précipitation des macromolécules organiques solubles liés aux métaux
OXYDATION (2)	Oxygénation (aération), infiltration d'eau chargée en oxygène	Oxydation des fractions oxydables telles que MO et sulfures liés aux métaux Libération importante de protons, diminution du pH	Modification de la spéciation redox de certaines espèces métalliques comme Fe et Zn : réadsorption sur les oxydes de fer et de manganèse
COMPLEXATION (3)	Effet complexant de la matière organique dissoute (Acides Fulviques) ou colloïdale du lixiviat, des matières minérales en suspension et des ligands minéraux (chlorures)	Complexes solubles métaux- AF Transport des métaux par les colloïdes	Forte concentration en AF entraîne un piégeage des espèces métalliques

L'oxydation et la complexation se réalisent probablement dans le long terme, mais leur effet sur la remobilisation des métaux est beaucoup plus atténué au sein de la décharge, qui est un milieu extrêmement complexe et fortement contrôlé par les conditions du milieu. Tant que les conditions anaérobies, réductrices et tamponnées seront suffisantes dans la décharge, la remobilisation des métaux sera sans doute négligeable. Les risques potentiels doivent plutôt être portés sur les changements de condition réalisés au cours de la stabilisation de la décharge, comme par exemple l'effet de la recirculation du lixiviat sur la mobilité des métaux lourds dans le long terme. La recirculation d'un lixiviat chargé en macromolécules organiques sur un massif de déchets sera peut être à l'origine d'une ressolubilisation de certains composés métalliques.

IV Etude sur pilotes : accélération de la dégradation des déchets

Le concept du site étanche confiné imposé par la réglementation (arrêté du 9 septembre 1997), a été mis en application sur de nombreuses décharges dans le but de réduire les impacts environnementaux. Toutefois, la mise en place de systèmes étanches sur les décharges peut ralentir les processus de dégradation des déchets fortement dépendants de l'humidité. En effet, l'emploi d'un tel concept désigné comme « tombe sèche » (Yuen et al., 1999) peut provoquer l'allongement de la durée de la dégradation de la décharge, et par conséquent l'augmentation des coûts de gestion. De plus, ce type de site peut devenir dans le long terme

un danger pour l'environnement dans le cas d'une entrée d'eau accidentelle qui pourra relancer les processus de dégradation des déchets et donc permettre à nouveau le relargage de flux polluants. Une autre alternative pour réduire les impacts environnementaux sur les sites a donc été lancée mais orientée de façon à favoriser la dégradation des déchets. Le principe du bioréacteur consiste en l'accélération maîtrisée du massif de déchets au sein des casiers par apport d'humidité (ADEME, 2003-b).

IV.1 Moyens d'accélérer la dégradation des déchets

Diverses études ont permis ou permettent de mettre en avant les principaux mécanismes favorisant la dégradation des déchets et ainsi de définir les paramètres clés à considérer pour accélérer cette dégradation. Yuen (1999) a rappelé les principaux facteurs liés au déchet ou aux conditions du milieu qui pouvaient jouer un rôle sur la dégradation :

- La nature du déchet contrôle la disponibilité de l'humidité et des substrats, mais aussi la présence d'inhibiteurs potentiels et la présence de zones isolées du reste du massif. Ainsi, il est possible de favoriser la dégradation des déchets par une sélection préalable du type de déchet à mettre en décharge.
- Le broyage du déchet permet l'homogénéisation du déchet, il facilite le mélange et il augmente la surface spécifique du déchet pour sa biodégradation. La circulation de l'eau à travers le massif se trouvera alors facilitée.
- Le compactage du déchet est favorable à la dégradation du déchet dans le cas où il est effectué sur le déchet sec.
- La forte humidité présente pour une grande densité de déchet favorise la distribution des nutriments et le contact entre les substrats et les bactéries.
- L'addition de solution tamponnée (par exemple de NaHCO_3) est bénéfique pour le développement des bactéries méthanogènes, dépendant des conditions du milieu. La dégradation des déchets fortement régie par ce type de bactéries s'en trouve facilitée.
- L'addition de boues de station d'épuration augmente l'humidité, les quantités de nutriments et le nombre de bactéries anaérobies au sein du déchet.
- Le pré-compostage d'une partie des déchets peut permettre de dégrader les composés organiques plus facilement dégradables par des processus aérobies réduisant ainsi le développement de la phase acidogène au cours de la dégradation anaérobie (Komilis et al., 1999). La présence d'acides gras volatils peut être un inhibiteur de la dégradation anaérobie.
- L'addition d'enzymes permet de favoriser la mise en place de certaines phases de dégradation comme l'hydrolyse et la méthanogénèse.
- La recirculation du lixiviat permet d'accélérer la dégradation en favorisant le développement des microorganismes et en leur fournissant une humidité optimale. Elle provoque une circulation d'eau induisant des phénomènes de transfert entre les microbes, les substrats et les nutriments de la masse des déchets. Elle permet même de diluer les concentrations élevées en inhibiteurs (Mc Creanor, 1998).

IV.2 Bioréacteurs

Le principe fondamental du bioréacteur consiste à augmenter l'humidité des déchets pour créer des conditions favorables à leur dégradation. La technique utilisée pour apporter l'humidité au sein du massif de déchets est la recirculation du lixiviat.

IV.2.1 Bioréacteur anaérobie

Le bioréacteur anaérobie caractérisé par la recirculation du lixiviat doit permettre :

- l'accélération de la vitesse de dégradation : la durée de la stabilisation attendue dans un bioréacteur anaérobie est de l'ordre de quelques années (10-15 ans) contre des siècles dans un site confiné (Pacey et al., 1999 ; Pohland, 1975).
- l'optimisation de la production de gaz. La production de biogaz est réalisée en majorité durant la phase d'exploitation, ce qui facilite également sa valorisation, (Delineau et Budka, 2000).
- la réduction de la quantité de lixiviat à traiter. Elle va dépendre principalement de l'humidité initiale des déchets et de la quantité de lixiviats réutilisée pour la recirculation.
- la réduction de la charge organique des lixiviats produits
- la réduction des coûts de maintenance et des coûts de suivi post exploitation.

L'effet de la recirculation de lixiviat cumulé à d'autres apports (boues, nutriments, tampons) est plus efficace pour accélérer la dégradation des déchets.

Un autre procédé « high rate flushing bioreactor » ou bioréacteur à fort taux de lessivage peut être utilisé pour améliorer les effets du bioréacteur anaérobie. A l'aide de cette technique, la stabilisation de la décharge n'est atteinte qu'après stabilisation de la fraction organique et lessivage et élimination de la fraction inorganique lixiviable tels que les espèces NH_4^+ , Cl^- et métalliques (Delineau et Budka, 2000). Des essais de recirculation avec des fortes injections d'eau ont permis de lessiver en excès les composés d'acides organiques à courtes chaînes (Novella et al., 1997). Beaven et Walker (1997) ont estimé qu'il faut 6 à 7 m³ d'eau par tonne de déchet humide pour évacuer toute la pollution soluble.

IV.2.2 Bioréacteur aérobie

Le principe consiste à injecter de l'air à l'intérieur du massif de déchets, technique similaire à celle du compostage. L'injection d'eau (par recirculation ou non de lixiviat) peut être utilisée pour maintenir une humidité suffisante. Cette technique est très employée dans les pays asiatiques (Read et al., 2001). Les processus se déroulent en milieu aérobie, les bactéries convertissent la masse biodégradable du déchet en dioxyde de carbone et en eau au lieu du méthane. La production de l'humus se réalise rapidement.

Les effets attendus du bioréacteur aérobie sur la dégradation sont (Delineau et Budka, 2000) :

- stabilisation très rapide du massif de déchets entre 1 à 5 ans
- production de méthane nulle, d'où réduction des impacts environnementaux
- absence d'odeurs, ce qui facilite les excavations des déchets
- réduction de volume de lixiviat à traiter, une grande partie du lixiviat étant dissipée sous forme de vapeur d'eau du fait des hautes températures enregistrées.

Ces résultats peuvent être améliorés avec la recirculation du lixiviat. Stessel et Murphy (1992) ont mis en évidence après des essais sur colonnes qu'une aération en présence d'une recirculation augmentait la production de biomasse dont l'activité cellulotique (microorganismes capables d'hydrolyser la cellulose). Ce type de système permet également de traiter directement le lixiviat, comme par exemple l'élimination des ions ammonium et des sulfures (Hudgins et Harper, 1999).

Cette technique est actuellement peu utilisée mais en raison des forts rendements obtenus sur l'accélération de la dégradation, des essais en laboratoire et sur des vieux sites ont été mis en place (Heyer et al., 1999 ; Leikam et al., 1999).

IV.3 Utilisation de colonnes de déchets

IV.3.1 Intérêt

Bien que les résultats obtenus par des essais réalisés sur site soient plus valorisables que des tests en laboratoire, la mise en œuvre importante, difficile et coûteuse sur site limite le nombre des expérimentations à grande échelle et favorise de ce fait le développement d'études laboratoires.

Des pilotes, des colonnes de déchets ou des lysimètres sont souvent utilisés pour simuler la dégradation des déchets dans une décharge (Youcaï et al., 2002).

Le principe de ces colonnes de déchets est similaire à celui des tests de percolation, qui tiennent compte des processus biologiques. Les caractéristiques de ces colonnes sont dérivées de celles présentes sur une décharge. Elles se composent d'un système d'évacuation des gaz et de récupération du biogaz, d'une couche drainante en bas de colonne pour drainer le lixiviat, d'un système de collecte du lixiviat, d'un système d'injection d'eau en haut de la colonne et d'un système de chauffage (température maintenue entre 35 à 40 °C).

L'emploi de pilotes permettra la prévision de certains effets sur la dégradation des déchets, notamment ceux des facteurs influençant la dégradation des déchets (Kylefors et al., 2002). Ces colonnes sont employées par de nombreux chercheurs et en général pour des objectifs variés (Beaven et Walker, 1997) avec un succès considérable.

IV.3.2 Synthèse des études réalisées sur colonnes

L'utilisation de colonnes de déchets pour estimer les processus survenant dans une décharge n'est pas récent, les études sont de ce fait nombreuses et variées (annexe 7).

Une grande partie des études en colonnes est réalisée dans le but d'estimer l'effet de la recirculation de lixiviat sur la dégradation des déchets. Le contrôle de certains paramètres en colonnes tels que la température, l'humidité, l'ajout de nutriments permet de mettre en évidence l'effet de ces paramètres sur l'accélération de la dégradation des déchets (Shearer, 2001).

Le suivi de la dégradation d'un seul type de déchets peut être possible en colonne, cependant l'étude ne tient alors compte que du comportement du déchet considéré et non pas de ses interactions avec d'autres types de composants. Certains auteurs fabriquent un déchet type pour uniformiser leurs résultats, les rendant ainsi comparables entre eux.

Un déchet type est un déchet reconstitué, dont la composition n'est pas unique. Elle va être adaptée aux types de phénomènes pris en compte : biologiques, mécaniques et hydrauliques (Thomas, 2000). Ainsi plusieurs déchets types ont été conçus dans la littérature pour répondre à des objectifs bien précis (annexe 8).

IV.3.3 Impact des dimensions des colonnes et comparaison aux sites

La disparité des études colonnes met un doute sur l'utilisation de ce type de système pour prévoir l'effet de certains phénomènes sur la dégradation des déchets, certaines études sont réalisées avec des petites colonnes d'hauteur pouvant être égale à 30 cm (Fallman et Aurell, 1996) ou des grandes colonnes pouvant aller jusqu'à 3 m (Rodriguez Iglesias et al., 2000).

Youcaï et al. (2002) ont suivi la dégradation des déchets à l'aide de colonnes de différentes tailles et d'un test sur site. Il ont mis en évidence des différences de concentration dans les lixiviats relargués par les différentes colonnes durant les 4 premiers mois de dégradation. Lors de la stabilisation des paramètres, les évolutions sont similaires pour toutes les colonnes. Les teneurs en DCO relarguées par le lixiviat provenant de l'essai sur site restent plus importantes que celles des colonnes mais diminuent de la même façon. Ainsi, d'après Youcaï et al. (2002), il est possible d'utiliser des colonnes de déchets pour simuler les évolutions à l'échelle du site mais avec des colonnes suffisamment grandes et avec des masses au minimum de quelques

centaines de kilogrammes. Rodriguez Iglesias et al. (2000) a également comparé les résultats obtenus sur pilote à ceux du site, il a observé les mêmes évolutions avec toutefois, une diminution plus rapide des teneurs en DCO présentes dans le lixiviat du pilote. Il n'existe pas pour autant une corrélation possible entre les résultats obtenus sur pilote et ceux des essais à l'échelle de la décharge. La dégradation des déchets sur site se réalise dans des conditions beaucoup moins optimisées et maîtrisées que celles qui sont présentes sur les colonnes de déchets (Kylefors et al., 2002). Tous les résultats obtenus après étude sur colonne de déchets devront être vérifiés sur site.

IV.4 Essais de recirculation en colonnes sur la dégradation des déchets

Certains auteurs (Warith et al., 1999) ont comparé les résultats obtenus pour la recirculation de lixiviat seul, la recirculation de lixiviat avec ajout de boues de station d'épuration et la recirculation de lixiviat avec ajout de tampons (NaOH) et de nutriments (20 % d'azote et 20 % de phosphore) sur la dégradation des déchets. De meilleurs résultats sont obtenus lors de la recirculation avec ajout de boues, notamment sur la réduction de la charge organique du lixiviat. Cet apport supplémentaire favorise le développement des bactéries anaérobies, comme les bactéries méthanogènes.

Toutefois, l'ajout de tampons lors de la recirculation est souvent effectué pour s'assurer du maintien des conditions favorables à la méthanogénèse, c'est-à-dire proches de la neutralité. Erses et Onay (2003) et Rodriguez Iglesias et al. (2000) réalisent la recirculation du lixiviat en tamponnant le pH. Les solutions tampons utilisées sont KOH ou NaOH, combinés à Na_2CO_3 ou NaHCO_3 . Une inhibition acide potentielle provoquée par la recirculation du lixiviat est ainsi écartée. Yuen et al. (1995) ont répertorié l'ensemble des différents essais de recirculation réalisés sur colonne. Les facteurs tels que le broyage, l'ajout de nutriments et le contrôle de la température n'ont pas montré d'effet marqué sur les résultats de la recirculation.

Shearer (2001) considère que la teneur en humidité maximale pour optimiser la dégradation est au dessus de 45 %. Chugh et al. (1998) ont étudié l'effet de plusieurs taux de recirculation sur la dégradation d'un déchet frais. Un fort taux de recirculation, égal à 30 % du volume nécessaire à la saturation complète des déchets, semble permettre une solubilisation plus importante des espèces et l'établissement plus rapide des populations méthanogènes (Chugh et al., 1998). Hartz et Ham (1983) ont indiqué qu'une recirculation réalisée à forts débits fournit une meilleure dégradation anaérobie qu'à faibles débits. Toutefois, un trop fort débit, égal à 30 % du volume du réacteur par exemple (Sponza et Agdag, 2004) peut favoriser des conditions acides, néfastes pour le déroulement de la méthanogénèse.

Yuen et al. (1995) ont mis en évidence l'intérêt de recirculer un lixiviat en phase méthanogène sur un déchet. Ce lixiviat possède en effet des propriétés fortement tamponnées et alcalines qui vont faciliter le développement de la méthanogénèse. Novella et al. (1997) déterminent l'effet de la qualité du lixiviat sur un déchet à différents stades de dégradation. La recirculation d'un lixiviat dit stabilisé sur un déchet en phase acidogène par exemple stimule le développement de la phase méthanogène du déchet, accélérant ainsi les phénomènes de dégradation du déchet.

L'utilisation des lixiviats traités lors de la recirculation permet leur valorisation mais surtout favorise la dégradation des déchets. Bouchez et al. (2001) ont mis en évidence l'effet positif d'un concentrat (lixiviat traité par osmose inverse) sur la dégradation de déchets ménagers. Toutefois à partir de 250 jours et jusqu'à 400 jours de dégradation les valeurs des paramètres mesurées du lixiviat (potentiel redox, pH, acides gras volatils) indiquent un effet inhibiteur de la recirculation. Ce résultat peut être expliqué par la forte acidité du concentrat et la présence d'espèces métalliques oxydantes (tel que Cu^{2+}) qui vont réduire le développement des bactéries méthanogènes, donc ralentir la dégradation.

En principe, le traitement d'un lixiviat avant sa recirculation est un moyen pour réduire l'accumulation des ions ammonium au cours de la dégradation des déchets. En effet, ces ions se dégradent très lentement et ont tendance à se concentrer avec la recirculation du lixiviat. De plus, à partir de concentrations proches de 3000 mg/L, ils peuvent inhiber les processus de dégradation (Burton et Watson-Craik, 1998). Le relargage de ces ions fait partie de l'une des pollutions à suivre dans le long terme (Kruempelbeck et Ehrig, 1999). Ainsi, l'aération du lixiviat recirculé est réalisée pour permettre d'oxyder les ions ammonium en nitrate, qui seront ensuite consommés au cours de la recirculation par dénitrification. Burton et Watson-Craik (2001) ont mesuré une baisse des concentrations en ammonium après un an de recirculation avec un lixiviat aéré, et sans aucune inhibition de la production de biogaz. D'autres auteurs (Vigneron et al., 2003) s'interrogent justement sur la pertinence d'une telle recirculation sur le relargage de polluants et sur le développement de la méthanogénèse.

Knox et Gronow (1995) ont combiné la recirculation d'un lixiviat aéré à la technique du « flushing reactor » (lessivage à forts débits) pour relarguer la totalité des sels inorganiques et en partie les ions ammonium, tout en accélérant la dégradation des déchets.

Cette technique de « flushing reactor » peut être un moyen pour lessiver les différentes espèces qui vont s'accumuler lors de la recirculation. Beaven et Walker (1997) ont mis en évidence que certains ions tels que les chlorures sont rapidement relargués par l'effet du « flushing » durant les premières étapes de dégradation. De fortes teneurs en chlorures sont en général une des conséquences de la recirculation de lixiviat (Ceçen et Gürsoy, 2000).

L'impact de la recirculation de lixiviat sur l'accélération de la dégradation a été démontré sur colonnes de déchets. Les résultats insistent toutefois sur la qualité du lixiviat relargué qui doit être compatible avec l'état de dégradation du déchet et sur le débit appliqué. Les essais sur site sont beaucoup moins diversifiés mais montrent également un effet favorable de la recirculation du lixiviat sur la dégradation des déchets au sein du massif.

IV.5 Essais de recirculation de lixiviat sur site

Vu le contexte réglementaire international, les réinjections de lixiviats sont principalement appliquées aux Etats-Unis et au Royaume Uni. Des essais uniquement à titre expérimental sont appliqués en France, Italie, Espagne (Budka, 2000).

Ainsi, les principaux résultats des effets du bioréacteur sur site proviennent en grande partie des Etats-Unis. Reinhart et Al Yousfi (1996) ont comparé les caractéristiques de lixiviats obtenus sur des décharges classiques et sur 5 décharges avec recirculation principalement situées aux Etats Unis (tableau I-19). De plus sur le site de Sandtown (Delaware Solid Waste Authority), où la recirculation a duré 12 ans, différents systèmes d'injection de lixiviats ont été expérimentés.

Tableau I- 19 : Composition des lixiviats issus de décharges conventionnelles et de celles pratiquant la recirculation (Reinhart et Al Yousfi, 1996)

Paramètre	Décharge conventionnelle	Décharge avec recirculation
Fer (mg/L)	20-2100	4-1095
DBO (mgO ₂ /L)	20-40000	12-28000
DCO (mgO ₂ /L)	500-60000	20-34560
NH ₄ ⁺ (mg/L)	30-3000	6-1850
Chlorures (mg/L)	100-5000	9-1884
Zinc (mg/L)	6-370	0,1-66

Les concentrations des différents paramètres du lixiviat indiquent une diminution du relargage de polluants avec recirculation, la charge oxydable est divisée par deux. La recirculation de lixiviat a un effet important sur le relargage des métaux, en particulier elle favorise la production d'espèces réduites comme les sulfures qui atténuent par précipitation le relargage de métaux.

Le taux de production de biogaz d'un bioréacteur est également favorisé par rapport à celui d'un site classique, il peut aller jusqu'à 20 m³/tonne de déchet/an, contre en moyenne 10 m³/tonne de déchet/an sur une décharge conventionnelle (Budka, 2000).

D'autres exemples montrent les avantages du bioréacteur sur site : la recirculation de lixiviat réalisée sur un site en Grèce a permis d'atteindre la méthanogénèse au bout de 6 ans. Les déchets enfouis présentaient toutefois de fortes teneurs en déchets organiques (45 %), teneurs qui ont très certainement optimisées l'effet de la recirculation (Triantafillopoulos et al., 2001). L'impact de la recirculation sur le site d'Alachua County (Floride) a été suivi par Townsend et al., (1996), il a mis en évidence après 4 ans de recirculation des teneurs en humidité plus importantes et des teneurs en potentiel méthanogène plus faibles dans les zones recirculées, ce qui justifie un état de stabilisation plus avancé pour ces déchets.

La recirculation du lixiviat durant 4 ans sur le site de Busta (Italie) a entraîné une réduction de la charge du lixiviat produit, une accélération de la production de méthane et une accélération de la biodégradation (Barina et al., 2003), vérifiant les résultats des études colonnes.

En France, quelques essais de recirculation à grande échelle sont menés sur le site de Montech (Tarn et Garonne) et sur celui de Vert le Grand (Essonne). Après 10 ans de suivi sur le site de Montech, entièrement confiné par membrane et instrumenté, les travaux de recherche ont mis en évidence l'importance de la phase initiale d'enfouissement où les déchets sont en contact avec l'air. Les fermentations aérobies donnent lieu à une élévation de la température jusqu'à 80°C, qui permettra ainsi de maintenir des conditions adaptées pour la méthanogénèse. L'humidité est un paramètre également fondamental, les essais ont montré qu'une bonne répartition de cette humidité est plus essentielle qu'une trop grande saturation des déchets. Toutefois la mesure de l'humidité au sein du massif est difficile. Les effets de la recirculation du lixiviat sur la dégradation des déchets n'ont pu être clairement confirmés sur ce site, car les résultats obtenus par le casier témoin ont indiqué peu de différence avec le casier subissant la recirculation. Le choix d'un casier témoin est loin d'être évident, certains casiers semblent déjà dans des conditions optimales de température et d'humidité (Couturier, 2003).

D'autres essais à grande échelle viennent d'être lancés sur le centre de stockage du Jura et en Vendée (Ramon et Riquier, 2003 ; Munoz et al., 2003), les premiers résultats sont en attente.

La mise en place du bioréacteur nécessite de trouver des sites avec :

- le contrôle des flux de gaz et de lixiviats (cellule étanche)
- la caractérisation des déchets
- le suivi du lixiviat et du biogaz
- des systèmes d'injection répartis sur l'ensemble de la surface
- une cellule de contrôle pour étudier les effets de la recirculation

Actuellement, le concept du bioréacteur s'avère donc encore difficile à mettre en pratique : des nouveaux travaux de recherche sont nécessaires pour conclure. Les effets dans le long terme d'un tel procédé demandent notamment à être étudiés.

Deuxième partie : Matériels et Méthodes

I Etude des déchets

Ce travail a pour objectif de tenter de définir l'état de stabilisation d'un déchet ménager. La démarche utilisée a consisté à déterminer les caractéristiques de plusieurs déchets d'âges différents, prélevés sur des Centres d'Enfouissement Techniques de classe II. Les paramètres globaux choisis sont axés sur les pollutions organiques et métalliques contenues dans les déchets.

I.1 Nature des déchets étudiés

I.1.1 Origine des déchets

Les déchets prélevés sont des déchets ménagers et assimilés, en mélange avec des quantités de déchets industriels banals. Pour des raisons de confidentialité, le nom des sites n'est pas présenté. Chaque site est désigné d'une lettre (A, B, C, D, E). Les déchets sont nommés à l'aide de la lettre de leur site suivie de leur âge en indice (A_3 : site A, déchet de 3 ans).

Tableau II- 1 : Caractéristiques des déchets extraits de décharges

Age du déchet	3 ans	8 ans	8 ans	8 ans	20 ans	30 ans
Site	A	B	C	D	D	E
Couverture	argileuse	argileuse	argileuse	à base de compost	argileuse	argileuse

Les déchets étudiés ont été choisis davantage en raison de leur accessibilité que par rapport à leurs caractéristiques intrinsèques. En effet, récupérer des déchets nécessite une ouverture du casier, l'autorisation de l'exploitant du site et surtout des engins capables de creuser assez profondément et rapidement pour extraire une masse importante de déchets enfouis. Dans la majorité des cas, des essais d'excavation étaient réalisés sur les casiers, ce qui a permis de récupérer des déchets sans trop de bouleversements sur le site.

La plupart des déchets ont été prélevés entre 2 et 3 mètres de profondeur, sauf le déchet C_8 qui a été extrait à environ 10 mètres.

L'âge de la plupart des déchets a été confirmé par les dates inscrites sur les papiers journaux ou magazines retrouvés dans les déchets. Toutefois, la qualité des faibles quantités de papier retrouvées dans le déchet de 30 ans n'a pas pu confirmer cette hypothèse faite sur l'âge, ce sont les connaissances de l'exploitant du site qui ont permis d'estimer l'âge du déchet.

I.1.2 Echantillonnage

I.1.2.1 Quantités de déchets prélevés

Les masses de déchets prélevées sont en moyenne comprises entre 40 et 150 kg. Il a été difficile de mettre en place une procédure d'échantillonnage sur des déchets enfouis, compactés et humides. L'extraction des déchets enfouis n'a pas permis d'obtenir un échantillon initial suffisamment représentatif pour utiliser la technique d'échantillonnage du MODECOM de 1993, qui prévoit un échantillon minimum pour des ordures ménagères de 500 kg. Les masses prélevées dans notre étude sont faibles, mais en comparaison avec celles des autres études réalisées sur des déchets extraits de décharges (Chiampo et al., 1996 ; Mehta, 2000), elles sont plus élevées. De plus, la méthode d'échantillonnage du MODECOM a été mise en place à partir de déchets d'ordures ménagères fraîches arrivant sur la décharge, cette méthode devrait être réadaptée pour des prélèvements sur des déchets enfouis.

I.1.2.2 Conservation des échantillons

Après leur prélèvement, les déchets sont placés dans des sacs plastiques hermétiques. Ils sont remplis au maximum pour éviter toute entrée d'air, puis stockés au plus une semaine à environ 10°C, avant d'être analysés. Les déchets qui ne peuvent pas être analysés immédiatement sont congelés.

I.1.3 Tri des échantillons de déchets

I.1.3.1 Séparation granulométrique des déchets

La granulométrie des échantillons de déchets prélevés est réalisée sur l'ensemble de la masse brute. Cette opération met en œuvre des tamis de diamètre 20 mm et 100 mm.

La masse totale de l'échantillon de déchet est séparée en trois fractions « gros », « moyens » et « fines ». Après chaque criblage, les masses d'échantillon retenues et non retenues sont pesées à l'aide d'une balance ELEC 1500 d'une précision de $\pm 0,5$ g, il est possible alors d'estimer les pertes éventuelles d'échantillon au cours des séparations sur les tamis. La séparation par la taille réalisée sur un déchet humide peut être en effet source d'erreurs, certains fragments de déchets très humides peuvent rester coller aux grilles des tamis ou aux gants de l'opérateur. Les fines, notamment, sont les espèces les plus difficiles à séparer du fait de leur consistance terreuse, en principe très humide. Morvan (2000) a donc proposé pour des facilités de mise en œuvre et de fiabilité des résultats une séparation granulométrique sur le déchet sec. Cependant, dans notre étude, le tri est réalisé sur le déchet humide pour être le plus représentatif du déchet dans la décharge.

La composition des trois fractions granulométriques obtenues est diverse, les différentes catégories d'un déchet ménager sont en partie reconnaissables. Toutefois, les « fines » sont constituées en majorité d'éléments dégradés, non reconnaissables, quelques morceaux de plastiques, verre et pierres sont visibles mais leur proportion apparaît beaucoup moins importante que les composés dégradés. La séparation des fines par catégories de déchets se présentant fastidieuse et incertaine est de ce fait écartée.

I.1.3.2 Composition des déchets

Les fractions de « moyens » et de « gros » sont triées selon les principales familles de déchets présentes dans un déchet ménager (MODECOM, 1993). La séparation est réalisée en 9 catégories de déchets :

1. Composés dégradés ou matière terreuse, en général associés aux déchets putrescibles pour un déchet frais
2. Papiers-Cartons, il est souvent difficile de différencier les papiers des cartons dans un déchet en cours de dégradation
3. Textiles-Textiles sanitaires : pièces de tissu, vêtements et couches principalement
4. Plastiques : sacs plastiques, bouteilles en plastiques, polystyrène
5. Combustibles Non Classés (CNC) : bois, cuir (chaussures), caoutchouc , poils, liège
6. Verres, en principe provenant de bouteilles
7. Métaux : boîtes de conserves, ferraille
8. Incombustibles Non Classés (INC) : pierres, coquillages, matériaux de démolition (tuile, ciment)
9. Déchets spéciaux : en grande partie piles, médicaments, chiffons souillés (huile, cirage)
10. Pertes lors du tri

Les résultats de la composition obtenus pour les « moyens » et les « gros » des différents déchets étudiés sont ensuite rapportés à la masse totale de l'échantillon et les fines sont incluses à la composition en étant assimilées entièrement à la famille des composés dégradés. Les déchets étudiés ont la composition suivante :

Tableau II- 2 : Composition des déchets étudiés

Catégories (% masse humide)	A ₃	D ₈	B ₈	C ₈	D ₂₀	E ₃₀
Composés dégradés	32	48	35	45	49	66
Papiers-cartons	32	9	26	25,5	15	1
Textiles	6	7	4	3	6	4
Plastiques	14	13	21	14	15	10
CNC	8	10	4	4	9	4
Métaux	4	6	3	5	3	3
Verres	1	1	1	1	1	6
INC	2	2	4	5	2	4
Déchets spéciaux	1	0,3	2	0,5	0,2	2
Pertes	-	4	-	-	-	-

La majorité des déchets étudiés contiennent en grande proportion des composés dégradés, des papiers-cartons et des plastiques. Les autres types de fractions sont minoritaires. Ce résultat est en accord avec la composition initiale de déchets d'ordures ménagères. En complément de l'étude des déchets extraits de site, un déchet frais reconstitué à partir d'une composition modèle qu'on pourra considérer comme un déchet type d'ordures ménagères est préparé.

I.1.3.3 Composition du déchet type d'ordures ménagères (noté F)

La composition de ce déchet correspond aux proportions des catégories de déchets données par l'ADEME (1999-a) pour un déchet d'ordures ménagères en France, en 1993.

A partir du Modecom : « méthodes de caractérisation des ordures ménagères » établi par l'ADEME en 1993, chaque catégorie de déchet a été partagée en sous catégories (annexe 9), il a donc été possible d'avoir une composition assez précise du déchet à préparer.

Tableau II- 3 : Composition du déchet type d'ordures ménagères utilisé

Catégorie de déchet	Moyenne nationale de référence (en % de masse humide)
Déchets putrescibles	28,6
Papiers	16,1
Cartons	9,3
Complexes	1,4
Textiles	2,6
Textiles sanitaire	3,1
Plastiques	11,1
Combustibles non classés	3,3
Verres	13,1
Métaux	4,1
Incombustibles non classés	6,8
Déchets ménagers spéciaux	0,8
Total	100

I.1.4 Teneur en humidité des déchets

L'humidité de chaque déchet est mesurée le plus rapidement possible, 2 kg de chaque déchet reconstitué (granulométrie et composition) sont mis à l'étuve à 105 ± 2 °C pendant 24 heures selon la norme NF M03-002 (MODECOM, 1993), jusqu'à ce que la masse de déchet soit constante. Les valeurs obtenues pour les différents déchets sont (tableau II-4) :

Tableau II- 4 : Teneurs en humidité des déchets étudiés

Déchets	F	A ₃	D ₈	B ₈	C ₈	D ₂₀	E ₃₀
Teneur en humidité (% massique)	30	40	36	39	39,5	34,5	34

Les teneurs en humidité sont plus élevées pour des déchets extraits de décharge que pour le déchet frais reconstitué. Les teneurs en humidité des déchets B₈ et C₈ sont plus élevées par rapport au déchet D₈, marquant ainsi la particularité de ce site, apparemment légèrement moins humidifié.

I.2 Caractérisation des déchets

Des analyses sont effectuées afin de caractériser des déchets ménagers dans des états de dégradation différents. Seuls les déchets A₃, D₈, D₂₀ et E₃₀ ont été entièrement caractérisés, les autres déchets B₈ et C₈ ayant été prélevés uniquement pour remplir les colonnes de déchets présentées au paragraphe IV partie Matériels et Méthodes.

Les essais de caractérisation ne peuvent pas être réalisés sur l'ensemble de la masse de déchets (masse trop importante), une préparation des déchets est donc nécessaire avant d'effectuer les analyses.

I.2.1 Préparation des déchets

I.2.1.1 Séchage de l'échantillon

Après avoir déterminé leur répartition granulométrique et leur composition, les déchets sont séchés sous courant d'azote pour éviter les changements de conditions, notamment leur oxydation quand ils sont mis en contact avec l'air. Les déchets sont ainsi placés dans une boîte à gants de volume 0,8 m³ remplie d'azote produit par un générateur Wathman (micronitrogen generator 90). Un stock d'azote de 250 L sous une pression de 10 bars est connecté à la boîte à gants pour permettre un flux régulier à l'intérieur. Cette technique est plus longue que la méthode classique consistant à sécher le déchet à l'étuve mais elle limite le risque de modifications structurales des composés ou une perte de matière due à la chaleur apportée. Il faut environ 3 semaines pour sécher 50 kg de déchets. De nombreux chercheurs réalisent un séchage des échantillons de déchets à 105 °C, à l'étuve jusqu'à atteindre la masse sèche de l'échantillon. La norme récemment publiée dans le recueil des normes AFNOR (2002) préconise un séchage à 40 °C si le déchet est trop humide pour être analysé. La caractérisation du déchet humide est conseillée au détriment du déchet sec. L'humidité d'un déchet peut cependant rendre difficile les techniques pour homogénéiser l'échantillon de déchet, en particulier pour le broyage.

I.2.1.2 Broyage de l'échantillon de déchet

Les déchets séchés ont été broyés à l'aide d'un broyeur à couteaux IKA M20 Labortechnik : chaque catégorie de déchet a été broyée séparément. Certaines familles de déchets comme les plastiques, les INC, les verres, les métaux et les textiles sont difficilement broyables. Un broyeur à galets réputé pour éclater les roches a donc été utilisé pour réduire en poudre les INC et les verres. L'ensemble des broyeurs utilisés (à couteaux, à galets ou à billes) n'a pas permis de mixer les plastiques. Dans la littérature, le type de broyeur utilisé est

très rarement décrit, ce qui met l'accent sur les difficultés de mise en œuvre pour analyser un déchet. Le broyeur à couteaux semble être toutefois le plus utilisé (Kelly, 2002 ; Mehta, 2000).

Les éléments non broyables tels que les plastiques, les métaux et les déchets spéciaux sont enlevés des masses de déchets étudiés. Dans la plupart des études utilisant un échantillon de déchet, les essais sont en général réalisés sur un déchet sans plastiques et sans métaux (Flyhammar, 1997 ; Kelly, 2002).

Les catégories de déchets broyées sont ensuite passées sur un tamis de maille 1 mm. Les textiles ont été difficiles à intégrer dans la poudre de déchet car le textile broyé a un aspect filandreux qui doit être recoupé plusieurs fois pour être le moins encombrant possible. Il n'a donc pas été possible de tamiser le textile à un diamètre aussi faible, le broyage du textile a pu permettre d'obtenir au plus une taille de 1 cm.

Une masse de déchet a donc été reconstituée à l'aide des poudres sèches de déchets obtenues, en respectant les caractéristiques initiales du déchet (granulométrie, composition et humidité). Ce déchet a été nommé « mélange », pour le distinguer des « gros », des « moyens » et des « fines ». La reconstitution du déchet initial a permis d'avoir des résultats de caractérisation plus représentatifs, les analyses étant en grande majorité réalisées sur des petites masses d'échantillon. Toutefois, en raison du non broyage de certaines catégories de déchets, la composition du mélange de déchet préparé (tableau II-5) n'est pas identique à celle donnée tableau II-2.

Tableau II- 5 : Composition des mélanges de déchets étudiés

Déchets (% massique sec)	F	A ₃	D ₈	D ₂₀	E ₃₀
Composés dégradés	28,6	35,0	62,4	52,3	78,3
Papiers-cartons	32,0	42,0	11,5	20,9	1,6
Textiles	8,0	8,0	9,3	8,7	5,1
CNC	3,9	11,0	13,3	13,3	4,2
Verre	17,5	1,3	0,9	1,5	6,5
INC	10,0	2,4	2,7	3,1	4,3

L'expression de la composition de chaque déchet selon seulement 6 catégories de déchets modifie la qualité de l'échantillon, particulièrement la part des composés dégradés et des papiers-cartons. Les échantillons de plastiques, métaux et déchets spéciaux sont peu dégradables et leur pourcentage n'est pas significativement différent entre les déchets d'âge différent, leur absence dans la poudre de déchet étudié ne doit donc pas trop influencer sur l'état de dégradation réel du déchet.

Les faibles quantités de déchet utilisées pour l'analyse renforcent toutefois les critiques sur la fiabilité des résultats de caractérisation d'un échantillon si hétérogène.

I.2.2 Mesure de la teneur en matière organique ou solide volatil

Une dizaine de grammes de chaque déchet séché et broyé est calcinée à 550 °C pendant 4 heures au four Volca Prolabo (MODECOM, 1993). Les analyses sont doublées. La teneur en matière organique ou en solide volatil est obtenue par différence de pesée entre la masse du déchet sec et la masse du déchet calciné.

$$\text{Taux de MO (\%)} = \frac{\text{masse de l'échantillon sec} - \text{masse de l'échantillon calciné}}{\text{masse de l'échantillon sec}} \times 100$$

La majorité des protocoles fixe la calcination à une température de 550 °C, cependant la durée du chauffage est variable. Elle peut être de 20 minutes (Boda, 2002), de 2 heures (Kelly, 2002), ou de 60 heures (Chiampo et al., 1996). Ces variations dans la méthode peuvent générer des différences importantes sur la valeur de la teneur en matière organique. Il est donc préférable de comparer des valeurs déterminées avec des protocoles identiques.

I.2.3 Mesure de la teneur en carbone organique

Les deux principales méthodes pour déterminer la teneur en carbone organique d'un échantillon de déchet consistent à oxyder l'échantillon par voie sèche ou par voie humide.

La technique choisie pour déterminer la teneur en carbone organique total contenue dans les différents déchets étudiés est celle de Walkley et Black (1934), (annexe 5) des sols. Le dosage consiste à oxyder le carbone de la matière organique contenu dans l'échantillon par un excès de bichromate de potassium (1M) en milieu acide (H_2SO_4). Le bichromate n'ayant pas réagi avec la matière organique est réduit par un excès de Fer(II) (solution sulfate double de fer ferreux et d'ammonium à 0,5 N) et dosé en retour par du bichromate (1M). Les teneurs sont déduites en considérant que 77 % du carbone organique total est oxydé et que 1 mL de bichromate correspond à 3 mg de carbone organique.

Le pourcentage de carbone organique mesuré dans les déchets peut être estimé à partir de la formule empirique suivante :

$$\% \text{ Corg} = [x + (10 - y)] \times 0,003 \times 100/77 \times 100/m \quad \text{Equation II- 1}$$

m : masse de déchet (g)

x : volume de bichromate versé (mL)

y : volume de bichromate servant à titrer la solution de sulfate double de fer ferreux et d'ammonium ou sel de Mohr

Le protocole indique des prises d'essai faibles comprises entre 0,125 g à 1 g de déchet de façon à ce que le bichromate utilisé soit réduit à moins de 75 %, ce qui correspond à un volume versé inférieur à 8 mL. Ces mesures ont donc été effectuées en deux étapes :

1. les essais sont réalisés avec des masses comprises entre 0,125 g à 0,5 g jusqu'à obtenir $V_{\text{bichromate}} < 8 \text{ mL}$ mais des volumes suffisamment grands pour être mesurés
2. les essais réalisés avec la masse de déchet la plus adaptée au dosage sont doublés

La mesure du carbone organique de déchets jeunes est plus difficile à réaliser que celle des déchets dégradés en raison de la faible masse à utiliser pour l'analyse.

I.2.4 Mesure de la teneur en azote

Les teneurs en azote sont estimées par la méthode Kjeldhal (NF U44-050), appliquée sur les composts. Les échantillons de déchet sont minéralisés dans un minéralisateur « kjeldatherm » pendant 1 heure à 180 °C puis pendant une heure à 360 °C en milieu acide (rectapur H_2SO_4 98 %) et en présence d'un catalyseur (K_2SO_4 et Se). Les résidus obtenus après digestion sont distillés à la lessive de soude 30 % à l'aide du distillateur Gerhardt Vapodest 12. Le distillat est récupéré dans un erlenmeyer avec de l'acide chlorhydrique normadose à 0,1 M. Le dosage réalisé avec de la soude normadose 0,1 M et du rouge de méthyle permet de déterminer les teneurs en azote de l'échantillon.

Les masses d'échantillon utilisées pour l'analyse sont faibles, les essais ont été menés selon 2 étapes comme pour la mesure de la teneur en carbone organique. Les quantités de déchets analysés varient entre 0,5 g à 2 g d'échantillon. Le blanc utilisé pour l'expérience correspond à du sable de Fontainebleau tamisé. La teneur en azote d'un déchet est calculée de la façon suivante :

$$\text{Azote (mgN/g de déchet)} = \frac{(V_{\text{échantillon}} - V_{\text{blanc}}) \times 0,1 \times 14,01}{m_{\text{échantillon}}} \times 1000 \quad \text{Equation II- 2}$$

I.2.5 Détermination des teneurs en métaux d'un déchet

I.2.5.1 Dosage des métaux totaux

Les principaux métaux lourds étudiés sont : le cuivre, le nickel, le plomb, le cadmium et le zinc.

La pollution métallique n'a pas été analysée pour tous les déchets étudiés. Les teneurs en métaux et leur fractionnement ont été déterminés essentiellement pour les déchets D₈ et D₂₀. Les échantillons de déchet sont minéralisés à chaud à l'eau régale (3 volumes de HCl Rectapur à 36-38 % pour un volume de HNO₃ AnalaR à 69 %), afin d'éviter les interactions de la matrice organique. Compte tenu des interférences observées au cours du dosage, les masses de déchet analysées sont de 0,1 g. Cette masse est très faible, les essais ont été réalisés ainsi sur le déchet tamisé à 1 mm mais sans textiles pour avoir une meilleure représentativité, les essais ont été de plus doublés. La minéralisation a été réalisée dans des matras en pyrex préalablement rincés à l'acide nitrique Rectapur 10 %, les échantillons sont chauffés à 200 °C, jusqu'à atteindre une évaporation de l'acide. 25 mL-50 mL d'eau ultrapure sont ensuite ajoutés aux résidus de déchet minéralisés puis les échantillons sont filtrés sur 0,45 µm.

Les concentrations en métaux sont ensuite mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique flamme VARIAN spectrAA 220 de limite de détection variable selon les éléments dosés.

La flamme employée est celle de l'air-acétylène (2300°C), elle procure une bonne atomisation pour plus de 20 éléments. L'appareil mesure la différence d'intensité entre les rayonnements incidents et transmis. L'application de la loi de Beer-Lambert intégrant cette différence permet d'accéder à la concentration du composé.

I.2.5.2 Fractionnement des métaux par extraction séquentielle

Les protocoles d'extraction séquentielle utilisés sont : le protocole de Tessier et al. (1979) et le protocole de BCR, maintenant Standart Measurement Test (Ure et al., 1992). Les extractions ont été effectuées sur des masses de 0,5 g pour le déchet D₂₀ et sur des masses de 1 g pour le déchet D₈. Les schémas d'extraction de ces deux protocoles sont donnés annexe 6. Lors de l'extraction de chaque fraction, le surnageant est séparé de l'échantillon par centrifugation à 3000 tours/minute (centrifugeuse SORVAL T6000 D). La solution récupérée est minéralisée à chaud par l'eau régale et le culot de centrifugation, après un rinçage avec 25 mL d'eau distillée, est traité par les réactifs de la phase suivante.

Les métaux lourds sont dosés par absorption atomique flamme (spectrophotomètre spectrAA 220).

I.2.6 Détermination du potentiel méthanogène

Ces analyses ont été réalisées par le Centre de Recherche pour l'Environnement, l'Energie et le Déchet (CReeD), à Limay.

I.2.6.1 Principe

Les tests BMP (Biochemical Methanogene Potential) permettent de connaître le potentiel de production de biogaz d'un déchet soumis à une biodégradation anaérobie. Le déchet a été introduit dans un petit réacteur (volume de l'ordre du litre) dans lequel les conditions de dégradation étaient optimales afin de produire tout le biogaz potentiellement productible en un temps relativement faible (2 à 3 mois). La production de méthane et de dioxyde de carbone entraînent une surpression, mesurée par un capteur de pression présent sur la partie supérieure des fioles. Cette variation de pression permet de connaître le volume total produit. Une analyse (par chromatographie en phase gazeuse) de la qualité de ce biogaz quantifie chaque gaz produit.

I.2.6.2 Mode opératoire (annexe 10)

L'échantillon de déchet utilisé pour les tests BMP est uniquement constitué de la fraction fermentescible (composés dégradés, papier-carton et CNC) du déchet brut, les autres catégories de déchets n'étant pas susceptibles de produire du biogaz. Les tests BMP ont été réalisés sur tous les déchets étudiés, y compris sur les déchets B₈.

II Tests de lixiviation

II.1 Principe

Ces tests sont réalisés afin d'estimer le potentiel de relargage en polluants d'un déchet. Ils permettent en effet d'estimer les quantités de l'échantillon aisément solubles dans la solution. Ce type d'essai est utilisé par exemple dans la norme EN 12457/1-4 (AFNOR, 2002) dans le but de déterminer les critères d'admission des déchets en décharge, d'après la directive européenne de 1999 (1999/31/CE). L'un des paramètres importants de ces tests est le choix du rapport liquide/solide. Le potentiel de relargage estimé par ces tests est dépendant de plusieurs facteurs liés : au solide, au liquide ou au mode opératoire mis en œuvre.

II.2 Protocole utilisé

II.2.1 Dispositif expérimental

Les essais ont été réalisés avec les différents mélanges de déchets séchés et broyés. Contrairement à la norme AFNOR X31-210 (ADEME, 1999-c), l'agitation n'est pas réalisée sur table oscillante va et vient mais à l'aide d'un banc de Jar-test possédant des pâles d'agitation (vitesse de rotation de 155 rpm correspondant à une agitation suffisante pour homogénéiser le milieu sans générer des turbulences). Des essais ont été réalisés sur table oscillante pour vérifier si le type d'agitation modifiait les résultats sur le relargage. Aucune différence n'a été observée. Il a donc été décidé pour des raisons de facilité de prélèvement et d'agitation de travailler pour la suite des essais avec le banc de Jar-test.

Le rapport liquide/solide a été fixé à 8 après avoir réalisé des essais à différents L/S. Les résultats obtenus avec ce rapport ont permis en effet d'obtenir des résultats répétables pour les tests effectués. Ce rapport permet de plus une bonne homogénéité du solide avec le liquide et des volumes suffisants de prélèvements pour l'analyse. Ces essais sont réalisés en batch à température ambiante (environ 20 °C), pour une masse de déchet sec et broyé (\varnothing de 1 cm) de 100 g et pour un volume de liquide de 800 mL. La composition des déchets est identique à celle utilisée au cours des analyses de caractérisation, les déchets ne contiennent ni plastiques, ni métaux et pas de déchets spéciaux.

II.2.2 Solutions d'élution utilisées

Les solutions d'élutions choisies sont les suivantes :

- l'eau ultrapure provient d'un système millipore milli Q (pH = 5,5 ; résistivité = 18,2 m Ω .cm), elle permet d'avoir une approche quantitative du phénomène de relargage du déchet, en réalisant un lessivage de la pollution stockée
- le lixiviat de la décharge de Crézin, près de Limoges (Haute Vienne) fermée depuis 1998. Le lixiviat obtenu est considéré comme stabilisé d'après la classification de Millot (1986). L'âge du site de 29 ans le confirme. Ces caractéristiques sont données tableau II-6 :

Tableau II- 6 : Caractéristiques du lixiviat de la décharge de Crézin (Haute-Vienne)

Paramètres	Gammes de valeurs	Incertitudes
pH	7,0-7,2	± 0,1
Conductivité (mS/cm)	3,35-4,80	± 0,01
DCO (mgO ₂ /L)	355-432	± 20
DBO ₅ (mgO ₂ /L)	85-125	± 20
COD (mgC/L)	85,0-130,0	± 0,2
Absorbance UV à 254 nm, dilution au 1/10	0,189-0,246	± 0,005
Absorbance UV à 280 nm, dilution au 1/10	0,157-0,206	± 0,005
Na ⁺ (mg/L)	249,0-320,6	± 0,3
NH ₄ ⁺ (mg/L)	140,6-220,8	± 0,3
K ⁺ (mg/L)	121,3-209,3	± 0,3
Mg ²⁺ (mg/L)	16,8-23,3	± 0,3
Ca ²⁺ (mg/L)	45,2-58,2	± 0,3
Cl ⁻ (mg/L)	243,3-500	± 0,3
NO ₃ ⁻ (mg/L)	0-2,6	± 0,3
NO ₂ ⁻ (mg/L)	0-8,8	± 0,3
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	0-6,4	± 0,3
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	4,0-8,8	± 0,3
Cu (µg/L)	74-88	± 5
Ni (µg/L)	183-200	± 6
Pb (µg/L)	<5	± 4 à 5
Cd (µg/L)	<5	± 1 à 2
Zn (µg/L)	42	± 1 à 2
Fe (µg/L)	1165	± 6

Les essais de relargage effectués dans le lixiviat ont pour objectif de se rapprocher des conditions d'une décharge où l'eau qui percole n'est pas de l'eau distillée mais un jus chargé. Ces essais permettront de quantifier les espèces échangeables alors que ceux réalisés dans l'eau ultrapure donneront des informations sur la capacité maximale de relargage du déchet.

Un autre lixiviat prélevé sur le site de Grand Landes (Vendée) est également employé pour l'étude, ce lixiviat possède des caractéristiques différentes du lixiviat de Crézin mais proches du lixiviat obtenu après lixiviation dans l'eau du déchet D₈ (tableau II-7).

Tableau II- 7 : Caractéristiques du lixiviat du site de Grand Landes (Vendée)

Paramètres	Valeurs au 10/06/03	Incertitudes
pH	8,5	± 0,1
Conductivité (mS/cm)	3,7	± 0,01
DCO (mgO ₂ /L)	600	± 20
DBO ₅ (mgO ₂ /L)	75	± 20
COD (mgC/L)	142,9	± 0,2
Absorbance UV à 254 nm, dilution au 1/10	0,514	± 0,005
Absorbance UV à 280 nm, dilution au 1/10	0,427	± 0,005

II.3 Types de tests utilisés

Différents tests de lixiviation sont mis en œuvre pour estimer l'effet de certains paramètres sur le relargage. Des essais sont réalisés en modifiant la méthode de lixiviation ou la nature de l'échantillon de déchet étudié.

II.3.1 Tests de lixiviation à différents temps de contact

Ces tests sont réalisés en continu jusqu'à atteindre l'équilibre de relargage. Le protocole de la norme X31-210 du test de lixiviation classique fixe le temps de contact à 24 heures. Déterminer le relargage d'un déchet au cours du temps permet d'obtenir la concentration en espèces polluantes à l'équilibre. Les temps de contact choisis sont les suivants : 1 heure, 6 heures, 10 heures, 24 heures et 48 heures. 5 prélèvements de volume 100 mL sont effectués sur le mélange à l'aide d'une seringue. Les échantillons prélevés aux différents temps de contact sont ensuite centrifugés à 8000 tours (centrifugeuse ALC U239R) pendant 10 minutes, le surnageant est récupéré puis filtré sur 0,45 μm . L'analyse des paramètres globaux du lixiviat obtenu permet de quantifier la pollution organique et minérale relarguée. Ces tests sont réalisés dans l'eau ultrapure et dans le lixiviat de Crézin.

II.3.2 Tests de lixiviation avec des rapports liquide/solide successifs

La variable de ce type de tests est la quantité de liquide mise en contact. Les tests sont ainsi réalisés successivement toutes les 24 heures toujours avec un même rapport liquide/solide de 8 mais avec un volume de liquide (eau ou lixiviat de Crézin) perpétuellement renouvelé. Ces essais permettent d'estimer la capacité maximale de relargage du déchet, correspondant à l'épuisement de la pollution susceptible d'être relarguée par le déchet dans des conditions données. Suivant l'état de dégradation du déchet, la durée des tests est variable, elle peut aller de 4 à 11 jours. Les tests sont arrêtés lorsque les paramètres du lixiviat obtenu ne sont plus mesurables par les techniques de dosage utilisées. La récupération du lixiviat s'effectue cette fois-ci sur l'ensemble de la solution après décantation du solide. Le lixiviat récupéré est centrifugé à 8000 tours pendant 10 minutes puis le surnageant est filtré sur 0,45 μm .

II.3.3 Tests de lixiviation réalisés avec les différentes fractions granulométriques du déchet

Ces essais sont effectués afin de déterminer la part de relargage liée à la taille du déchet. Chaque fraction granulométrique des déchets de 8 ans, 20 ans et 30 ans : nommée (« fines », « moyens » et « gros ») séchée et broyée est mise en contact avec un volume d'eau ultrapure respectant un rapport liquide/solide de 8. Le relargage de ces fractions est suivi au cours du temps par l'analyse des différents lixiviats prélevés.

II.3.4 Tests de lixiviation réalisés avec les différentes catégories de déchets

Ces essais viennent en complément des tests sur les différentes fractions granulométriques, ils sont mis en place pour déterminer les capacités de relargage non plus par fraction de taille de déchet mais par rapport au matériau d'origine. Ainsi, le potentiel de relargage de certaines catégories du déchet (composés non dégradables comme le plastique et dégradables comme le papier-carton), est examiné. En parallèle, les mêmes tests sont réalisés sur les mêmes catégories de déchet frais (donc dans un état de dégradation nulle). Les résultats de relargage sur les différentes catégories sont comparés en fonction de l'âge du déchet. Les déchets plastiques sont en principe non biodégradables, mais il s'avère qu'ils sont dans la décharge, des matériaux présentant de grandes surfaces planes où peuvent se fixer d'autres composés. Des essais sont donc également réalisés sur des déchets plastiques nettoyés. L'ensemble de ces tests est effectué avec de l'eau ultrapure pour un rapport L/S égal à 8 et pour un temps de

contact fixé à 24 heures. La granulométrie du solide, surtout pour les déchets plastiques, est proche de 2 cm, leur taille ne peut être réduite qu'avec des ciseaux.

II.3.5 Analyses des lixiviats issus des tests

Le tableau II-8 dresse un bilan des paramètres analysés en fonction du type de tests appliqués.

Tableau II- 8 : Analyses réalisées pour les différents tests de lixiviation

Type de tests	Déchets étudiés	Paramètres analysés
Tests en fonction du temps d'équilibre Tests avec des rapports L/S successifs	Déchet frais, de 3 ans, de 8 ans, de 20 ans et de 30 ans	DCO, COD, Absorbance UV à 254 nm et à 280 nm, cations et anions majeurs
Tests en fonction des fractions granulométriques	Déchet de 8 ans, de 20 ans et de 30 ans	DCO, COD, Absorbance UV à 254 nm et à 280 nm, cations et anions majeurs
Tests par catégories de déchets	Déchet de 20 ans	DCO et cations / anions majeurs

Les techniques d'analyse appliquées pour déterminer ces différents paramètres sont détaillées au chapitre IV. En complément de ces mesures, des tests de lixiviation à l'équilibre réalisés avec les déchets de 8 ans et de 20 ans sont mis en place pour déterminer la pollution métallique relarguée. La composition des déchets utilisés est exempte de textiles contrairement aux autres tests, afin de pouvoir comparer les résultats à ceux obtenus lors de la détermination de la pollution métallique stockée dans les déchets de 8 et de 20 ans étudiés.

III Mise en place des colonnes de déchets

Les colonnes de déchets vont permettre de suivre la dégradation des déchets au cours du temps et surtout d'étudier l'impact de la recirculation du lixiviat sur la dégradation des déchets. Ainsi, 3 séries de colonnes avec ou sans recirculation ont été fabriquées, 2 séries sont installées au CReeD, et une est mise en place à l'ENSIL (colonne témoin avec injection d'eau et colonne test avec recirculation). Les deux colonnes du CReeD se distinguent par des déchets d'âges différents (frais et de 8 ans). Les colonnes de déchets frais sont nommées colonne J et JR (respectivement sans et avec recirculation de lixiviat) et celles de déchets de 8 ans sont désignées comme colonne V et VR (respectivement sans et avec recirculation de lixiviat).

III.1 Dispositif expérimental

Les colonnes ont été fabriquées à la Faculté des Sciences de Limoges, leur conception s'appuie sur la synthèse des études réalisées sur colonnes de déchets (tableau II-9).

Tableau II- 9 : Justification des choix pour la conception des colonnes

	Caractéristiques et Référence	Avantages	Inconvénients	Choix pour les colonnes du CReed	Choix pour les colonnes de l'ENSIL
Matériau	PVC opaque (Rodriguez Iglesias et al., 2000 ; Legret et Raimbault, 1991 ; Youcaï et al., 2002)	Peu coûteux, relativement solide	Pas de vision de l'état des déchets, ni du niveau d'eau en cas de colmatage		×
	PVC transparent (Bordier et Zimmer, 1999)	Solide, bonne vision des déchets (état de dégradation, tassement)	Coûteux, mise en œuvre plus importante	×	
	Acier inox (El Fadel et al., 1999 ; Novella et al., 1997 ; Knox et Gronow, 1995 ; Chan et al., 2002)	Peu coûteux, résistant, pratique à souder (dimensions sur mesures)	Possibilité de corrosion (attaque par des constituants du déchet), pas de vision des déchets		
	Plexiglas, verre (Fallman et Aurell, 1996)	Bonne vision du déchet, colonne réalisable sur mesure	Fragile, risque de ne pas résister au poids des déchets, à la pression		
Dimensions	0,30 m < H < 0,6 m 0,05 m < Ø < 0,15 m (Fallman et Aurell, 1996 ; Revans et al., 1999 ; Jokela et al., 1999)	Rapides à concevoir, peu coûteux	Peu représentatives de la réalité		
	1,0 m < H < 1,75 m 0,1 m < Ø < 0,7 m (Wagner et Vasel, 1998 ; Warith et al., 1999 ; Beaven et Walker, 1997 ; Erses et Onay, 2003)	Mise en œuvre relativement simple, masse de déchet représentative, dégradation totale des déchets atteinte assez rapidement	Dimensions trop faibles pour comparaison à un site (nécessite une préparation du déchet : broyage)	×	×
	2,1 m < H < 4,25 m 0,3 m < Ø < 1 m (Knox et Gronow, 1995 ; Novella et al., 1997 ; Rodriguez Iglesias et al., 2000 ; Youcaï et al., 2002)	Masse importante : bonne représentativité, meilleure estimation des phénomènes de dégradation survenant sur site	Mise en œuvre importante, encombrement, durée de l'étude longue		
Système de récupération des lixiviats	Pente, fond incliné (Bordier et Zimmer, 1999 ; Wagner et Vasel, 1998)	Facile à mettre en place, pas de système supplémentaire à faire supporter à la colonne	Risque de colmatage si la pente n'est pas assez élevée	×	×
	Cône, entonnoir (Legret et Rimbault, 1991 ; Novella et al., 1997)	Bon entraînement du lixiviat	Peu proche de la réalité du site, vitesse d'écoulement modifiée		

Piquages réalisés	1 sortie pour récupérer le biogaz, 1 sonde de température dans les déchets, 1 entrée pour injecter de l'eau ou recirculer du lixiviat (Beaven et Walker, 1997 ; Rodriguez Iglesias et al., 2000 ; Warith et al., 1999)	Piquage biogaz indispensable pour suivre la dégradation des déchets, piquage pour l'injection d'eau nécessaire pour simuler les précipitations et sonde température pour vérifier si la température est satisfaisante pour la dégradation	Trop de piquages de gros diamètres entraînent de possibles entrées d'air et la formation de fêlures dans la colonne	×	×
	1 ouverture dans la colonne pour récupérer des déchets, la couche drainante (Bordier et Zimmer, 1999)	Pratiques pour réaliser des analyses de déchets au cours de la dégradation	Difficiles à mettre en place, risque de modifier les conditions anaérobies du système, fragilisent la structure de la colonne		
Arrosage	Tige perforée statique (PVC ou inox), (Beaven et Walker, 1997 ; Knox et Gronow, 1995 ; Erses et Onay, 2003)	Simple, peu coûteux	Risque de colmatage avec lixiviat, mauvaise répartition de l'eau		×
	Tuyaux multidirectionnels (Munoz, 1999)	Meilleure répartition du volume d'eau sur la surface des déchets	Complexe à mettre en place et colmatage avec le lixiviat		
	Tige perforée et moteur	Répartition optimale de l'eau sur les déchets, permet d'éviter les zones sèches	Coûteux, mise en oeuvre importante colmatage possible.	×	
Système de chauffage	Pièce thermostatée entre 35 à 40 °C (Vroon et al., 1999 ; Warith et al., 1999 ; Chan et al, 2002)	Température homogène, peu de risques de surchauffer les déchets	Coûteux et volumineux	×	
	Double paroi avec circulation d'eau chaude (Rodriguez Iglesias et al., 2000 ; Andreas et Bilitewski, 1999)	Système moulé à la forme de la colonne, chaleur présente dans tous les endroits de la colonne	Complexe à réaliser, difficile d'avoir une chaleur uniforme		
	Ruban chauffant de plusieurs mètres et isolations avec fibres de verres (Beaven et Walker, 1997 ; Legret et Rimbault, 1991)	Température diffusée rapidement, rapide à mettre en place	Risque de surchauffer les déchets donc de les dessécher		
	Tuyau d'arrosage et isolant	Peu coûteux, facile à réaliser	Risque de ne pas chauffer assez au départ, temps de latence		×

Suivant les disponibilités et les objectifs fixés, les colonnes du CReeD et de l'ENSIL sont légèrement différentes, leurs caractéristiques propres sont énumérées brièvement.

III.1.1 Caractéristiques des colonnes

Les colonnes du CReeD sont en PVC transparent. Les tubes ont été obtenus après soudure de deux demi-coquilles, le diamètre nécessaire (38 cm) n'existant pas pour ce type de tube. La mise en œuvre des colonnes de l'ENSIL a été beaucoup plus simple, car réalisées à partir d'un tube PVC classique. Leurs dimensions sont données tableau II-10.

Tableau II- 10 : Dimensions des colonnes utilisées

	colonnes CReeD/colonnes ENSIL
Hauteur (m)	1,50
Diamètre intérieur (m)	0,38
Section (m ²)	0,113
Volume (m ³)	0,170

Afin de recréer les conditions d'une décharge, les colonnes disposent d'un couvercle isolant permettant le maintien des conditions anaérobies, elles sont chauffées à une température proche de 38 °C pour les colonnes du CReeD et de 35 °C pour les colonnes de l'ENSIL. Ces températures sont proches de celles régnant au cœur d'une décharge et favorisent le développement bactérien. Les colonnes ne disposent pas de couverture en comparaison à d'autres études (Warith et al., 1999), qui ajoutent une couche de sable sur les déchets. Cette couverture risque d'agir sur la qualité du lixiviat recirculé notamment par filtration.

Les aménagements réalisés sur les colonnes et indispensables au bon déroulement de l'étude sont les suivants:

- pente en bas de la colonne (de 1 %) pour récupérer le lixiviat
- piquages sur le coté des colonnes (traversées de cloison en PVC) pour le placement d'une sonde de température et sur le couvercle pour connecter un appareil de mesure du biogaz produit (composition en CH₄ et CO₂)
- système d'irrigation : une tige en inox de longueur 12 cm inclinée, perforée en 5 trous de 1 mm pour arroser les déchets
- soupape de sécurité en cas de surpression
- socle en acier pour maintenir les colonnes

La représentation schématique des colonnes recirculées est donnée annexe 11 et annexe 12. Les colonnes sans recirculation de lixiviat ne sont pas présentées car elles sont en tout point identiques aux autres en dehors de l'injection d'eau à la place de la recirculation du lixiviat. La coupe schématique des colonnes du CReeD et de l'ENSIL est similaire, les différences entre ces colonnes concernent davantage les accessoires du montage expérimental (chauffage, système d'irrigation, piquages, sondes). Ces différences vont permettre d'obtenir des observations plus précises et plus importantes sur les colonnes du CReeD qui bénéficient d'un dispositif expérimental optimisé. Toutefois, l'impact de la mise en œuvre des systèmes constituant la colonne sur la dégradation des déchets est moins importante que la modification des paramètres liés à la dégradation (température, volume injecté, nature du déchet, conditions anaérobies).

Les principales différences à prendre en compte entre les colonnes du CReeD et de l'ENSIL concernent leur type de recirculation et la composition du déchet. Les colonnes du CReeD subissent uniquement la recirculation du lixiviat alors que les colonnes de l'ENSIL subissent en même temps la recirculation du lixiviat et l'injection d'eau. La composition des déchets des différentes colonnes est détaillée au (III. 2. 1) de cette partie.

III.1.2 Instrumentation

Les colonnes du CReeD ont été instrumentées au maximum pour pouvoir limiter les interventions de l'opérateur mais surtout pour suivre précisément les évolutions en continu de la dégradation des déchets. De ce fait, le suivi de certains paramètres liés au biogaz ou au lixiviat ont été automatisés de façon à suivre au cours du temps les phénomènes survenant au sein des déchets.

Les paramètres pH, E_H , température et conductivité du lixiviat récupéré en bas de chaque colonne sont mesurés en continu par l'intermédiaire de sondes pH, E_H , température et conductivité disposées sur une canalisation en U. Les sondes sont de ce fait toujours en contact avec du liquide. Ces sondes sont d'autre part reliées à des interfaces permettant l'enregistrement et la visualisation des valeurs sur ordinateur.

- Sondes pH à tête protégée

Les électrodes choisies permettent une mesure du pH dans des milieux liquides chargés et sont adaptées pour être montées en ligne pour effectuer des mesures en continu. En effet, elles bénéficient d'une protection de la membrane par une armature en PVC qui ne demandent pas d'entretien. C'est une électrode combinée qui permet d'obtenir une grande précision et fiabilité de la mesure, disponible dans une gamme de température comprise entre -5 à 80 °C. Sa précision est de l'ordre de $\pm 0,1$ unité. Toutes les sondes pH des colonnes ont été étalonnées avec deux solutions tampons de pH 4,00 et 7,00 à 20 °C.

- Sondes E_H

Elles présentent les mêmes caractéristiques que les sondes pH, leur précision est de ± 10 mV. Leur étalonnage a été réalisé avec une solution tampon de 220 mV pour une sonde Pt/Ag/AgCl.

- Thermistance

Elles permettent une compensation automatique en température. Leur précision est de $\pm 0,1$ °C. Une rallonge de 2 m a été nécessaire pour relier ces sondes à l'interface, leur étalonnage a été réalisé avec les rallonges.

- Sondes de conductivité

Ces sondes doivent permettre une mesure en milieu chargé, elles sont de type PT100.

L'appareil choisi est un régulateur conductimètre 2 canaux qui permet le branchement de 2 sondes et l'enregistrement des mesures toutes les 2 heures pendant 3 mois (mémoire horodatée de 1200 mesures avec un intervalle d'acquisition de 1 à 9999 s).

- Interface pH/mV/ions ELIT

Il est possible d'exploiter directement les mesures par cette interface, doté d'un logiciel, sans passer par un pHmètre. Ce type d'appareil permet le suivi simultané de 8 électrodes (de type pH, potentiel redox et ionique). Il peut mémoriser 100000 mesures par canal (8 maxi). Grâce à un câble avec une sortie RS232, il est possible de le connecter à un ordinateur.

Les interfaces choisies disposent de huit postes ELIT 8808 qui se composent d'entrées BNC pour connecter les sondes mesurant dans le lixiviat, d'entrées bananes $\phi = 4$ mm pour les sondes de température, de 4 postes ELIT 8804 qui se composent d'entrées BNC non connectées (possibilité de rajouter une autre sonde de mesure) et d'entrées bananes $\phi = 4$ mm où sont reliées les sondes de température mesurant dans les déchets.

Les mesures de pH, potentiel redox, température sont réalisées ponctuellement sur les colonnes de l'ENSIL, tous les 2 jours durant les premières phases de dégradation puis toutes les semaines. Les appareils utilisés sont les mêmes que ceux présentés paragraphe (IV.2). La sonde de température mesurant à l'intérieur de la colonne est un thermocouple standard, celui-ci est connecté à un multimètre digital fournissant une tension en millivolt. Après étalonnage,

il est possible de donner les températures à partir des données en mV, une température de 35°C correspond à une tension de 0,393 mV.

- Appareil mesurant le volume et la composition du biogaz

Le biogaz est récupéré en haut des colonnes du CReeD et analysé grâce au biosar. Cet appareil a été conçu par l'INSA (Laboratoire d'Ingénierie des Procédés et de l'Environnement) de Toulouse. Ce type d'appareil permet de mesurer le biogaz avec un débit faible et variable.

Celui-ci est constitué de trois modules : un banc de 8 réacteurs agités et placés dans une enceinte thermostatée, un dispositif de stockage du gaz (cloches), un dispositif d'analyse de la composition du biogaz (CH_4 et CO_2), d'acquisition et de commande.

Le premier module comprend 8 réacteurs en polycarbonate de volume 2,3 litres composés d'arbre d'agitation et de trois piquages. Ces réacteurs peuvent permettre de réaliser des tests BMP en étant directement reliés aux cloches du biosar ou encore permettre l'étalonnage de l'appareil en méthane et dioxyde de carbone (figure II-1).

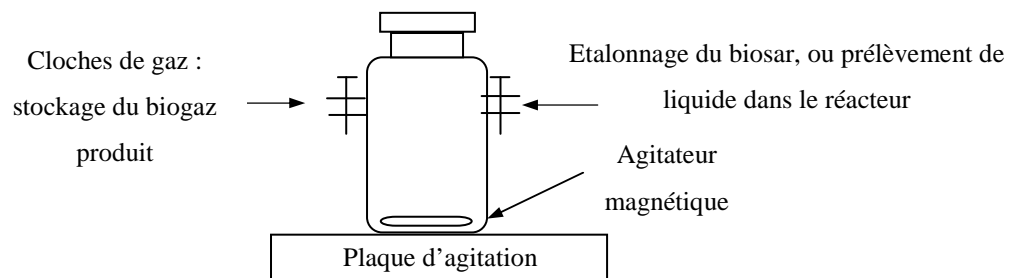


Figure II- 1 : Réacteurs permettant de réaliser des tests BMP et d'étalonner le biosar

Le deuxième module correspond au stockage du biogaz, le gaz est stocké dans des cloches en verre de 3 litres précédemment remplies par une solution d'acide citrique saturé en CaCl_2 où le CO_2 et CH_4 ne sont pas solubilisés.

La figure II-2 montre le processus de stockage du gaz à l'intérieur des cloches:

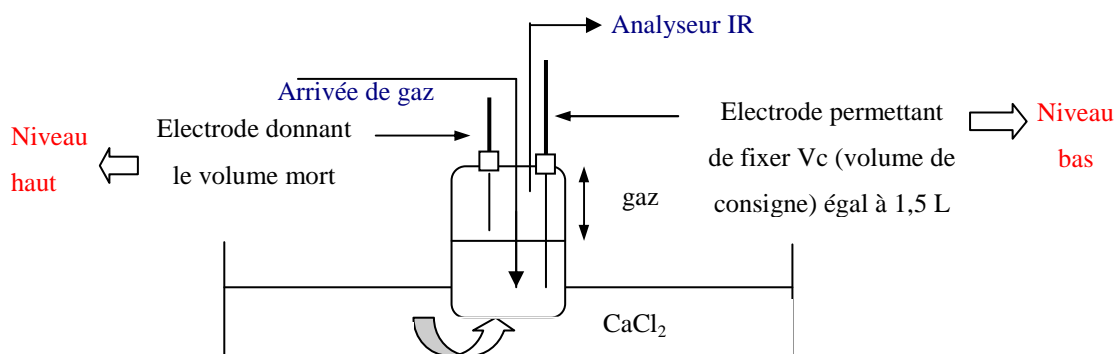


Figure II- 2 : Cloches du biosar

Le troisième module correspond au mode analyse, il est constitué d'un condenseur pour sécher le gaz, d'une pompe à membrane, d'un régulateur de débit, d'un analyseur IR avec deux cellules de mesure pour CH_4 et CO_2 et d'électrovannes.

Le logiciel informatique permet ensuite de gérer la mesure de composition du gaz par lecture de l'état des tiges et de leurs niveaux. Il commande également la vidange des cloches et donne la mesure des concentrations en CH_4 et en CO_2 .

Lors du fonctionnement, la colonne est connectée à la cloche. Dans un premier temps, le circuit d'analyse est balayé par l'air, la cloche et la colonne sont liées ensemble, le gaz produit est stocké dans la cloche, le système cloche-réacteur est en dépression. Dès que le liquide dépasse le niveau bas, l'électrovanne permute et le biogaz est aspiré vers l'analyseur. La solution d'acide citrique remonte alors dans la cloche jusqu'au niveau haut.

Les colonnes de l'ENSIL ne bénéficient pas d'appareillages permettant de mesurer la production et la composition du biogaz produit.

- Pompe péristaltique permettant l'alimentation en eau ultrapure des colonnes

Les colonnes du CReeD sans recirculation (J et V) disposent d'une pompe encastrable 2 canaux, la gamme de débit obtenue par l'intermédiaire de cette pompe est comprise entre 10 et 60 tours/min. Les tubes utilisés pour cette pompe sont des tubes tygon de diamètre 2,79 mm pour se trouver dans la gamme de débit maximale : 2,1-12,3 ml/min.

La pompe utilisée sur les colonnes de l'ENSIL est une pompe Watson-Marlow 313 S, la gamme de débit fournie par cette pompe varie entre 0 et 500 mL/min. Les tuyaux utilisés sont en tygon, de diamètre 1,5 mm.

L'ensemble des pompes est étalonné avant de commencer l'injection, l'alimentation en eau est réalisée journalièrement sur une durée de 15 minutes grâce à un minuteur.

- Pompe péristaltique de re-circulation du lixiviat

La pompe choisie pour les colonnes du CReeD avec recirculation est une pompe REGLO analogique qui comporte 2 cassettes. La gamme de débit obtenue par l'intermédiaire de cette pompe est comprise entre 3,2 et 160 tours/min.

Les tubes utilisés pour cette pompe sont des tubes en tygon 3 color-codés de diamètre 2,79 mm pour se trouver dans la bonne gamme de débit : 0,99 -50 ml/min.

Le même type de pompe que lors de l'alimentation en eau est utilisée sur la colonne de l'ENSIL avec recirculation de lixiviat, le diamètre des tuyaux utilisé est cette fois de 1 cm.

La recirculation du lixiviat sur les déchets est réalisée pour toutes les colonnes en même temps que l'alimentation en eau, sur une durée de 15 minutes chaque jour.

III.1.3 Choix du débit d'irrigation et de recirculation

III.1.3.1 Débit d'irrigation

L'eau injectée est censée représenter la pluie efficace passant à travers la couverture. On choisit d'alimenter la colonne avec de l'eau ultrapure afin de ne pas modifier la composition propre aux déchets contenus dans les colonnes.

Afin de recréer la pluviométrie annuelle tombant sur une décharge, on calcule un débit d'irrigation à partir des données obtenues sur le site de Lapouyade près de Bordeaux, choisi comme site de référence.

Les données du site de Lapouyade en 1999 nous ont permis d'obtenir la hauteur des précipitations évaluée sur le site, elles sont de 800 mm/an.

Toutefois, à l'aide des données fournies par Météo France sur la ville de Bordeaux en 1999, la hauteur relevée sur le site de Lapouyade (800 mm/an) semble faible par rapport à la hauteur d'eau relevée par Météo France pour l'année 99 qui est de 1099 mm/an. On peut supposer qu'il n'y a pas eu un relevé suffisamment régulier sur Lapouyade pour avoir une bonne estimation des précipitations. Ainsi la hauteur de précipitations choisie pour notre étude est égale à 1099 mm/an.

Pour calculer le volume d'eau apporté par les précipitations sur une décharge comme Lapouyade, il a été décidé d'appliquer une formule valable pour des sites présentant une couverture semi-perméable. Pour déterminer cette formule, des calculs de bilans hydriques ont été effectués pour une couverture de décharge de type semi-perméable, en utilisant les

données météorologiques provenant de 16 stations Météo-France réparties sur tout le territoire métropolitain.

Ainsi les volumes d'eau qui transitent à travers une couverture semi-perméable et s'infiltrent à l'intérieur des déchets sont estimés à partir de l'équation suivante :

$$V \text{ (en m}^3\text{/ha/mois)} = 0,48 \times [\text{hauteur de pluie annuelle (mm/an)}] - 224 \quad \text{Equation II- 3 tirée du guide ADEME-BRGM (2001)}$$

Application aux colonnes:

Pluie efficace = $(0,48 \times 1099) - 224 = 303,52 \text{ m}^3\text{/ha/mois}$

Superficie de la colonne = $0,113 \text{ m}^2$ soit $0,113 \cdot 10^{-4} \text{ ha}$

Ainsi le débit d'alimentation en eau choisie sur les colonnes est le suivant:

$D_{\text{irrigation}} = 303,52 \times 0,113 \cdot 10^{-4} = 3,43 \text{ l/mois}$, soit **4,54 ml/h ou 108,9 ml/j**

La pompe utilisée pour les colonnes du CreeD est au préalable étalonnée pour être réglée sur ce débit, correspondant à 7,26 mL/min pour une injection de 15 minutes.

III.1.3.2 Choix du débit de recirculation du lixiviat

La méthode appliquée pour estimer le débit de re-circulation consiste à utiliser le débit de recirculation qui sera appliqué sur le site de Lapouyade, il sera en moyenne de $24 \text{ m}^3\text{/j}$ pour une surface de déchets de 5000 m^2 . Ce débit a été choisi de façon à obtenir une teneur en humidité finale des déchets de 42 %.

En connaissant la surface de déchets de la colonne, il est possible ainsi de calculer la débit de recirculation applicable sur les colonnes avec recirculation de lixiviat.

Ainsi pour l'ensemble des colonnes, le débit est de:

$D_{\text{recirculation}} = (24 \times 0,113)/5000 = 5,42 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3\text{/j}$, soit **542,4 ml/j**, correspondant à 36,2 mL/min pour une injection de 15 minutes.

Chaque pompe a été étalonnée au début de l'étude. Toutefois, au cours de l'expérience les débits d'eau injectés sont contrôlés par pesée des flacons d'eau avant et après l'injection, pour une durée déterminée.

III.2 Démarche expérimentale à suivre pour la mise en fonction des colonnes de déchets

La méthode utilisée pour mettre en route ces colonnes de déchets doit être la plus précise possible et surtout la plus répétable pour permettre la comparaison des résultats obtenus entre les colonnes avec ou sans recirculation de lixiviat. Cette démarche comprend 3 grandes étapes : la préparation du déchet qui doit être la plus uniforme possible, le remplissage des colonnes qui comprend la mise en place de la couche drainante et des déchets et l'étape de saturation et de désaturation des déchets.

III.2.1 Préparation des déchets

III.2.1.1 Composition des déchets types utilisés

- Les colonnes du CReeD

La composition du déchet type (Thomas, 2000) choisie pour les 4 colonnes du CReeD est celle donnée par l'ADEME après la campagne nationale de 1993 sur les ordures ménagères en France (ADEME, 1999-a). Sa composition détaillée a été présentée annexe 9. Les déchets frais et ceux de 8 ans (B_8) utilisés pour les colonnes respectent donc la composition du déchet type. Il a été plus difficile de reconstituer ce déchet à partir des déchets de 8 ans qui ont été prélevés sur site. Les catégories de déchets sont plus difficilement reconnaissables et plus rares. Cette reconstitution a été beaucoup plus longue que celle du déchet frais car nécessitant une opération de tri supplémentaire sur le déchet brut.

- Les colonnes de l'ENSIL

Leur composition est reconstituée à l'aide d'ordures ménagères fraîches mais différente de la composition de 1993. Elle tient compte du changement dû aux opérations de tri réalisées actuellement dans la plupart des régions de France sur les emballages plastiques, papiers, cartons et verre. Les deux tiers de la proportion des ces emballages donnée dans la composition de 1993 sont remplacés par des déchets putrescibles. Cette valeur n'a pas pu être vérifiée car aucune autre campagne n'a été relancée pour redéterminer la composition des ordures ménagères en tenant compte du tri. Elle est sans doute surestimée car le tri n'est pas encore admis et pratiqué sur l'ensemble du territoire. La composition des déchets utilisés pour les colonnes de l'ENSIL est donnée tableau II-11 :

Tableau II- 11 : Composition des déchets frais des colonnes de l'ENSIL

Catégorie de déchet	% de la masse humide
Déchets putrescibles	62,5
Papiers	5,4
Cartons	3,1
Complexes	0,5
Textiles	2,6
Textiles sanitaire	3,1
Plastiques	3,7
Combustibles non classés	3,2
Verres	4,3
Métaux	4,1
Incombustibles non classés	6,8
Déchets ménagers spéciaux	0,5
Total	100

Les sous catégories de ces familles sont identiques à celle du MODECOM de 1993.

Les déchets du CRéed et de l'ENSIL subissent au préalable et par catégorie un broyage plus ou moins grossier avant de reconstituer le déchet type qui sera introduit dans chaque colonne.

III.2.1.2 Broyage des déchets

Afin d'accélérer la dégradation des déchets et de faciliter le compactage des déchets dans les colonnes, ceux-ci sont broyés jusqu'à obtenir une taille de l'ordre de 3 à 5 cm. Le broyeur utilisé est spécifique au broyage des déchets verts, il possède des lames en acier.

Les déchets tels que : le carton, les bouteilles plastiques (PVC et PET), les pots de yaourts, les couches (textiles sanitaires), les emballages combustibles (cigarettes) et les emballages composites (tétrabrick) sont déchiquetés assez rapidement avec le broyeur.

Le papier (papier journal, glacé et papier d'imprimante) est entièrement broyé avec un broyeur à papier, des lamelles de 1 à 2 cm sont obtenues.

Les déchets tels que le textile, les sacs plastiques, les bouteilles polyoléfiniques, les déchets putrescibles sont coupés à la main à l'aide de ciseaux ou de cutters.

Les métaux récupérés (fer, cuivre et aluminium) ne sont pas broyés de même que le bois, se trouvant déjà sous forme de copeaux. Le verre est éclaté en morceaux de 1 cm. Les déchets spéciaux tels que les piles ne sont pas broyés.

III.2.2 Remplissage des colonnes

Le fond de la colonne est usiné de façon à récupérer le lixiviat, une grille (diamètre des trous égal à 1,5 cm) recouverte d'une plaque fine en PVC grillagée (diamètre des trous = 5 mm) a été placée sur le fond de la colonne, qui est démontable.

III.2.2.1 La couche drainante

Une couche de graviers de 25 cm d'épaisseur est disposée dans les colonnes du CReeD alors qu'elle est de 10 cm dans les colonnes de l'ENSIL. Celle-ci est constituée de deux types de graviers, de granulométrie 10-14 mm et 24-40 mm ajoutés dans les mêmes proportions.

Les graviers de diamètre 10-14 mm sont placés dans la partie inférieure, puis ceux de 24-40 mm dans la partie supérieure de la couche drainante.

La porosité de la couche drainante est mesurée pour les différentes colonnes, celle-ci consiste à estimer le volume de pores de la couche de graviers placée dans la colonne par rapport au volume total occupé par les graviers. Plusieurs essais ont été réalisés pour la fiabilité du résultat. La disposition des graviers constituant la couche drainante peut générer en effet des variations importantes dans les résultats. Lors de cette mesure de la porosité, la colonne est remplie en eau, ce qui permet de mettre en évidence les fuites de la colonne.

III.2.2.2 Démarche suivie pour la mise en place des déchets

La hauteur de déchets à atteindre dans toutes les colonnes est de 1 m. La densité des déchets n'étant pas connue, les colonnes ont été remplies par étape, par des couches successives de déchets de masses différentes. Chaque couple de colonne avec ou sans recirculation est remplie en parallèle avec les mêmes masses. Après avoir réparti les déchets ajoutés dans tout le diamètre de la colonne, les déchets sont compactés à l'aide d'une masse de diamètre 20 cm sur laquelle est fixée un manche permettant d'exercer une pression sur toute la masse de déchets. Le même nombre de coups est porté pour chaque colonne. Les mêmes opérations de compactage sont effectués sur chaque masse de déchets préparée jusqu'à atteindre 1 m de déchets.

Les déchets des colonnes de l'ENSIL ont été humidifiés avant d'être placés dans les colonnes. La masse de déchets humides, plus lourde permet de réduire le compactage des déchets. Lors du remplissage des colonnes, certaines études (Bordier et Zimmer, 1999) insistent sur l'ajout d'anneaux en PVC pour éviter les effets de bord de la colonne. L'emploi de ce type d'accessoires n'est pas nécessaire dans notre cas car si l'on se réfère aux travaux de Martel et Gélinas (1996), les effets de bord sont réduits lorsque la longueur de la colonne est deux fois supérieure au diamètre.

III.2.3 Saturation des colonnes et désaturation

La saturation des déchets consiste à remplir totalement la colonne de déchet jusqu'à ce que le volume d'eau dépasse la masse de déchet.

Après la mise en place des déchets dans les colonnes du CReeD, la saturation des déchets est effectuée durant 2 heures. Le mélange de saturation est constitué d'eau du robinet et de boues de digesteur anaérobie représentant 6,2-6,6 % de la masse totale du déchet de la colonne. Ces boues ont les propriétés suivantes : MES = 5g/L, MVS = 85 % de la masse sèche et pH = 6,8.

La désaturation est ensuite réalisée, les vannes de sortie sont ouvertes et les volumes sortants sont pesés. Elle dure jusqu'à ce que les quantités de liquide ne s'écoulent plus de la colonne, en principe au bout de 12 heures.

La saturation des colonnes de déchets de l'ENSIL est réalisée avec de l'eau du robinet uniquement. La désaturation a duré 24 heures.

Les bilans hydriques obtenus après ces étapes de saturation et désaturation sont donnés tableau II-12.

Tableau II- 12 : Bilans hydriques des colonnes de déchets

	J	JR	V	VR	Témoin	Test
Volume entrant (L)	100,51	101,56	74,45	74,45	92,80	92,80
Volume sortant(L)	83,81	82,61	64,55	66,95	89,50	90,20
% absorption volumique total	16,6	18,7	13,3	10,1	3,5	3,5
% restitution volumique total	83,4	81,3	86,7	89,9	96,2	97,4

Les volumes de désaturation des colonnes JR, VR et test servant à la recirculation sont conservés dans des cuves fermées par un couvercle, ce qui permet d'éviter les pertes de lixiviat par évaporation. Les volumes présents dans les cuves sont de : 82,2 L pour la colonne JR et de 66,6 L pour la colonne VR. Ces volumes sont suffisants pour effectuer la recirculation pendant 2 ans et pour les analyses. Le volume de lixiviat gardé pour effectuer la recirculation sur la colonne test de l'ENSIL est de 20 L.

Les colonnes sont ensuite fermées par pose du couvercle. La tuyauterie où sont fixées les sondes de mesure est remplacée entre la sortie de la colonne et la cuve de recirculation. L'étanchéité des colonnes, particulièrement autour du couvercle et des piquages, est renforcée avec du téflon et du silicone. Avant de lancer l'étude, la détection des fuites est indispensable pour ne pas avoir une entrée d'air par la suite perturbant les conditions anaérobies de la colonne. L'utilisation d'un produit moussant sous pression d'azote a permis de mettre en évidence les mini fuites présentes sur les colonnes. Le tube en U où sont placées les sondes est rempli (volume approximatif de 370 mL) avant de lancer l'étude par une injection rapide d'eau sur les différentes colonnes.

Les caractéristiques des colonnes remplies sont les suivantes (tableau II-13) :

Tableau II- 13 : Caractéristiques des colonnes de déchets remplies

	J	JR	V	VR	Témoin	Test
Hauteur de déchets (m)	1,07	1,08	0,97	0,94	1	1
Volume de déchets (m³)	0,121	0,122	0,109	0,106	0,113	0,113
Masse de déchets (kg)	28	28	65	65	41	41
Densité (kg/ m³)	231,4	229,5	596,3	613,2	362,8	362,8
Porosité de la couche drainante (% massique)	45-50	50-55	45-50	45-50	50-56	52-55
Porosité des déchets (% massique)	71-72	70-72	55-57	57-58	57-58	57-58

III.3 Prélèvement et analyses des lixiviats des colonnes

Le lixiviat produit est prélevé sur les différentes colonnes pour être analysé. Les paramètres analysés et leur fréquence sont présentés tableau II-14 :

Tableau II- 14 : Fréquence des paramètres analysés pour les lixiviats des colonnes du CReeD

Paramètres analysés	Volume prélevé maximal et minimal (mL)	Fréquence
DCO	2-20	1 fois/15 jours
NH ₄ ⁺	5	
TAC/TA	2-100	
MES	50	
AGV	25	
DBO ₅	50-500	
NTK	2-100	
Cations/anions	20	
Absorbance UV-visible $\lambda = 254 \text{ nm}, \lambda = 280 \text{ nm}$ $\lambda = 465 \text{ nm}, \lambda = 665 \text{ nm}$	5	
Métaux	100	1 fois/mois

Le volume d'échantillon nécessaire pour les analyses est de l'ordre de 600 à 800 mL en moyenne. Afin d'avoir ce volume de lixiviat, les vannes situées en sortie de colonne sont fermées pour permettre au lixiviat de s'accumuler. En principe, la fermeture des vannes est réalisée 3 à 4 jours avant le prélèvement.

Les mêmes paramètres sont analysés pour les lixiviats des colonnes de l'ENSIL mais toutes les 3 semaines. Le suivi devient plus régulier, toutes les semaines, lors des phases acétogènes, méthanogènes. Au bout d'un an de suivi des colonnes, les analyses sont plus espacées, seulement tous les mois.

IV Analyses des lixiviats

IV.1 Conservation des échantillons

Les échantillons de lixiviat sont conservés dans des flacons en polyéthylène au réfrigérateur à 4-5 °C, à l'abri de la lumière. Les lixiviats issus des colonnes, contrairement à ceux des tests de lixiviation ne sont pas analysés tout de suite après le prélèvement, une partie du volume est stockée dans des flacons en verre, acidifiés avec H₂SO₄ (4 M) pour pouvoir effectuer l'analyse des paramètres comme la Demande Chimique en Oxygène. Les échantillons sont néanmoins analysés dans les 48 heures suivant le prélèvement.

La filtration des lixiviats, nécessaire pour certaines analyses est réalisée le plus tôt possible :

- filtration sur filtres Sartorius en acétate de cellulose de porosité 0,45 μm pour l'analyse des métaux, du Carbone Organique Dissous, de l'absorbance UV-visible

- filtration sur filtres Whatman en fibre de verre de porosité 1,2 μm pour la détermination des MES

- filtration sur filtres seringues Sartorius minisart en fibre de verre de porosité 0,2 μm pour la détermination des cations et anions majeurs

Les échantillons de lixiviats permettant le dosage des espèces métalliques sont conservés dans des flacons et tubes en polyéthylène préalablement lavés à l'acide nitrique (1,5 M) puis rincés à l'eau ultrapure pour éviter leur contamination éventuelle.

IV.2 Détermination du pH, de la conductivité et du potentiel redox

La mesure du pH des différents lixiviats est réalisée sous agitation magnétique à l'aide d'un pHmètre PH M210 « Meterlab » de marque Taccussel/radiometer muni d'une électrode de verre combinée Ag/AgCl. L'étalonnage a été effectué à l'aide de solutions tampon de pH 4,00 et 7,00 à 20°C. La sensibilité des mesures est d'environ 0,05 unité pH. La norme de mesure associée est la norme NFT 90-008.

Les mesures de conductivité ont été réalisées avec un conductimètre de marque WTW, modèle LF 538 utilisant une cellule de mesure Tetracon 325. Une mesure intégrée de la température permet une compensation automatique de la valeur de conductivité en fonction de la température de la solution (température de référence: 25°C). Lorsque la température de la solution est comprise entre -10 et +55°C, l'erreur maximale est de 0,5 %.

La mesure du potentiel redox des lixiviats des colonnes de l'ENSIL a été réalisée avec un multimètre WTW avec sonde Mettler Toledo Pt 4805-S7/120 (électrode de verre en platine et électrode de référence Ag/AgCl).

IV.3 Détermination des paramètres globaux

Les paramètres globaux tels que la DCO, la DBO₅, les MES, le NTK ont été mesurés respectivement selon les méthodes normées suivantes (NFT 90-101, NFT 90-103, NFT 90-105-1, NFT 90-110). Ces différentes méthodes analytiques utilisées sont également applicables aux eaux (AFNOR, 1997). Des études ont recensé les techniques de dosage à utiliser pour l'analyse des principaux polluants des lixiviats (rapport Inéris, 1996), elles ont mis en évidence les interférences possibles lors de la mesure de ces paramètres.

La mesure de la Demande Chimique en Oxygène d'un échantillon de lixiviat peut être en effet perturbée par la présence de chlorures. Leur teneur maximale ne doit pas dépasser 2000 mg/L pour avoir une valeur de DCO fiable. Des agents réducteurs tels que les nitrites, les sulfures peuvent également modifier la DCO réelle de l'échantillon en surestimant sa valeur. Les mesures de DCO des différents lixiviats ont été en grande partie réalisées sur l'échantillon dilué, ce qui a permis de limiter l'effet des chlorures sur le dosage.

La mesure de la Demande Biologique en Oxygène obtenue au bout de 5 jours a été facilitée par l'emploi d'oxitops WTW, permettant d'enregistrer chaque jour la valeur.

La mesure du TAC (somme des hydrogénocarbonates et carbonates) n'a pas pu être effectuée par la méthode normée colorimétrique NFT 90-036 en raison de la couleur de l'échantillon trop prononcée. Le dosage potentiométrique avec HCl (0,1 M) a été alors appliqué, la valeur du TAC correspond au volume de HCl versé pour atteindre un pH égal à 4.

L'acidité volatile totale de l'échantillon a été également déterminé par potentiométrie. Le pH est descendu jusqu'à 3,5 avec HCl (0,1 M) puis le lixiviat est chauffé jusqu'à ébullition pendant 3 minutes pour dégazer le dioxyde de carbone. La solution est ensuite refroidie à température ambiante. L'acidité volatile est déterminée par différence des volumes de NaOH (0,1 M) versés pour atteindre un pH de 4 (V₁) puis de 7 (V₂).

IV.4 Dosage des cations et des anions

Les cations et anions majeurs : Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻ et SO₄²⁻ ont été mesurés pour les lixiviats filtrés sur 0,2 µm et dilués. La norme NFT 90-042 basée sur la chromatographie ionique haute performance échangeuse d'ions (de type DIONEX DX 120) a été utilisée. Le détecteur est de type conductimétrique. Le principe consiste à injecter une partie de l'échantillon à l'intérieur d'un flux d'éluant. Les différents ions traversent alors une colonne qui va les séparer en fonction de leur affinité avec les sites échangeurs. Enfin, un détecteur conductimétrique associé à un ordinateur permet l'enregistrement de

chromatogrammes présentant des pics d'éluion à différents temps spécifiques d'un ion donné. Un étalonnage journalier permet d'associer la surface du pic à la concentration de l'ion considéré. La sensibilité des analyses est de $3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et leur répétabilité est correcte : $\pm 5\%$.

IV.5 Mesure de l'absorbance UV-visible

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible mC² SAFAS de bande passante 1 nm à double faisceau. La précision des mesures est donnée à 0,005 unité d'absorbance, les cuves utilisées sont en quartz pour un trajet optique de 1 cm. Les longueurs d'onde sont choisies et fixées à 254 nm, 280 nm, 465 nm et 665 nm ; la longueur d'onde à 254 nm est considérée comme spécifique des composés polyphénols et celle à 280 nm permet d'observer la transition $\pi-\pi^*$ des dérivés phénoliques, aniline, des acides benzoïques, des polyènes et des carbone de cycle aromatique (Chin et al., 1994). Les valeurs d'absorbance à 465 nm et 665 nm permettent la détermination du rapport E_4 / E_6 (rapport des absorbances à 465 nm sur 665 nm qui augmente avec l'aromaticité des molécules). L'indice SUVA ou la mesure de l'absorbance relative peut être également déduit de ces valeurs d'absorbance UV, par le rapport absorbance UV (à 254 nm ou à 280 nm)/COD. Ce rapport augmente avec l'aromaticité et le poids moléculaire des molécules. Ces mesures d'absorbance donnent une information sur le type de composés organiques présents dans les lixiviats.

IV.6 Détermination du Carbone Organique Dissous

Le dosage du Carbone Organique Dissous est effectué à l'aide d'un analyseur de carbone organique total Phoenix 8000 de Dohrmann Instrument, utilisant un système d'oxydation chimique par voie humide. L'échantillon est simultanément exposé aux ions persulfate et aux radiations UV.

Le CO₂ produit est balayé par un courant de gaz inerte (azote 5.0) vers le détecteur à infrarouge non dispersif (IRND) qui en mesure les niveaux. Le signal de sortie du détecteur est linéarisé, intégré et comparé aux données de calibrage stockées. La concentration en carbone de l'échantillon est alors déterminée et exprimée en milligramme de carbone organique total par litre d'échantillon (mg C/L).

Les échantillons de lixiviats dosés sont au préalable filtrés sur 0,45 μm et dilués pour avoir des valeurs comprises dans la gamme fixée à 0-20 mgC/L. La précision des mesures est de 0,2 mgC/L.

IV.7 Détermination de la pollution métallique

Les lixiviats sont préalablement filtrés sur 0,45 μm et minéralisés à chaud avec 3 mL de HCl (36-38 %) et 1 mL de HNO₃ (69 %) pour 10 mL d'échantillon. Les concentrations en métaux (Cu, Ni, Pb, Zn, Cd) des lixiviats filtrés et minéralisés ont été déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique de type Varian Spectra GTA-100 à four graphite disposant d'un système de correction Zeeman, permettant l'absorption de la matière organique. La limite de détection varie selon les métaux analysés (tableau II-15).

Tableau II- 15 : Limites de détection des principaux métaux lourds

	Cu	Ni	Pb	Cd
Limites de détection	2 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	3 $\mu\text{g/L}$	0,3 $\mu\text{g/L}$

L'analyse de certains métaux (Ni, Cu) a nécessité l'utilisation de modificateurs de matrice (Pd(NO₃)₂, ADPH (ammonium dihydrogéné-phosphate)) pour éviter les effets de la matrice encore importants même après minéralisation. Le dosage du zinc a été difficilement mesurable et répétable en absorption atomique four, en raison de sa forte présence dans le milieu environnant et d'une gamme de mesure proposée trop faible (0,2 à 2 $\mu\text{g/L}$). Il a été

dosé dans une gamme de mesure plus élevée (0,2 à 2 mg/L) à l'aide d'un spectrophotomètre absorption atomique flamme de type Varian SpectrAA 220, de limite de détection 10 µg/L. L'ensemble des mesures a été doublé.

IV.8 Extraction des substances humiques du lixiviat

Les substances humiques des lixiviats des colonnes du CReeD ont été extraites lors d'un prélèvement en appliquant un protocole dérivé (Labanowski et al., 2003) de celui de Thurman et Malcom (1981).

IV.8.1 Séparation des acides de type humique

Les opérations de fractionnement des différents composés sont représentés (figures II-3 et II-4).

IV.8.2 Séparation des acides de type fulvique

Le surnageant est récupéré et séparé après passage sur résine macroporeuse adsorbante Supelite DAX-8 Supelco. Les résines sont dans un premier temps conditionnées (purification et nettoyage). Les rinçages finaux comprennent un lavage à l'eau ultrapure, puis un lavage à l'eau à pH 2. Le passage sur résine se déroule en deux étapes : une phase 1 où les composés hydrophiles sont obtenus puis une phase 2 où les acides de type fulvique retenus sur résine sont désorbés. Les premiers volumes ($V = 65$ mL) sortant de la colonne lors de la phase 1 ou 2 ne sont pas conservés car correspondant au volume mort de la colonne de résine utilisée.

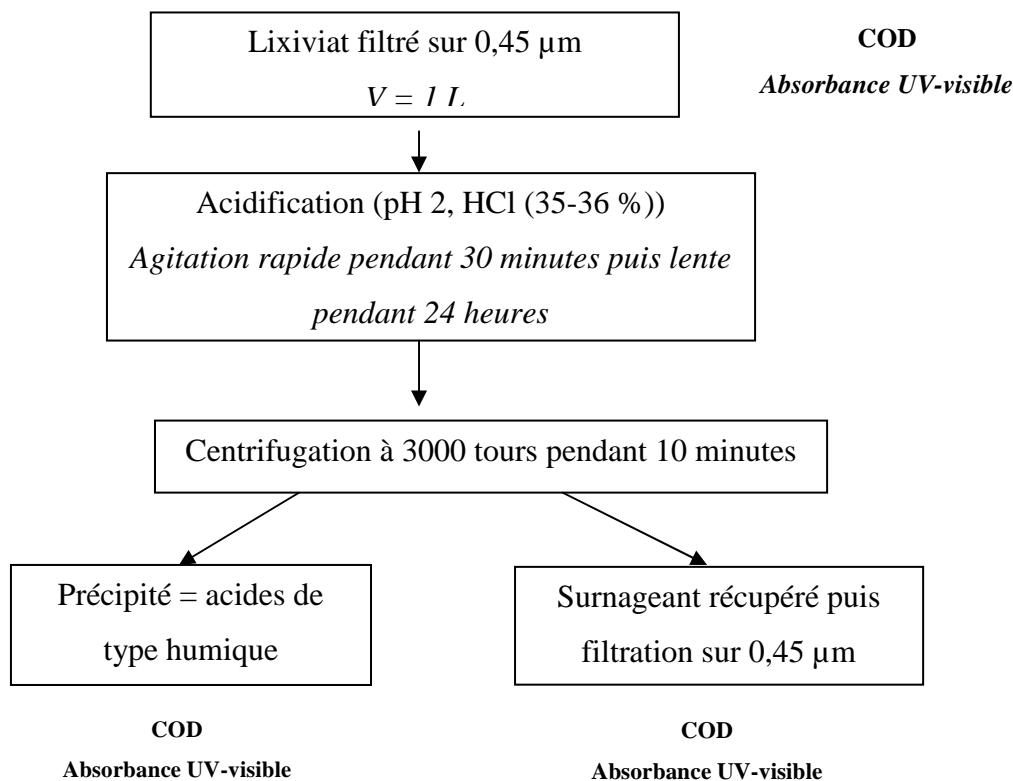


Figure II- 3 : Représentation schématique de l'extraction des acides de type humique

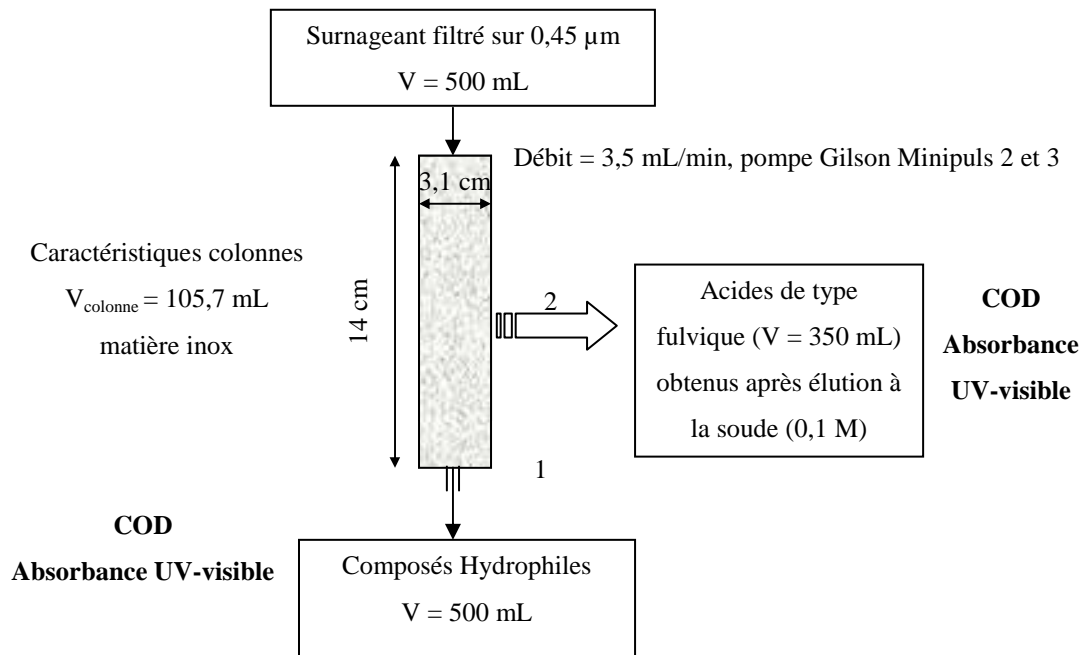


Figure II- 4 : Représentation schématique de la séparation des acides fulviques et des composés hydrophiles

Les résines sont rincées de haut en bas puis du bas vers le haut avec plusieurs litres d'eau à pH 2 entre les deux phases.

Troisième partie : Résultats-discussion

I Caractéristiques de l'état de dégradation des déchets étudiés

L'étude de l'évolution des paramètres physiques et chimiques a permis de mettre en évidence des indicateurs de l'état de dégradation d'un déchet qui serviront à estimer l'état de stabilisation de ce déchet.

I.1 Etat physique des déchets

La caractérisation physique des déchets n'apporte que des informations globales qui dépendent fortement de la procédure employée et de l'appréciation de l'opérateur.

I.1.1 Répartition granulométrique

La séparation des déchets par la taille a permis d'obtenir les proportions des fractions granulométriques : fines (< 2 cm), moyennes (entre 2 et 10 cm) et grosses (> 10 cm) dans les déchets (figure III-1).

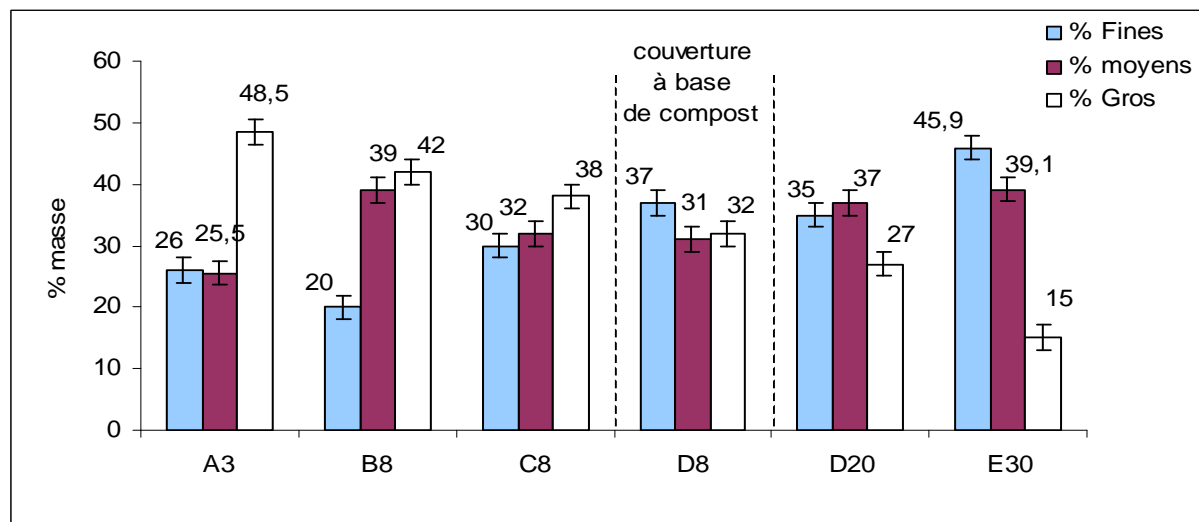


Figure III- 1 : Répartition granulométrique des différents déchets étudiés

La taille des composants des déchets semble évoluer avec l'âge du déchet. Un déchet de 3 ans est constitué majoritairement de grosses fractions (environ 50 %) alors que pour un déchet de 30 ans, ce sont les fractions les plus fines qui prédominent. Les déchets de 8 ans et de 20 ans apparaissent comme des étapes intermédiaires. Entre 3 et 8 ans (et sans considérer une couverture à base de compost) la proportion des grosses fractions chute d'environ 8 % au profit des fines et des moyennes dont le pourcentage cumulé augmente de 8 %. Entre 8 et 20 ans, l'évolution des fractions est similaire, augmentation des fines et des moyennes et diminution des grosses. Les variations sont alors de 12 % pour une durée de 12 ans, alors qu'elles étaient de 8 % pour une durée de 5 ans (entre 3 et 8 ans). Le phénomène de transformation et donc de transfert semble se maintenir au-delà de 20 ans puisqu'entre 20 et 30 ans, la perte en grosses fractions est de 13 %. Ce n'est que pour le déchet de 30 ans que la fraction de fines devient majoritaire dans le déchet.

Toutefois, les résultats obtenus sur plusieurs déchets de 8 ans indiquent une variation de la quantité de gros d'environ 10 %. Les mesures sont difficilement fiables sur un déchet extrait de site, hétérogène par la diversité de sa composition et par ses conditions d'enfouissement. Les valeurs trouvées sur le déchet D₈ qui utilise une couverture à base de compost sont en effet très différentes de celles d'un déchet du même âge avec une couverture argileuse. La répartition granulométrique du déchet D₈ est très proche de celle du déchet D₂₀, ce qui

caractérise un état de dégradation beaucoup plus avancé que celui du déchet B₈ et C₈. La présence d'une couverture à base de compost semble avoir eu un effet favorable sur la dégradation des déchets, certainement lié au fait de sa plus grande perméabilité qui a induit une humidité supplémentaire dans le massif de déchets, accélérant ainsi la dégradation des déchets.

De plus, il est difficile de valider les résultats obtenus sur la granulométrie des déchets en fonction de l'âge car les données de la littérature sur ce type de paramètre sont rares, peu d'études l'utilisant comme un paramètre de caractérisation. Le tri des déchets est effectivement une étape laborieuse qui peut paraître rédhitoire.

I.1.2 Composition des déchets étudiés

Le tri des déchets suivant les principales classes d'un déchet ménager (cf partie Matériels et Méthodes, paragraphe I.1.3.2) a donné les résultats suivants (figure III-2) :

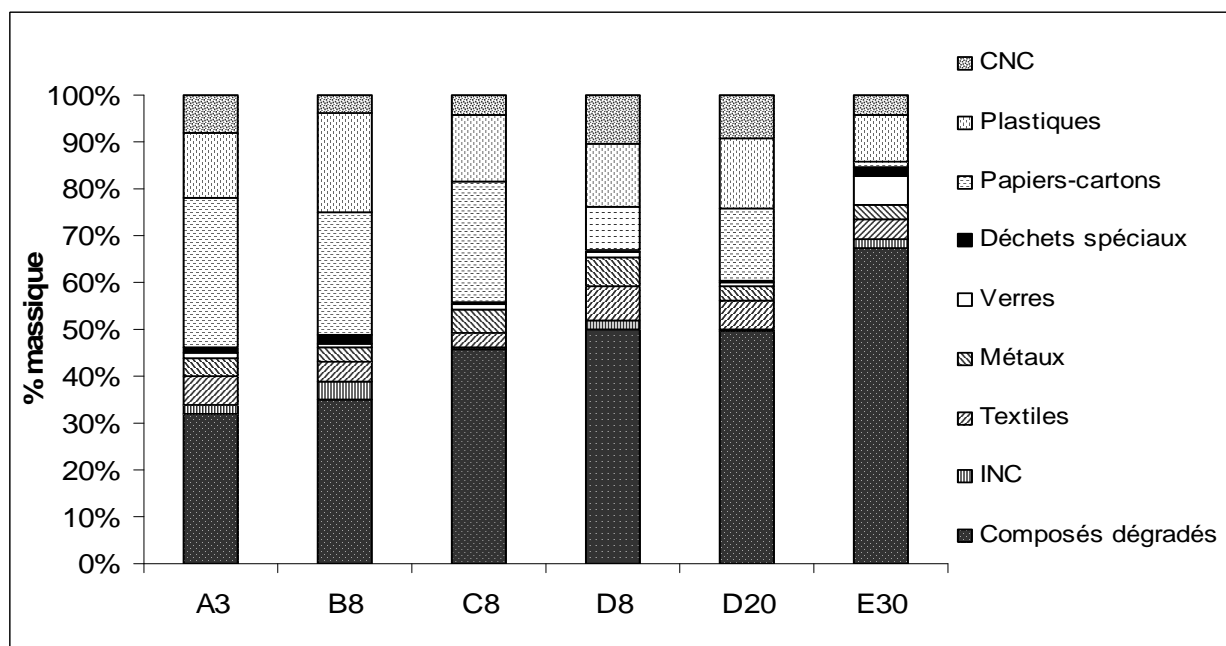


Figure III- 2 : Evolution de la composition des déchets étudiés

L'évolution des catégories de déchets au cours de la dégradation indique un état de plus en plus dégradé. La quantité de composés dégradables (papiers cartons par exemple) est très faible au bout de 30 ans, alors que la proportion de composés dégradés a doublé entre 3 et 30 ans pour représenter plus de 60 % de la composition totale du déchet au bout de 30 ans. Les papiers-cartons et les CNC sont fortement atténués entre 20 et 30 ans, ce qui met en évidence leur vitesse de dégradation relativement lente, au sein du massif de déchets, en milieu anaérobie.

Les autres catégories de déchets : plastiques, INC, verres, métaux sont des espèces connues pour leur caractère réfractaire à la dégradation. Leurs proportions restent en effet constantes entre 3 et 30 ans. Certains éléments comme les plastiques représentent une part non négligeable (entre 10 et 20 %). Les quantités de textiles évoluent peu entre 3 et 30 ans, leur dégradation totale est considérée atteinte selon la littérature au bout de 60 ans, cette donnée les caractérisant comme des composés lentement dégradables (Wackerman et al., 1992).

Ces résultats mettent en évidence les différentes vitesses de dégradation de certaines catégories de déchets. Quatre grandes classes de composés se distinguent : ceux qui sont rapidement dégradables (putrescibles, déchets verts) et qui ont déjà disparu au bout de 3 ans,

les moyennement dégradables (papiers-cartons et CNC), les lentement dégradables (textile) et les réfractaires (plastiques, métaux, verre, INC).

Le caractère atypique du déchet D₈ en comparaison aux autres déchets de 8 ans est de nouveau mis en évidence. Les types de composants retrouvés dans ce déchet sont significatifs d'un déchet fortement dégradé : une forte quantité de composés dégradés pour une faible teneur en papiers cartons.

La connaissance de la composition physique initiale des déchets mais aussi au cours de leur dégradation est un facteur déterminant dans la compréhension des caractéristiques chimiques des déchets au cœur de la décharge. En effet les teneurs en certains composés sont directement dépendantes du type de déchets présent. L'analyse de paramètres caractérisant la composition chimique du déchet demeure essentielle pour appréhender le type de pollution générée.

I.2 Caractéristiques chimiques des déchets

L'analyse concerne principalement la fraction organique et azotée présente dans les déchets.

I.2.1 Teneur en matière organique ou en solides volatils des déchets

La teneur en matière organique a été mesurée sur différents déchets extraits de sites et sur un déchet frais de composition type, après séchage. Seul le déchet D₈ a été conservé pour l'ensemble des mesures, bien qu'il semble atypique dans sa caractérisation physique.

Les analyses ont donné les valeurs suivantes :

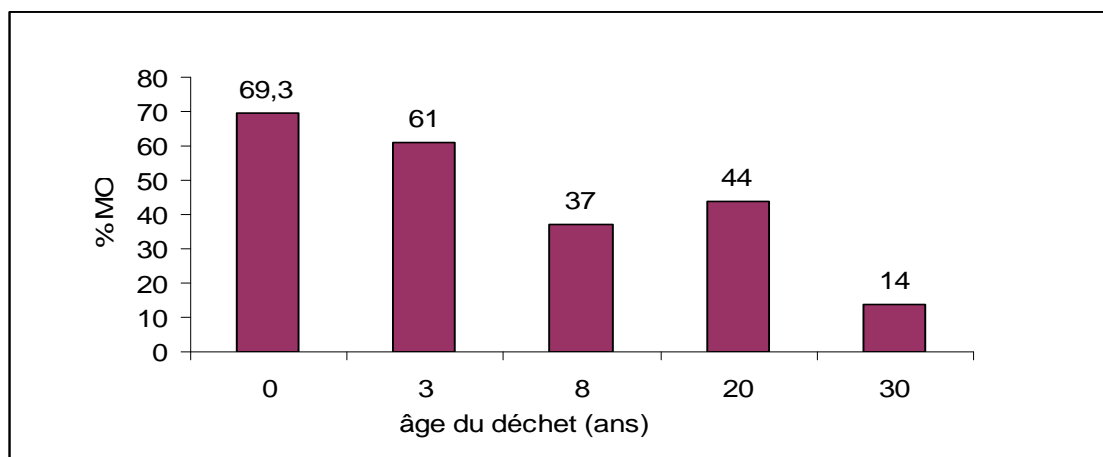


Figure III- 3 : Teneurs en matière organique présentes dans les déchets

Les déchets frais et âgés de 3 ans ont une forte teneur en matière organique, signe d'un état peu dégradé ; les déchets de 8 ans et de 20 ans ont des teneurs plus faibles, signe d'un état plus avancé dans la dégradation. Les déchets de 30 ans présentent une faible valeur en matière organique, associée à un état stabilisé si l'on se réfère aux données de Kelly (2002), qui considère un déchet stabilisé pour une valeur en MO comprise entre 10 et 20 %. Les résultats montrent que la teneur en matière organique du déchet évolue significativement avec l'âge du déchet sauf pour le déchet D₈. Des mesures sur la teneur en solides volatils ou en MO du déchet B₈ ont permis de déterminer une teneur de 57 %. A titre de comparaison, la teneur en solides volatils d'un déchet de 8 ans du site Maplewood (USA) est de 51 % (Kelly, 2002). Il semble que le déchet D₈ conserve son caractère atypique. Des analyses de caractérisation réalisées sur des déchets de site, extraits à différentes profondeurs ont indiqué des valeurs fortement dispersées pour un déchet du même âge, certainement associé à un état de dégradation plus ou moins poussé selon la profondeur (Kelly, 2002). Ces résultats prouvent

que l'état de dégradation d'un déchet n'est pas uniquement associé à son âge. Il devient donc difficile de considérer le facteur âge comme un indicateur de dégradation du déchet.

La teneur en matière organique présente dans un déchet ménager provient de plusieurs types de catégories de déchets, que sont les putrescibles, les composés dégradés, les papiers cartons et les CNC. Toutefois, d'autres composés difficilement dégradables tels que les plastiques représentent des sources en matière organique importantes. D'après Kelly (2002), cette prise en compte des composés difficilement dégradables dans la mesure de la MO provoque une surestimation de la matière organique d'un déchet et par conséquent modifie la relation entre la matière organique et l'état de dégradation du déchet. Lors de la caractérisation chimique des déchets, les composés plastiques ont donc été ôtés pour accéder à une teneur en matière organique la plus proche possible de l'état de dégradation du déchet. A titre d'exemple, la teneur en matière organique des plastiques a été mesurée pour le déchet de 20 ans, elle est égale à 94 %. La proportion des plastiques évaluée dans les déchets étudiés se situe entre 15 et 20 %, leur prise en compte aurait donc augmentée la valeur de la matière organique dégradable de 14 à 19 % sur un total de 44 %.

Les teneurs en solides volatils ont été également mesurées sur les autres catégories de déchet, les valeurs de matière organique pour les différents types de déchets à des temps de dégradation compris entre 0 et 30 ans, ont donné les résultats suivants (figure III-4) :

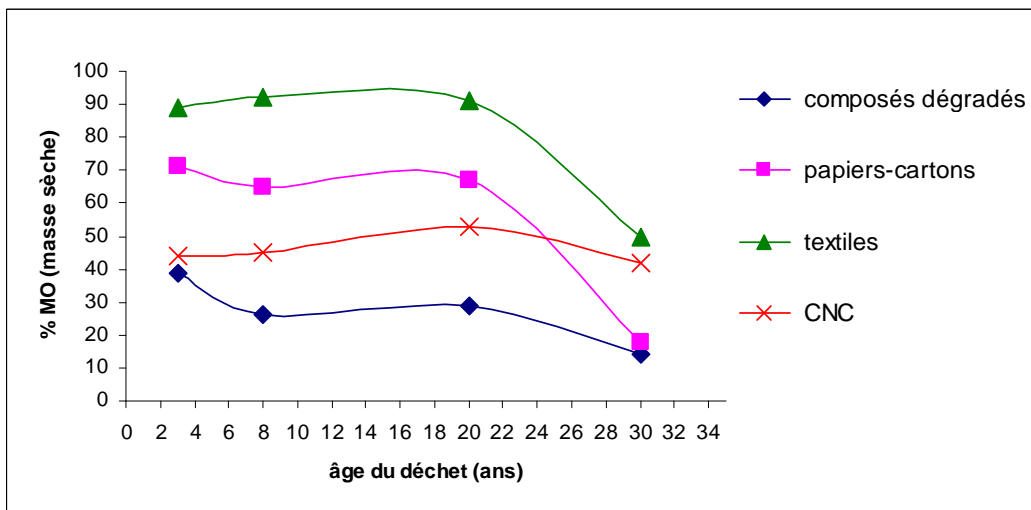


Figure III- 4 : Teneurs en MO de différentes catégories de déchet pour des temps de dégradation différents

Les composés dégradés perdent une faible part de leur matière organique entre 3 et 8 ans, puis leurs teneurs diminuent de façon significative entre 20 et 30 ans. Il semblerait que les déchets subissent des modifications et des transformations lentes et intrinsèques jusqu'à 20 ans puis qu'il y ait une perte massive de la charge organique entre 20 et 30 ans, cette MO n'étant plus retrouvée dans la phase solide, elle a du disparaître par lixiviation ou dans le biogaz. La teneur en matière organique des papiers cartons est importante, de l'ordre de 70 %, elle varie peu jusqu'à 20 ans puis diminue fortement entre 20 et 30 ans. Cette évolution est identique à celle du pourcentage massique représentée par les papiers cartons dans le déchet. La valeur en solides volatils présents dans les papiers cartons de 30 ans est de 18 %, on peut supposer que cette valeur correspond à celle de composés réfractaires à la dégradation. La teneur en MO des textiles est forte, de l'ordre de 90 %, cette teneur évolue peu jusqu'à 20 ans et diminue de moitié au bout de 30 ans. Le comportement du textile est comparable à celui des plastiques, une forte teneur en matière organique malgré une nature peu dégradable.

La teneur en MO apportée par les principales catégories de déchet est cumulée pour chaque mélange de déchet, le total estimé se rapproche de la teneur en MO mesurée sur l'ensemble du mélange (figure III-5).

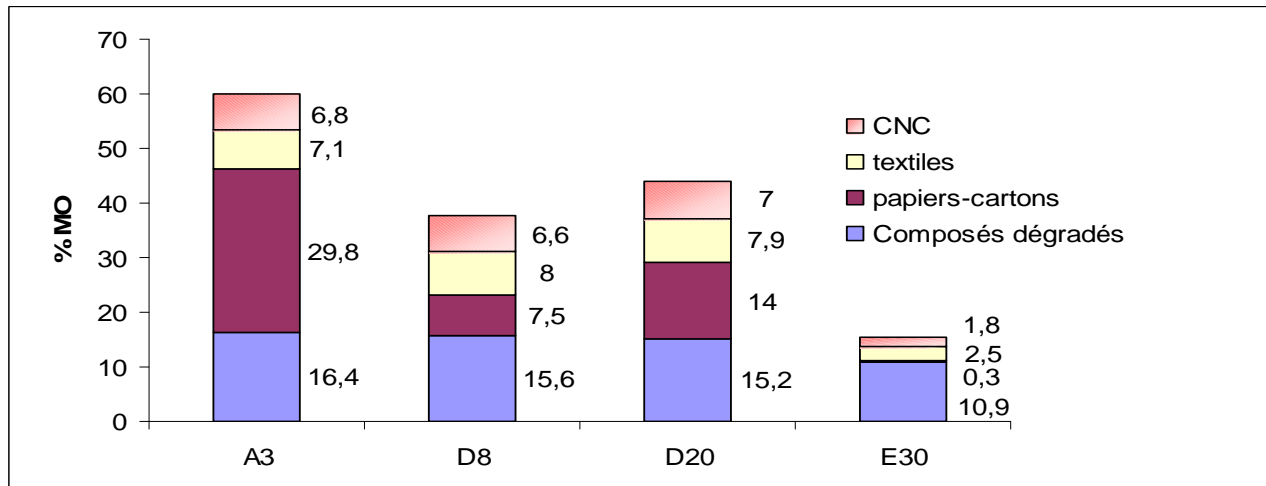


Figure III- 5 : Répartition de la matière organique des différents déchets

La matière organique contenue dans les différents déchets étudiés est représentée par 60 à 80 % de la matière organique des composés dégradés et des papiers-cartons et ce quelque soit l'âge du déchet. La part en matière organique apportée par les composés dégradés est de l'ordre de 15 % de la masse totale, cette teneur évolue peu pour les différents âges de déchets. Par contre, ramenée à la masse de MO, elle représente respectivement 24, 41, 34 et 71 % pour les déchets de 3, 8, 20 et 30 ans. A l'opposé, la teneur en MO apportée par les papiers-cartons évolue fortement entre 3 ans et 30 ans. A l'exception du déchet atypique de 8 ans, le taux de MO apporté par les papiers-cartons diminue quand l'âge du déchet augmente pour passer de 30 % à 0,3 % de la masse totale entre 3 et 30 ans, ce qui représente respectivement 54 % et 2 % de la MO. La teneur en matière organique mesurée sur les différents déchets apparaît fortement liée à la matière organique présente dans les papiers cartons, la seule mesure de la MO du papier-carton peut en effet donner une information sur l'évolution de la MO du déchet dans sa globalité. La répartition du déchet de 30 ans montre que les composés dégradés sont responsables de 70 % de la quantité de MO du déchet, ceci étant lié au fait qu'ils sont majoritaires dans ce déchet. Les composés dégradés sont certainement la résultante de la dégradation des autres catégories de déchet, cette teneur en MO au bout de 30 ans (de 10,9 % de la masse totale) laisse supposer qu'elle est en majorité constituée d'éléments dans leur stade ultime de dégradation.

Les composés présents à cette étape de la dégradation, selon la littérature sont de la lignine, des éléments minéraux ou des incombustibles non classés et du verre. Les données de la littérature (Boda, 2002 ; Kelly, 2002) indiquent en effet que la lignine est difficilement dégradable et responsable d'une matière organique résiduelle. Ce type de composés se retrouve en grande partie dans les Combustibles Non Classés, associés à des feuilles, à des branches d'arbre. Le bois contient 20 à 35 % de lignine (Boda, 2002), le papier en contient 20 % (Kelly, 2002) et un déchet ménager contient 50 % de cellulose, 10-15 % de lignine et 12 % d'hémicellulose en masse sèche (Wang et al., 1994). Alors que la cellulose et l'hémicellulose vont se dégrader, la lignine, macromolécule tridimensionnelle de haut poids moléculaire, reste une source importante de matière organique. De ce fait, la lignine est utilisée comme étalon interne pour indiquer un état de stabilisation d'un déchet car n'évoluant pas au cours de la dégradation. Toutefois, la lignine présente n'est pas toujours sans effet : le caractère hydrophobe de la lignine peut inhiber la dégradation de la cellulose, constituant majeur des papiers-cartons. Plusieurs études ont en effet montré le caractère plus réfractaire des papiers journaux les plus lignifiés à la dégradation (Palmisano et Barlaz, 1996). Il a été en effet vérifié

qu’au cours de notre étude, la plupart des papiers-cartons retrouvés était sous forme de papier journal.

La présence de lignine reste toutefois hypothétique, sa mesure n’ayant pas été réalisée. Les différents résultats mettent en avant l’état particulièrement stabilisé du déchet de 30 ans. Ce déchet présente une faible teneur en matière organique majoritairement apportée par les composés dégradés. Les autres catégories de déchet présentes sont également dans un état ultime de dégradation, leurs teneurs en matière organique et leurs quantités dans le déchet tendant à disparaître. Les CNC conservent néanmoins un résiduel en matière organique important et qui n’a pas subi l’effet de la dégradation entre 3 ans et 30 ans. En effet, les espèces contenues dans cette fraction sont diverses et certaines d’entre elles comme le caoutchouc, le cuir peuvent interférer dans la mesure de la matière organique tout en restant inertes.

I.2.2 Teneur en carbone organique des déchets

Le carbone organique a été mesuré pour les déchets car il semble mieux corrélé à l’état de dégradation des déchets que la teneur en MO par perte au feu.

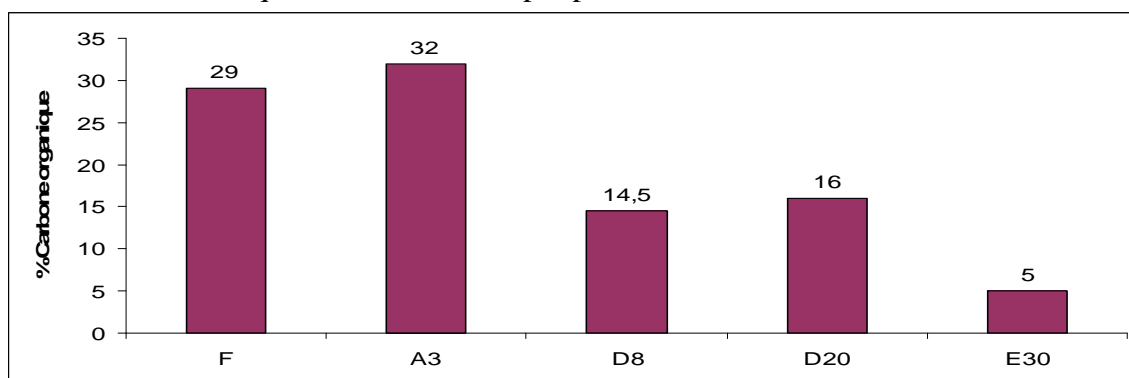


Figure III- 6 : Teneurs en carbone organique des déchets étudiés

Les teneurs en carbone organique mesurées pour les différents déchets suivent la même évolution que la matière organique, des fortes teneurs pour des déchets peu dégradés comme les déchets frais et les déchets de 3 ans puis des teneurs qui diminuent pour les déchets de 8 ans et de 20 ans. Les caractéristiques de dégradation fortement avancé du déchet D₈ sont encore mises en évidence par ce paramètre. Le déchet de 30 ans possède un faible pourcentage de carbone organique. Ce déchet a une teneur en carbone organique proche de celle d’un sol, en général de l’ordre de 2-3 % (Ayuso et al., 1996), donc fortement minéralisé. Le rapport carbone organique/matière organique, (COT/VS) a été calculé pour les différents déchets :

Tableau III- 1 : Rapports COT/VS pour les différents déchets étudiés

	Déchet frais	Déchet 3 ans	Déchet de 8 ans	Déchet de 20 ans	Déchet de 30 ans
COT/VS	0,42	0,52	0,39	0,36	0,36

Chiampo et al (1996) a déterminé ce rapport pour des déchets ménagers d’un même site, âgé de 12 ans mais prélevés à différentes profondeurs, ces rapports sont compris entre 0,4 et 0,6. Selon Gachet et al. (2003), la teneur en matière organique (VS) d’un déchet est reliée à la teneur en carbone organique (COT) par la relation : $COT/VS = 0,58$. Le rapport obtenu dans notre étude est plus faible pour les déchets les plus âgés, en particulier pour les déchets de 8, 20 et 30 ans. La matière organique mesurée semble conserver des éléments plus réfractaires au dosage.

Les techniques de dosage utilisées pour mesurer la matière organique et le carbone sont différentes, la matière organique a été mesurée par perte au feu alors que le carbone organique

est déterminé par oxydation par voie humide, en présence de bichromate de potassium. La mesure par perte au feu a pu entraîner la volatilisation de certains composés, réputés comme réfractaires à l'oxydation (comme par exemple le textile), qui n'auraient pas été oxydés par le bichromate de potassium. La valeur de la matière organique aurait donc été surestimée, entraînant un rapport plus faible. Il est ainsi évident que ce phénomène soit plus marqué pour des déchets qui contiennent davantage d'éléments réfractaires, difficilement oxydables comme les déchets de 20 ans et 30 ans.

A titre de comparaison, le carbone a été mesuré par analyse élémentaire pour le déchet de 20 ans. Les teneurs en carbone sont de l'ordre de 18-19 %, légèrement plus élevées que les valeurs déterminées par digestion par voie humide. Le rapport (COT/VS) est plus proche de 0,5, vérifiant les hypothèses émises précédemment.

La teneur en carbone organique évolue significativement avec l'âge du déchet malgré la grande hétérogénéité des échantillons de déchets et leur provenance.

I.2.3 Teneur en azote organique des déchets

L'azote organique est indispensable pour le développement bactérien, nécessaire aux processus de biodégradation, c'est pourquoi la teneur en azote organique a été mesurée et son évolution suivie dans le temps.

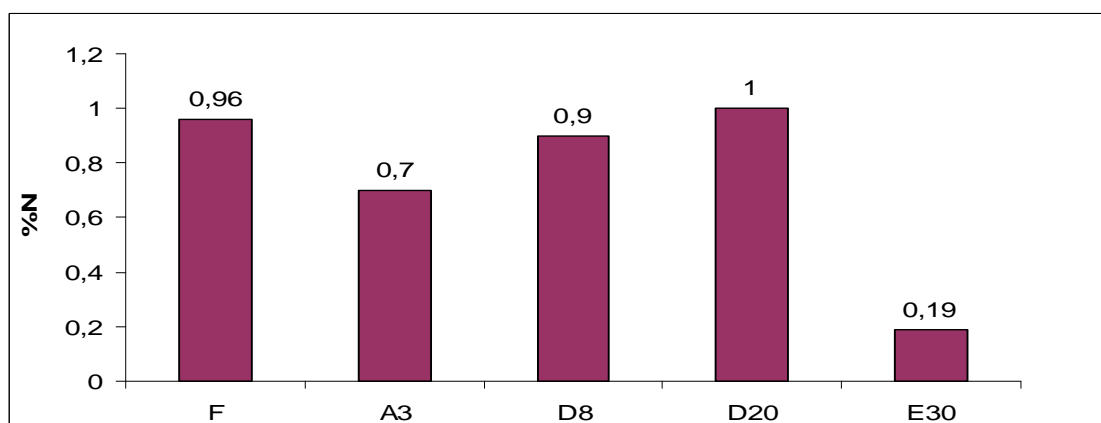


Figure III- 7 : Teneurs en azote organique des différents déchets étudiés

Les teneurs en azote mesurées évoluent peu entre le déchet frais et le déchet de 20 ans (entre 0,7 et 1 %). Une forte diminution est surtout visible pour le déchet de 30 ans. L'azote dans un déchet ménager est principalement stocké dans les putrescibles, les déchets verts, les CNC et majoritairement dans les textiles. La teneur en azote organique présente dans les textiles est estimée à 3,3 % alors qu'elle est seulement de 1,6 %-1,7 % dans les CNC et putrescibles (ADEME, 1999-a). L'azote ne semble pas avoir subi l'effet de la dégradation, du moins jusqu'à 20 ans. Plusieurs corrélations entre les teneurs en azote et les quantités de certaines familles de déchets, générateurs d'azote, ont été mises en évidence. Seule la corrélation entre les teneurs en azote et la quantité des textiles s'est avérée à peu près significative, ce matériau étant le plus riche en azote organique d'après la littérature.

La teneur en azote déterminée pour les différents déchets, dépend également fortement de la teneur en azote présente dans les composés dégradés, qui sont majoritaires dans le déchet. La faible teneur en azote mesurée pour le déchet de 30 ans, peut être expliquée en majeure partie par la perte de la quantité d'azote présente dans les composés dégradés. En supposant que l'azote a été en grande partie lixivié ou consommé, la valeur résiduelle égale à 1,9 mgN/g de déchet est générée par une catégorie de déchet très certainement présente dans les composés dégradés mais à caractère fortement minéralisé et inerte. Les INC apparaissent de ce fait comme les espèces les plus probables pour fournir cette teneur, la valeur en azote contenue en effet dans ce type de déchet est de l'ordre de 1,8 mgN/g déchet sec (ADEME, 1999-a).

La faible évolution de la teneur en azote en fonction de l'âge du déchet ne permet pas à ce composé d'être considéré comme un bon indicateur de l'état de dégradation. Toutefois, à partir de ce paramètre, il est possible de calculer le rapport C/N qui permettra en outre de mettre en évidence l'évolution de la dégradation vers un état ultime.

Les différents rapports Corganique/N ont ainsi été estimés pour les différents déchets (tableau III-2). En théorie, plus ce rapport diminue, plus le déchet devient réfractaire à la dégradation :

Tableau III- 2 : Rapports Corganique/N des différents déchets étudiés

	Déchet frais	Déchet de 3 ans	Déchet de 8 ans	Déchet de 20 ans	Déchet de 30 ans
Corganique/N	71,8	45,7	20,7	16	28,9

Ce rapport est très élevé pour les déchet frais et le déchet de 3 ans, significatif d'un substrat carboné important, puis il diminue au cours du temps. Le rapport calculé pour le déchet de 30 ans ne valide plus cette évolution, en raison d'une diminution importante de la teneur en azote. Ce déchet de 30 ans peut être comparé par ses valeurs en carbone organique et en azote à un sol (Artiola, 1990 ; Ayuso et al., 1996).

Le déchet frais et le déchet de 3 ans ont un rapport C/N élevé, très proche de celui d'un substrat exclusivement sous forme de papiers-cartons (Meraz, 1997), alors que les déchets de 8 ans et de 20 ans se rapprochent plus des caractéristiques d'un déchet putrescible, de rapport C/N proche de 17. Il est toutefois difficile d'utiliser la valeur du rapport C/N comme une caractéristique de l'état de dégradation du déchet.

Les paramètres carbone organique et solides volatils semblent être de bons indicateurs de l'état de dégradation des déchets. Toutefois, en raison de la provenance très diversifiée des déchets, l'évolution de ces paramètres peut être affectée au cours de la dégradation. D'autres essais de caractérisation avec des déchets du même âge sont donc à prévoir pour valider la représentativité de ces paramètres sur la détermination d'un état de dégradation.

Les paramètres mesurés sur la matrice « déchet » ne sont toutefois pas les seuls critères à prendre en compte pour évaluer l'état de dégradation et indirectement l'état de pollution du déchet. L'analyse du potentiel de relargage du déchet, en espèces organiques et minérales doit servir également à estimer l'état de dégradation du déchet.

I.3 Potentiel de relargage des déchets

Le potentiel de relargage de chaque déchet est ainsi mesuré en analysant le lixiviat obtenu après lixiviation du déchet dans différents éluants. Le rapport Liquide/Solide a été choisi égal à 8.

I.3.1 Lixiviation du déchet : équilibre de relargage

I.3.1.1 Lixiviation dans l'eau distillée

La matière organique relarguée, par les différents déchets et mesurée aux différents temps de contact à l'aide du paramètre DCO, a permis d'estimer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de relargage et de déterminer la valeur maximale de la Demande Chimique en Oxygène (figure III-8).

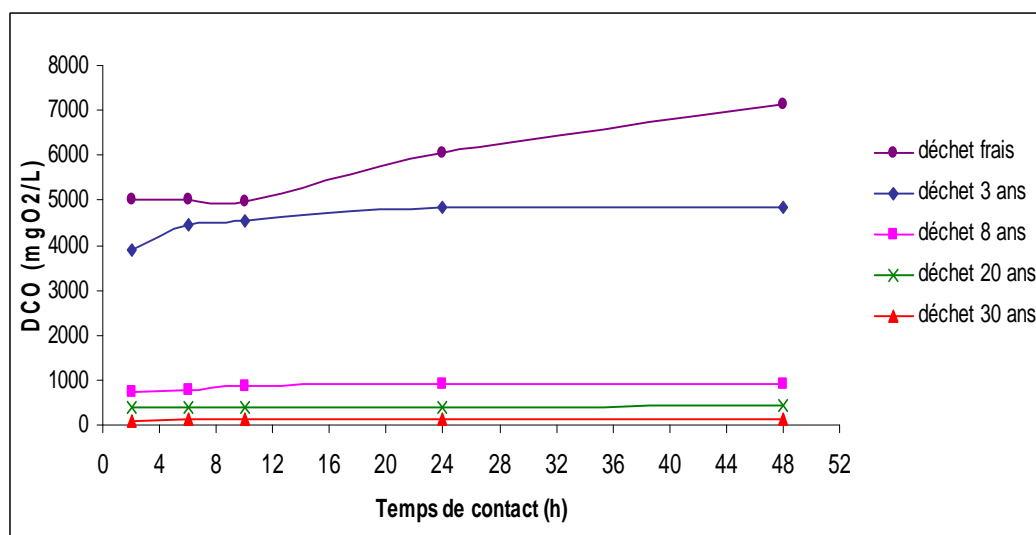


Figure III- 8 : Evolution de la DCO relarguée par les différents déchets dans l'eau distillée

Après 48 heures de lixiviation, seule la DCO relarguée par le déchet frais n'a pas atteint un état stable. Les conditions biotiques des tests de lixiviation peuvent être responsables d'une biodégradation du déchet frais durant la lixiviation. Pour les autres déchets, l'équilibre est atteint à partir de 24 heures de contact. Cet état semble plus rapidement atteint pour les déchets plus âgés, qui sont plus facilement lixiviables. Les déchets jeunes (déchet frais et déchet de 3 ans) relarguent davantage et plus longtemps, car ils possèdent un fort potentiel de pollution.

Les autres paramètres mesurés (absorbance UV à 254 nm, teneurs en ions majeurs et Carbone Organique Dissous) confirment également cette évolution. Le temps d'équilibre est dans tous les cas atteint à partir de 24 heures et les valeurs les plus élevées sont fournies par le déchet frais. Le potentiel de relargage en espèces organiques et minérales évolue significativement avec l'état de dégradation du déchet. Plus il est dégradé, plus il possède un potentiel de relargage minimisé.

A l'équilibre, les concentrations maximales obtenues pour les différents paramètres et pour chaque déchet sont répertoriées dans le tableau III-3.

Les résultats indiquent un relargage en matière organique (DCO, COD, Absorbance UV à 254 nm) important pour les déchets frais et de 3 ans, puis une forte atténuation pour le déchet de 8 ans, 20 ans et 30 ans. Les valeurs obtenues pour le déchet D₈ mettent de nouveau en évidence un état très dégradé de ce déchet, avec des caractéristiques proches de celui de 20 ans. Toutefois, l'analyse du lixiviat relargué montre un potentiel de pollution plus important pour le déchet de 8 ans, ce qui n'avait pas été constaté lors de la caractérisation chimique du déchet solide. Les caractéristiques des lixiviats obtenus pour les déchets de 8 ans, 20 ans et 30 ans sont identiques à celles de lixiviats classés comme « stabilisés » selon Millot (1986). Le lixiviat obtenu par le déchet de 20 ans présente des valeurs en DCO, COD, absorbance UV à 254 nm et un indice SUVA proches de celui du lixiviat du site de Crézin, considéré comme stabilisé (Lagier, 2000). La composition de ce lixiviat est prise en référence. L'indice SUVA traduit l'hydrophobicité des composés organiques et leur aromaticité. Plus cet indice est élevé, plus les composés sous forme aromatiques sont nombreux. Cet indice évolue significativement en fonction de l'âge des déchets, avec une valeur très élevée pour le déchet de 30 ans. Des mesures réalisées (Lagier, 2000) sur les macromolécules organiques de lixiviat stabilisé de Crézin ont donné des valeurs aux environs de 30. Les indices SUVA élevés pour les lixiviats des déchets de 20 ans et de 30 ans sont ainsi révélateurs de la présence de ce type de macromolécules organiques.

Tableau III- 3 : Paramètres DCO, COD, Absorbance UV à 254 nm et cations/anions majeurs mesurés au bout de 24 heures après lixiviation des déchets dans l'eau distillée

Déchets	F	A ₃	D ₈	D ₂₀	E ₃₀
pH	7,2	7,5	8	7,5	7,8
DCO (mgO ₂ /L)	7000	4900	900	400	120
Absorbance UV à 254 nm	18	11,2	3	2	3,3
COD (mgC/L)	ND	1342	249	110	40
Indice SUVA (cm ⁻¹ .gC ⁻¹ .L)	ND	8,4	12,0	20,0	82,5
DCO/COD	ND	3,65	3,60	3,63	3,0
[Na ⁺] (mg/L)	456	350	460	240	31
[NH ₄ ⁺] (mg/L)	5,8	17	30	119	0,8
[K ⁺] (mg/L)	490	409	270	133	39
[Mg ²⁺] (mg/L)	21	47	43	18	16
[Ca ²⁺] (mg/L)	137	251	177	60	165
[Cl ⁻] (mg/L)	300	460	396	319	32
[NO ₃ ⁻] (mg/L)	0	3	10	6	15,2
[NO ₂ ⁻] (mg/L)	0	0	0	0	0,6
[PO ₄ ³⁻] (mg/L)	230	0	0	0	0
[SO ₄ ²⁻] (mg/L)	300	344	1000	500	274,1

Le rapport DCO/COT peut également apporter une information sur l'état du lixiviat. Millot (1986) considère que le rapport DCO/COT est élevé, supérieur à 4 pour des lixiviats jeunes puis diminue progressivement jusqu'à 2 pour des lixiviats dans un état stabilisé. Toutefois, cette évolution n'est pas toujours significative ; des mesures réalisées sur des sites à Hong Kong (M.C. LO, 1996) ont indiqué des valeurs beaucoup moins faibles pour des vieux sites. Ces lixiviats stabilisés semblent contenir une forte proportion de composés organiques non oxydables.

Les valeurs obtenues du rapport DCO/COD sur les différents lixiviats analysés (tableau III-3) n'évoluent pas de façon significative entre le déchet de 3 ans et celui de 30 ans pour que ce rapport soit considéré comme un indicateur de la stabilisation.

De plus, ce n'est pas le carbone organique total qui a été mesuré, mais le carbone organique dissous, ce qui a fourni des valeurs plus faibles et donc peu comparables aux valeurs théoriques données par Millot (1986).

L'analyse des cations et anions majeurs a permis d'estimer la pollution minérale relarguée par chaque déchet. Ce potentiel est important pour le déchet frais et inversement, assez faible pour le déchet de 30 ans. Cependant, la diminution de la pollution minérale relarguée en fonction de l'âge du déchet est moins marquée que celle de la DCO. Le déchet de 8 ans présente un potentiel en ions important par rapport aux autres déchets, cette forte teneur peut être associée à une composition de déchet initiale riche en espèces minérales (dû à la présence

de déchets industriels (déchets de démolition et bois par exemple)). La même particularité semble se retrouver pour le déchet de 20 ans, provenant du même site.

Les ions Na^+ , K^+ , Cl^- sont des espèces conservatives, dont les teneurs ne dépendent pas des différentes phases de dégradation des déchets. Le relargage de ces espèces est donc uniquement fonction du lessivage survenu sur la décharge. Ces ions sont dans les conditions des tests ($\text{pH} = 7,5$) sous forme libres, le phénomène mis en jeu lors de la lixiviation dans l'eau peut être par exemple un échange d'ions entre le milieu liquide et la matrice solide, mais pas essentiellement (dissolution, désorption).

Les ions PO_4^{3-} sont uniquement présents dans les lixiviats des déchets frais, ces espèces semblent rapidement lessivées ou consommées par les microorganismes. La présence de phosphore dans le déchet provient de certaines catégories de déchet comme les os, les combustibles non classés, les déchets putrescibles (ADEME, 1999-a).

Les ions NH_4^+ sont en partie responsables de la pollution azotée relarguée dans les lixiviats, les autres espèces NO_3^- et NO_2^- sont peu présentes. Il aurait été intéressant de mesurer la teneur en azote kjeldhal présent dans les différents lixiviats, pour pouvoir évaluer la teneur en azote organique relarguée mais en raison du faible volume prélevé, il n'a pas été possible d'effectuer le dosage de l'azote kjeldhal. Le suivi des ions ammonium dans les différents lixiviats obtenus ne semble pas être un bon indicateur de l'état de dégradation car ce paramètre n'évolue pas de manière significative entre les différents déchets.

Les ions sulfate sont fortement présents dans les différents lixiviats, ces espèces proviennent de déchets riches en soufre tels que le bois et le plâtre. Leurs teneurs sont en effet élevées dans les lixiviats obtenus avec le déchet de 8 ans et de 20 ans, apparemment constitués d'une grande majorité de déchets industriels. Toutefois, lors de conditions anaérobies et de faible potentiel rédox, comme lors des phases de dégradation (acétogènes et méthanogènes) les sulfates sont réduits en sulfures et souvent associés aux espèces métalliques. Cette forte teneur en sulfates relargués par les déchets de 8 ans, 20 ans et 30 ans peut être expliquée par les modifications survenues lors du prélèvement des déchets, une remise à l'air des déchets a pu entraîner une oxydation des sulfures en sulfates, par la suite facilement lessivés lors des tests de lixiviation. Cette oxydation des sulfures a pu également se réaliser durant les essais de lixiviation.

Les ions calcium et magnésium sont des espèces qui évoluent au cours de la dégradation des déchets, leur relargage est important lors des premières phases de dégradation (acidogénèse) puis ils sont rapidement associés à d'autres espèces comme la matière organique. Ces ions forment facilement des pontages (ou complexes) avec les espèces appropriées (par exemple avec la matière organique et les carbonates). Dans les conditions des tests de lixiviation, les ions Ca^{2+} sont en grande majorité sous forme libres, le complexe CaSO_4 est présent en faible quantité.

Les teneurs en Ca^{2+} mesurées dans les différents lixiviats obtenus sont élevées quelque soit l'âge des déchets.

I.3.1.2 Lixiviation dans un lixiviat

- Essais dans le lixiviat de Crézin

Les essais de lixiviation dans le lixiviat de Crézin (analyse donnée tableau II-6, partie Matériels et Méthodes) classé à partir de ses caractéristiques comme un lixiviat dit stabilisé (Millot, 1986), permettent de mettre en évidence l'influence de la solution d'élution sur le relargage des espèces organiques et minérales des déchets. Ce type de test permet également de se rapprocher du cas où l'on injecte du lixiviat sur les déchets. Les résultats obtenus ne tiennent pas compte des phénomènes de dégradation des déchets mais donnent une indication sur la qualité et la quantité de la pollution relarguée dans un tel milieu.

Des cinétiques de relargage ont été réalisées afin d'estimer le temps d'équilibre dans une solution lixiviante qui n'est plus de l'eau mais un lixiviat et de déterminer les concentrations des espèces relarguées dans la solution. La différence entre le bruit de fond (caractéristiques du lixiviat de Crézin) et les quantités mesurées au sein de la solution après relargage a permis de déterminer la part libérée par le déchet. Ce sont ces valeurs déduites de la pollution apportée par le lixiviat de Crézin qui sont présentées et discutées, excepté dans le cas de la mesure de l'absorbance UV à 254 nm, où les valeurs sont effectués sur le mélange obtenu directement après lixiviation. L'indice SUVA calculé est également déduit des valeurs en absorbance et COD du mélange, pour pouvoir être comparé à l'indice obtenu après lixiviation du déchet dans l'eau.

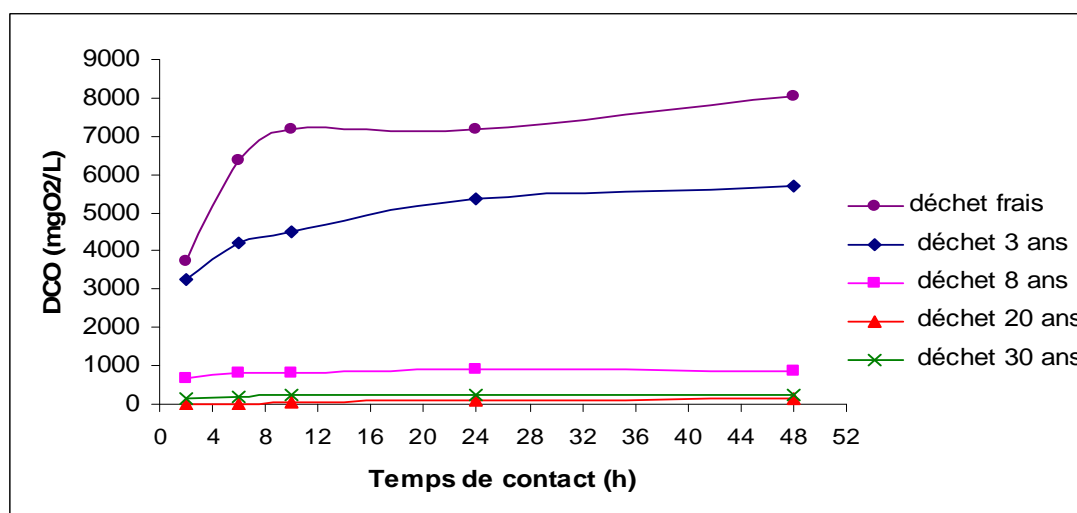


Figure III- 9 : Evolution de la DCO relarguée par les déchets dans le lixiviat de Crézin au cours du temps

La DCO relarguée dans le lixiviat de Crézin par les différents déchets devient stable pour un temps de contact de 24 heures, ce qui est en accord avec les résultats obtenus dans l'eau distillée. La DCO relarguée par les déchets frais, de 3 ans, de 8 ans et de 30 ans a augmenté par rapport à celle mesurée dans l'eau distillée, l'augmentation étant respectivement de 14 %, 8 %, 0,5 % et 97 %. Ce résultat ne peut pas s'expliquer par le simple phénomène de solubilisation car la force ionique du lixiviat de Crézin étant élevée, la solubilisation devrait être défavorisée par rapport à l'eau distillée. De plus, le lixiviat contient déjà des molécules organiques donc un phénomène d'équilibre aurait dû s'instaurer, limitant le relargage de la DCO. Si l'on s'intéresse au déchet de 20 ans, on observe une diminution de la DCO relarguée dans le lixiviat de Crézin par rapport à l'eau distillée, répondant aux hypothèses avancées précédemment. L'analyse des paramètres COD et absorbance UV à 254 nm valide ces résultats.

Deux types de comportements sont donc remarqués :

- augmentation du relargage pour les déchets frais, de 3, 8 et de 30 ans,
- réduction du relargage pour le déchet de 20 ans.

Il est donc important de connaître les caractéristiques du lixiviat de Crézin afin d'analyser et comprendre ces évolutions. Si l'on se réfère aux valeurs de COD, DCO, Absorbance UV et indice SUVA obtenus lors des essais de lixiviation dans l'eau distillée pour le déchet de 20 ans (tableau III-3), il avait été observé que ces valeurs correspondaient parfaitement à celles du lixiviat de Crézin. On peut donc supposer que la composition du déchet de 20 ans est proche du déchet contenu dans la décharge de Crézin et plus précisément que ces deux déchets sont arrivés à un stade de dégradation identique. La charge organique est donc similaire et la composition intrinsèque de cette matière organique semblable. Il s'instaure de

ce fait un état d'équilibre entre la matière organique relarguée par le déchet de 20 ans et celle contenue dans le lixiviat.

Par contre, pour les déchets plus jeunes et le déchet de 30 ans, l'augmentation observée en matière de relargage signifie que les molécules lixiviées sont différentes de celles composant le lixiviat de Crézin. On peut à ce stade supposer qu'il y a eu des phénomènes de transfert de la phase solide vers la phase liquide favorisés par la composition même du lixiviat. A ces phénomènes de transfert se sont peut être ajoutés des phénomènes d'échanges de molécules entre les deux phases.

En plus de la DCO, d'autres paramètres permettant d'estimer la pollution organique et minérale sont mesurés sur les lixiviats à l'équilibre, l'ensemble des résultats est présenté tableau III-4.

Le relargage de composés minéraux (anions et cations) pour tous les déchets à l'exception du déchet de 20 ans ne semble pas affecté par la solution lixivante (lixiviat de Crézin ou eau distillée). Pour le déchet de 20 ans, on observe une diminution globale de la charge minérale relarguée dans le lixiviat de Crézin en accord avec les résultats obtenus sur la charge organique.

Le lixiviat obtenu avec le déchet de 20 ans apparaît dans le lixiviat de Crézin, comme dans un état ultime de relargage alors qu'il possède apparemment un potentiel de relargage plus important que le déchet de 30 ans d'après les essais dans l'eau.

Le relargage des espèces ioniques par les différents déchets est régie par les mêmes phénomènes que dans l'eau (échange d'ions, dissolution, décomplexation, désorption). De plus, ces espèces sont libres aux conditions de pH rencontrées dans les tests (pH = 8,2).

Certaines espèces comme les ions NH_4^+ sont fortement relarguées dans les lixiviats des déchets de 8 ans et de 30 ans. Ce relargage qui n'était pas visible lors des essais dans l'eau distillée, peut être expliqué par la présence de bactéries dans le mélange lixiviat-déchet. Certaines bactéries en milieu aérobie, sont en effet capables de réduire l'azote (N_2) ou azote organique sous forme d'ammonium. Les autres formes de l'azote telles que les nitrates apparaissent également dans les lixiviats des différents déchets, ils peuvent être formés après l'oxydation des espèces NH_4^+ présentes dans le lixiviat de Crézin.

Les ions sulfate sont encore fortement présents dans les lixiviats, même après contact avec le lixiviat de Crézin. Les fortes teneurs obtenues dans les conditions des tests ne semblent pas être vérifiées lors de l'analyse de la pollution minérale d'un lixiviat stabilisé, prélevé sur site. La présence de ces espèces semble donc fortement associée à la technique de prélèvement des déchets ou aux conditions des essais de lixiviation.

En conclusion, le relargage en ions reste important pour les déchets de 3, 8 et 30 ans, même dans un milieu chargé comme le lixiviat de Crézin mais n'est pas significativement modifiée par rapport au relargage obtenu dans l'eau distillée. A l'inverse, la pollution minérale relarguée par le déchet de 20 ans, apparemment équivalente à celle du lixiviat de Crézin, est fortement réduite.

Les résultats observés sur la différence de relargage du déchet de 20 ans dans l'eau distillée et dans le lixiviat de Crézin demandent toutefois à être validés. Pour cela, de nouveaux essais ont été menés sur le déchet de 8 ans en réalisant des tests de lixiviation dans un lixiviat possédant des caractéristiques les plus proches possibles de celles obtenues lors de la lixiviation du déchet de 8 ans dans l'eau distillée.

Tableau III- 4 : Paramètres DCO, COD, Absorbance UV à 254 nm et cations/anions majeurs mesurés à l'équilibre (24 h) après lixiviation des déchets dans le lixiviat de Crézin

Déchets	F	A ₃	D ₈	D ₂₀	E ₃₀
Δ DCO (mgO ₂ /L)	8000	5300	905	130	236
Δ COD (mgC/L)	ND	1235	266	40	70
DCO/COD	ND	4,3	3,4	3,25	3,4
Absorbance UV à 254 nm					
du mélange (lixiviat + déchet)	18	15	5	2,5	3,2
Indice SUVA du mélange (cm ⁻¹ .gC ⁻¹ .L)					
	ND	11,2	13,5	18,6	17,6
Δ[Na ⁺](mg/L)	450	311	600	0	9
Δ[NH ₄ ⁺](mg/L)	5	7	110	0	114
Δ[K ⁺](mg/L)	500	380	370	12	0
Δ[Mg ²⁺](mg/L)	20	27	34	0	0
Δ[Ca ²⁺](mg/L)	100	100	90	20	0
Δ[Cl ⁻](mg/L)	300	215	750	80	17,5
Δ[NO ₃ ⁻](mg/L)	0	0	7	2,8	12
Δ[NO ₂ ⁻](mg/L)	7,8	0	0	0	0
Δ[PO ₄ ³⁻](mg/L)	180	0	0	0	0
Δ[SO ₄ ²⁻](mg/L)	200	360	960	500	267

- Essais de lixiviation dans le lixiviat de Grand Landes

L'analyse du lixiviat obtenu après lixiviation du déchet de 8 ans dans le lixiviat de Grand Landes a fourni l'évolution suivante (figure III-10).

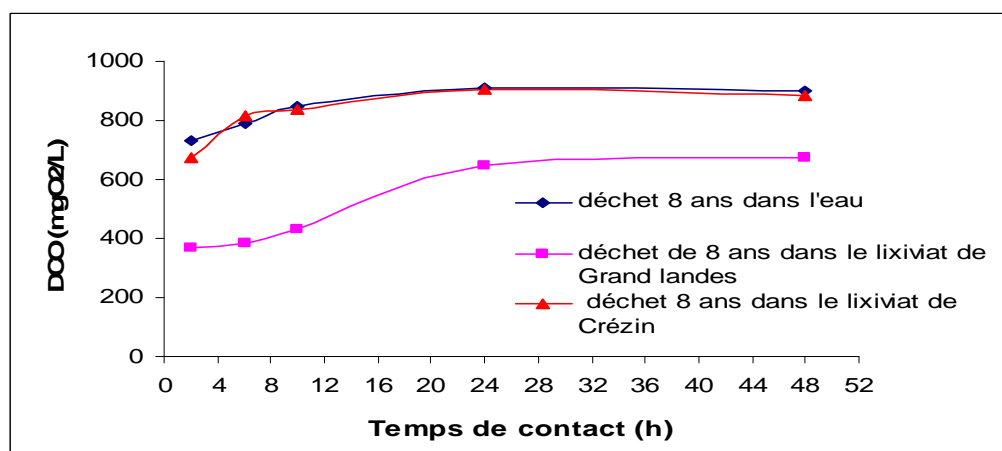


Figure III- 10 : Relargage du déchet de 8 ans dans différents milieux

Le déchet de 8 ans relargue moins facilement dans ce type de lixiviat que dans l'eau ou que dans le lixiviat de Crézin. Toutefois, la concentration en DCO relarguée à l'équilibre dans le

lixiviat de Grand Landes est moins atténuée que celle obtenue avec le déchet de 20 ans dans le lixiviat de Crézin. Il aurait été plus intéressant de mettre en contact le déchet de 8 ans avec un lixiviat de DCO identique à celle du déchet de 8 ans (proche de 850 mgO₂/L) pour pouvoir comparer les résultats à celui du déchet de 20 ans dans le lixiviat de Crézin. Mais, il n'a pas été possible de trouver un lixiviat de site avec une telle DCO lorsque les tests ont été réalisés. L'analyse du lixiviat du déchet de 8 ans obtenu dans le lixiviat de Grand Landes est présentée dans le tableau III-5.

Tableau III- 5 : Paramètres DCO, COD, Absorbance UV mesurés à l'équilibre après lixiviation du déchet de 8 ans dans l'eau et dans le lixiviat de Grand Landes

Paramètres	Déchet de 8 ans dans l'eau distillée	Déchet de 8 ans dans le lixiviat de Grand Landes	Lixiviat de Grand Landes
DCO (mgO ₂ /L)	900	672	600
COD (mgC/L)	240	180	143
Absorbance UV à 254 nm du mélange	3	3	2,6
Indice SUVA du mélange (cm ⁻¹ .gC ⁻¹ .L)	12,5	9,3	18,2

La mise en contact d'un déchet avec un lixiviat de charge organique identique limite le relargage en polluants du déchet. Cet effet est visible notamment par la valeur de l'indice SUVA plus faible que celle obtenue lors du contact avec un milieu différent (eau et lixiviat de Crézin pour le déchet de 8 ans).

En conclusion, ces phénomènes d'équilibre sont fortement contrôlés par la quantité de pollution relargable par le déchet et celle contenue dans le lixiviat utilisé pour les tests. Si elles sont identiques ou proches, le relargage est limité. En effet, les essais avec le déchet de 8 ans valident les résultats obtenus sur le déchet de 20 ans.

A partir de la valeur de DCO relarguée par le déchet et contenue dans le lixiviat, il est possible de prédire le potentiel de relargage du déchet dans ce lixiviat.

Si DCO(déchet) >> DCO(lixiviat), le relargage du déchet est important quelque soit le milieu et peu perturbé par le lixiviat,

Si DCO(déchet) = DCO(lixiviat), le relargage du déchet dans le lixiviat est alors atténué par rapport à l'eau distillée,

Si DCO(déchet) << DCO(lixiviat), le relargage du déchet est augmenté dans le lixiviat par rapport à l'eau distillée.

Pour compléter ces tests à l'équilibre, d'autres tests réalisés avec de l'eau distillée et avec du lixiviat de Crézin sont mis en place pour estimer la quantité totale de pollution susceptible d'être relarguée par chaque déchet. Cette approche qui consiste à utiliser d'importants volumes d'eau pour lessiver la pollution stockée dans le déchet peut être assimilée à la technique du « bioréacteur à fort taux de lessivage » ou « high rate flushing bioreactor » selon laquelle la stabilisation de la décharge est caractérisée par la stabilisation de la fraction organique d'une part mais aussi par le lessivage et l'élimination de l'ensemble de la fraction inorganique lixiviable.

I.3.2 Lixiviation avec renouvellement de la solution d'élution

I.3.2.1 Essais avec l'eau distillée

Les essais sont réalisés successivement avec un rapport liquide/solide de 8 (masse de solide de 100 g et volume d'eau de 800 mL) jusqu'à obtenir des concentrations en polluants faibles, ou inférieures aux limites de détection des techniques de dosage. Les tests sont dans un premier temps réalisés dans le but d'estimer la quantité totale de Demande Chimique en

Oxygène relarguée par chaque déchet. La quantité d'eau passée sur le déchet est fonction du type de déchet utilisé, le lessivage est répété jusqu'à obtenir des concentrations en DCO inférieures à 30-40 mgO₂/L. Ces valeurs correspondent aux limites de détection des analyses de la DCO par la méthode normée (NFT 90-101). Au cours des différents lessivages effectués, plusieurs analyses (COD, absorbance UV, teneur en ions majeurs) sont réalisées sur les lixiviats récupérés.

Le temps de contact de chaque renouvellement est fixé à 24 heures, les déchets contenant de fortes quantités de pollution demandent un nombre important de renouvellement dans l'eau jusqu'à un complet lessivage.

A chaque renouvellement une perte de masse de déchet a été observée et estimée à environ 1 %. Ainsi, plus le nombre de renouvellement augmente, plus l'erreur est importante. Dans le cas extrême (déchet frais), elle atteint 10 %. L'erreur n'a pas été prise en compte dans les calculs.

Les résultats obtenus pour chaque déchet sont représentés figure III-11.

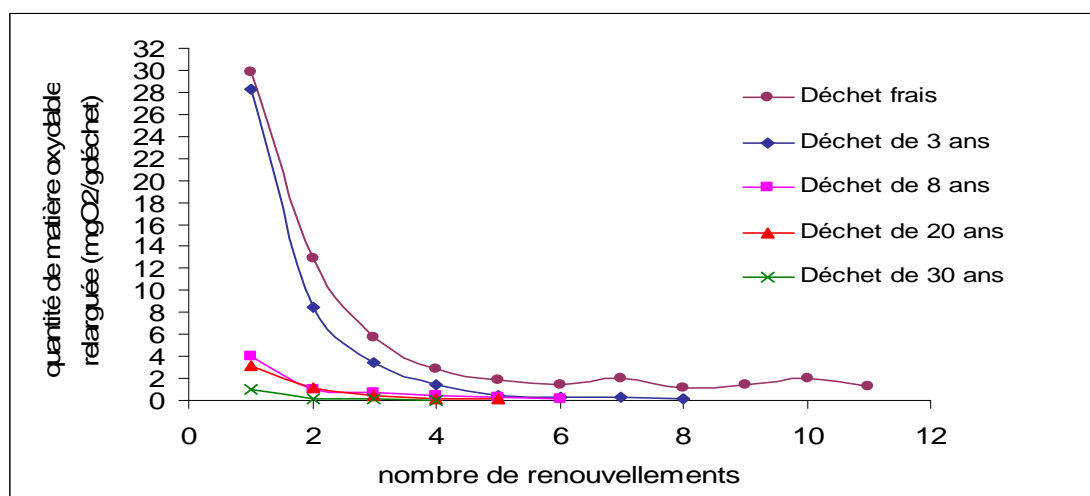


Figure III- 11 : Quantité de matière organique oxydable relarguée par les différents déchets dans l'eau distillée en fonction du nombre de renouvellements

Les premiers renouvellements en eau permettent de lessiver une grande quantité de matière organique oxydable contenue dans les différents déchets.

Cette pollution est longue à être relarguée par les déchets jeunes (déchet frais et de 3 ans), en effet un résiduel en matière organique oxydable semble subsister et rester constant même après un nombre important de volumes d'eau passés sur les déchets.

L'évolution de la quantité en matière oxydable relarguée en fonction du volume d'eau mis en contact est de forme exponentielle pour les différents déchets. En effet, si l'on applique la théorie du réacteur parfaitement mélangé au phénomène de lessivage de la décharge, on peut estimer l'évolution de la concentration de certains polluants dans le lixiviat relargué. En principe, ces éléments sont de nature conservatifs c'est à dire évoluant peu avec les phases de dégradation de la décharge.

L'équation théorique utilisée est la suivante : $C_v = C_0 * \text{Exp}(-BV)$ Equation III- 1

C_0 : concentration de l'espèce considérée avant le renouvellement

C_v : concentration de l'espèce obtenue après passage du volume d'eau. Dans l'exploitation il a été choisi comme étant égale à la valeur résiduelle de DCO après 11, 8, 7, 6 et 4 renouvellements respectivement pour les déchets frais, de 3 ans, de 8 ans, de 20 ans et de 30 ans,

BV : nombre de renouvellement, le volume d'eau (en L) correspondant est de : $0,8 * BV$

Le volume d'eau nécessaire pour obtenir la quantité maximale de Demande Chimique en Oxygène lessivable du déchet a été estimée de deux façons : d'une part, à partir des essais expérimentaux et d'autre part à l'aide de la relation théorique précédente. Les résultats sont répertoriés dans le tableau III-6.

Tableau III- 6 : Quantité totale de matière oxydable relarguée par chaque déchet et volume d'eau nécessaire

	C_0 (gO ₂ /kg de déchet sec)	C_V (gO ₂ /kg de déchet sec)	BV selon équation III-1	Volume d'eau théorique (L)	Volume d'eau expérimental (L)	Quantité totale de matière oxydable relarguée (gO ₂ /kg déchet sec)
Déchet frais	29,9	1,3	3,3	2,6	9,6	62,6
Déchet de 3 ans	28,3	0,15	5,2	4,2	7,2	42,9
Déchet de 8 ans	4	0,2	3	2,4	5,6	6,7
Déchet de 20 ans	3,2	0,2	2,8	2,2	4,8	5,2
Déchet de 30 ans	1	0,04	3,2	2,6	3,2	1,3

La quantité totale de matière oxydable relarguée et le volume d'eau expérimental ont été obtenus par exploitation des courbes (figure III-11).

Les résultats mettent en évidence un relargage important pour le déchet frais et de 3 ans alors qu'il est beaucoup plus faible pour les déchets de 8 ans, 20 ans et surtout de 30 ans. Les volumes d'eau expérimentaux requis pour atteindre la valeur C_V apparaissent élevés, ce qui sous entend un taux de mobilisation de la matière organique dans l'eau assez faible. Toutefois, les valeurs obtenues avec la théorie donnent des volumes plus faibles. En effet, seuls les premiers lessivages évoluent de façon exponentielle, le relargage en matière organique oxydable devient ensuite beaucoup plus stable et plus lent pour les différents déchets. Ce fort relargage pour les premiers taux de renouvellement est surtout visible pour les déchets jeunes, contenant une forte pollution lessivable. Si l'on considère la courbe relative au déchet frais, pour les 5 premiers renouvellements, soit pour un volume d'eau de 4,8 L, la quantité de matière oxydable relarguée est d'environ 54 gO₂/kg de déchets secs sur un total de 62,6 gO₂/kg de déchets secs (environ 86 %). A partir du sixième renouvellement et jusqu'au onzième, la quantité relarguée devient constante et égale à 1,5 gO₂/kg de déchet secs et par renouvellement. Le gain est d'environ 9 gO₂/kg de déchets secs pour un volume total de 4,8 L (environ 14 % de la quantité totale de matière oxydable).

La quantité lixiviable d'autres polluants a été également estimée au cours des renouvellements en eau successifs.

Tableau III- 7 : Quantités totales en Carbone Organique Dissous et en ions relargués par les déchets

	Volume d'eau expérimental (L)	Quantité en COD relargué (gC/kg déchet sec)	Quantité d'ions relargués (mol/kg déchet sec)
Déchet frais	9,6	ND	0,66
Déchet de 3 ans	7,2	12,8	0,49
Déchet de 8 ans	5,6	1,5	0,75
Déchet de 20 ans	4,8	1,3	0,25
Déchet de 30 ans	3,2	0,3	0,03

A l'exception du déchet de 8 ans (et pour la teneur en ions), les résultats obtenus suivent la même évolution que ceux déterminés pour la Demande Chimique en Oxygène. La teneur en COD a été estimée dans la phase solide pour chacun des déchets permettant ainsi de déterminer les pourcentages de Carbone Organique Dissous libéré dans la solution (tableau III-8).

Tableau III- 8 : Pourcentages de carbone organique lessivé des déchets après les tests avec renouvellement dans l'eau

	Déchets frais	Déchets de 3 ans	Déchets de 8 ans	Déchets de 20 ans	Déchets de 30 ans
% Corganique du déchet	29	31	14,5	16	5
% COD lixivié	ND	4	1	0,8	0,7

On observe globalement un faible relargage pour l'ensemble des déchets, avec un taux d'autant plus élevé que le déchet est jeune. Cela signifie que la part de COD remobilisable dans les conditions de l'expérimentation est limitée, les molécules organiques sont fortement piégées au sein de la matrice solide.

Le déchet de 30 ans relargue de faibles quantités de COD et d'ions, représentatif d'un potentiel de pollution quasiment négligeable.

Si l'on considère indépendamment les teneurs en chlorures, en potassium et en ammonium, on constate (tableau III-9) que la quantité relarguée n'est pas corrélable à l'âge comme on a pu l'observer sur la DCO et le COD.

La concentration de ces ions est généralement liée à la nature du déchet (principalement aux conditions d'enfouissement et à la composition du déchet). A titre d'exemple, les teneurs en ions relargués par le déchet de 8 ans sont élevées, en comparaison à celles des autres déchets moins dégradés. Cette particularité avait déjà été mise en évidence lors des tests de lixiviation à l'équilibre. Ce déchet de 8 ans semble contenir une grande proportion de déchets industriels, responsables des teneurs en ions élevées retrouvés dans le lixiviat.

Tableau III- 9 : Quantités de chlorures, de potassium et d'ammonium relargués par les déchets après lessivage à l'eau distillée

	Quantité de Cl ⁻ relargué (gCl/kg déchet sec)	Quantité de K ⁺ relargué (gK/kg déchet sec)	Quantité de NH ₄ ⁺ relargué (gNH ₄ /kg déchet sec)
Déchets frais	2,5	6,1	0,5
Déchets de 3 ans	3,5	4	0,25
Déchets de 8 ans	3,4	5,6	1,3
Déchets de 20 ans	0,3	0,3	0,1
Déchets de 30 ans	0,3	0,4	0,03

Les quantités de sels mobilisables sont proches et élevées pour les déchets frais et de 3 ans puis plus faibles pour les déchets de 20 ans et de 30 ans.

Les valeurs fournies par la littérature sur les espèces ioniques relargables, indiquent des quantités lessivables en ions chlorure de 2,5 kg/tonne de déchet sec (Beaven et Walker, 1997). Belevi et Baccini (1989) ont réalisé des tests de lixiviation sur des déchets stabilisés pour estimer l'évolution à long terme de la qualité des lixiviats de décharge, ils appliquent la méthode qui consiste à mesurer la concentration de polluants dans le lixiviat et à estimer la masse de polluant dans le déchet qui peut être encore mobilisée, en supposant que la concentration décroît de manière exponentielle. Ils ont déterminé à partir de cette approche une quantité en chlorure remobilisable par des déchets stabilisés, de l'ordre de 1 à 1,5 g/kg de déchets. Même à partir de cette méthode simplificatrice sur le relargage de polluants, ils ont obtenu des durées de lessivage et de relargage extrêmement longues, de l'ordre du millier d'années.

En effet, si on applique les volumes d'eau déterminés dans des conditions très optimisées (à savoir rapport Liquide/Solide élevé, déchet broyé, forte agitation) à la décharge, les résultats obtenus apparaissent très éloignés du cas réel.

I.3.2.2 Essais dans le lixiviat de Crézin

Ce type de test permet d'accéder au relargage de polluants survenant dans le cas d'une recirculation de lixiviat, il met en évidence les modifications sur le volume de fluide à faire passer et sur les concentrations en polluants obtenues après un tel lessivage.

Les résultats obtenus pour le relargage des différentes espèces polluantes sont fournis tableau III-10.

Tableau III- 10 : Quantités de matière oxydable, de COD et d'ions relargués par les déchets après passage du lixiviat de Crézin

	Volume de lixiviat expérimental (Litres)	Quantité de matière oxydable relarguée (gO ₂ /kg déchet sec)	Quantité de Carbone Organique Dissous relargué (gC/kg de déchet sec)	Quantité d'ions relargués (mol/kg de déchet sec)
Déchet frais	6,4	68,9	ND	0,56
Déchet de 3 ans	6,4	36,7	9,8	0,21
Déchet de 8 ans	5,6	5,3	1,05	1,1
Déchet de 20 ans	1,6	0,8	0,5	0,08
Déchet de 30 ans	3,2	2,5	0,8	0,08

Le passage du lixiviat de Crézin sur les déchets a permis de lessiver une quantité non négligeable d'espèces polluantes. Cette quantité relarguée, mesurée est légèrement plus faible que dans l'eau distillée. En effet, ce n'est plus un phénomène de lessivage qui domine le relargage mais plutôt des échanges, des déplacements d'équilibres entre la matrice « déchet » et le « lixiviat ». Celui-ci étant un milieu déjà chargé, les échanges en ions sont par exemple plus faibles que dans l'eau distillée.

La mise en contact du lixiviat avec le déchet de 20 ans limite la quantité remobilisable d'espèces polluantes considérées. A l'inverse, les polluants sont plus facilement relargués pour le déchet de 30 ans. Ce déchet, caractérisé dans un état ultime se met à libérer davantage de pollution dans le lixiviat. Certaines espèces présentes dans le lixiviat de Crézin, semblent déplacer les équilibres, de façon à favoriser le relargage, sous condition que les caractéristiques du lixiviat soient différentes des espèces que le déchet est apte à libérer.

On peut s'interroger sur le devenir de cette pollution dans le long terme, surtout lors de l'arrêt de la recirculation de lixiviat.

Afin d'évaluer l'impact d'un changement de la solution lixiviante, le déchet de 20 ans ayant subi la lixiviation avec le lixiviat de Crézin est ensuite mis en contact avec de l'eau distillée. Il s'avère alors que le relargage en DCO mesuré est de 653 mgO₂/L, bien supérieure au relargage déterminé par le déchet de 20 ans dans l'eau. Le fait d'avoir recirculé une solution chargée en matière organique sur le déchet a engendré une pollution supplémentaire au déchet. Il est possible de supposer qu'il y eu adsorption de certains composés organiques du lixiviat de Crézin, ou encore que certaines espèces présentes dans le lixiviat ont déplacé les équilibres et ainsi favorisé le relargage du déchet de 20 ans dans l'eau.

Il n'est pas possible de conclure à ce stade sur les limites de la recirculation de lixiviat sur le relargage de polluants, cependant il est intéressant de mettre en évidence l'importance de la qualité du lixiviat sur le relargage d'un déchet contenant la même quantité de pollution et le même type de polluants que le lixiviat recirculé, principalement en vue de la stabilisation du déchet.

Globalement, on observe une diminution de la quantité d'ions relargués qui s'explique par le fait que le lixiviat contrairement à l'eau distillée contient déjà des ions en quantité importante, limitant ainsi les échanges et les possibilités de ressolubilisation.

La détermination du pourcentage de carbone organique remobilisé par chaque déchet, dans différentes solutions d'élution a donné les résultats présentés tableau III-11.

Tableau III- 11 : Pourcentages de carbone organique lessivés des déchets après les tests avec renouvellement dans l'eau et dans le lixiviat

	Déchet frais	Déchet de 3 ans	Déchet de 8 ans	Déchet de 20 ans	Déchet de 30 ans
% Corganique du déchet (massique)	29	31	14,5	16	5
% COD lixivié dans l'eau	ND	4	1	0,8	0,7
% COD lixivié dans le lixiviat de Crézin	ND	3	0,7	0,3	1,6

Le pourcentage dans le lixiviat augmente par rapport à l'eau pour le déchet de 30 ans, mais reste faible. Inversement, il est réduit pour les déchets de 3, 8 et 20 ans en accord avec les observations formulées précédemment.

Les essais précédents nous ont permis d'estimer le potentiel de relargage de différents déchets dans des solutions d'éluion de composition différente. Toutefois, il est également intéressant de déterminer les composants majoritairement responsable du relargage au sein du déchet. La nature du déchet apparaît être un facteur conditionnant le relargage.

Des essais de lixiviation ont donc été menés sur les 3 classes de granulométrie prises séparément ainsi que sur les différentes familles de déchets (plastique, papier-carton...).

I.3.3 Influence de la granulométrie et de la composition sur le relargage des déchets

I.3.3.1 Potentiel de relargage des différentes fractions granulométriques

Lors de leur caractérisation physique, les déchets ont été séparés selon trois granulométries : inférieure à 2 cm, entre 2 et 10 cm et supérieure à 10 cm. Ces fractions ont été respectivement appelées : fines, moyennes et grosses.

Afin d'estimer le potentiel de relargage de chacune de ces fractions, des tests de lixiviation sont réalisés dans l'eau distillée au bout de 24 heures.

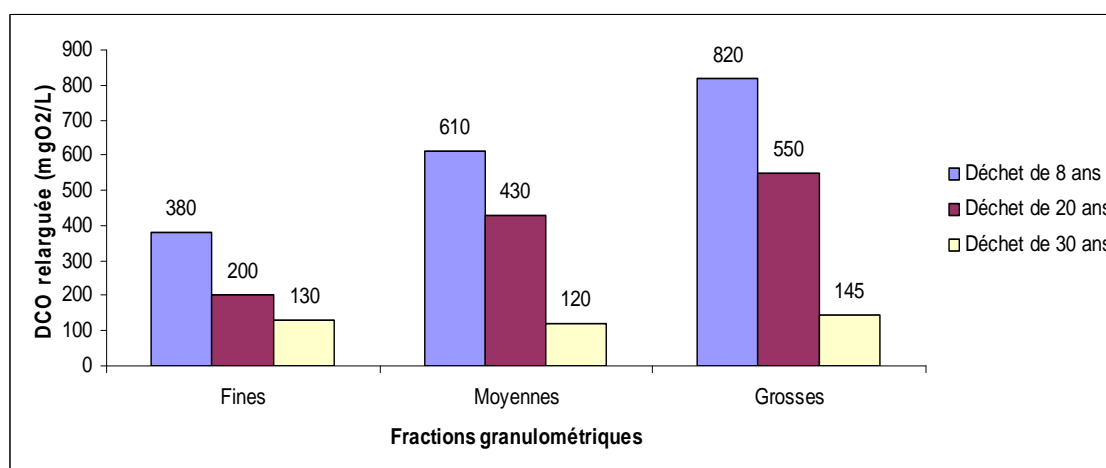


Figure III- 12 : Potentiel de relargage des différentes fractions granulométriques

pour les déchets de 8 ans, 20 ans et 30 ans

Les fines possèdent un faible relargage en DCO par rapport aux autres fractions. Cette fraction de petite taille est plus facilement lixiviable au sein de la décharge et donc il est possible qu'elle ait déjà perdu une quantité importante de pollution. Elle est de plus la fraction majoritaire dans le déchet de 30 ans, qui est a priori le plus stabilisé. Le déchet de 20 ans

comporte autant de fraction moyenne que de fines. Le potentiel de relargage des fractions moyennes et grosses est important, ce qui va générer un relargage supplémentaire pour les déchets de 8 ans et de 20 ans. Leur prise en compte apparaît ainsi nécessaire pour évaluer précisément le potentiel de relargage des déchets dans le long terme. Le déchet de 8 ans qui est considéré comme le déchet le moins dégradé, indique un potentiel de relargage important pour les fractions moyennes et grosses, significatif d'un état moins dégradé pour ces fractions. Les fractions moyennes et grosses du déchet de 20 ans ont un relargage en DCO quasiment identiques mais 3 fois plus élevé que celui des fines. Les différentes fractions granulométriques ont perdu une partie de leur potentiel de relargage entre le déchet de 8 ans et de 20 ans. Cette évolution semble cohérente si l'on considère que le lessivage de la DCO est de plus en plus important avec le temps et que les composés dégradables, responsables du relargage deviennent de plus en plus rares avec l'âge du déchet. Le déchet de 30 ans vérifie cette évolution du potentiel de relargage entre les différentes fractions : ce déchet est tellement dans un état réfractaire à la dégradation que l'ensemble de ces fractions granulométriques relargue très peu de DCO.

Il est donc possible de supposer qu'initialement, les fines sont composés d'éléments avec un fort potentiel de relargage, mais qui est rapidement lessivé, les fractions moyennes contiennent des composés plus longs à être dégradés, comme les papiers-cartons par exemple, qui vont fournir un potentiel de relargage décalé dans le temps par rapport aux fines. La fraction des gros contient également des éléments moyennement dégradables, mais aussi des composés inertes tels que les plastiques, le verre, les métaux. Les fractions moyennes, de plus petite taille sont plus facilement lessivées que les gros, ce qui expliquerait leur potentiel en DCO plus faibles dans les différents déchets étudiés.

Des essais de lixiviation sur différentes familles de déchets ont été menés mais uniquement sur la fraction des gros déchets car le tri par famille est impossible sur les fines et laborieux sur les moyennes.

Le relargage est donc mesuré pour les principales catégories de déchet présentes dans la fraction grosse du déchet de 20 ans, et comparé à celles contenues dans un déchet frais.

I.3.3.2 Potentiel de relargage de certaines catégories de déchet

Les catégories de déchet choisies pour estimer le potentiel de relargage en DCO de la fraction grosse correspondent aux papiers-cartons, textiles et aux Combustibles Non Classés, en particulier le bois. Ces éléments représentent en effet 83 % de la masse totale de la fraction grosse contenue dans le déchet de 20 ans étudié.

Afin d'avoir une référence sur le relargage de ces composés, ce potentiel est également estimé à partir d'un déchet frais. Les potentiels mesurés pour chaque catégorie sont présentés figure III-13.

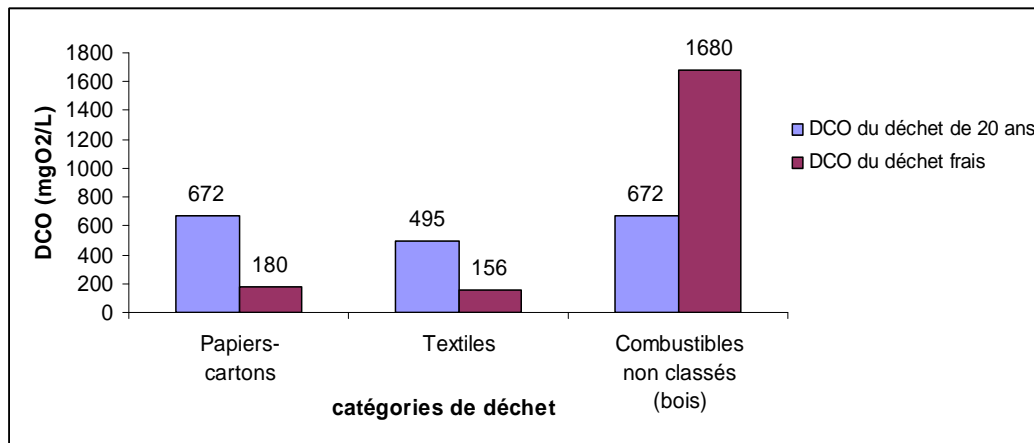


Figure III- 13 : Relargage en DCO des déchets papiers-cartons, textiles et bois du déchet de 20 ans

Les papiers-cartons et les textiles relarguent davantage de DCO lorsqu'ils sont extraits du déchet de 20 ans, que lorsqu'ils proviennent d'un déchet frais. En effet, la matière organique oxydable contenue dans les papiers-cartons est peu soluble dans l'eau distillée, même dans des conditions extrêmes de relargage. Ce phénomène est également visible pour les composés textiles. Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour tenter d'expliquer ces différences de relargage entre un état frais et un état avancé de dégradation :

- soit la nature des papiers-cartons extraits du déchet de 20 ans est sous une forme plus « fragilisée » que son état d'origine, ce qui facilite le relargage de composés organiques oxydables dans l'eau,

- soit des éléments fins, riches en matière organique, sont sorbés à la surface des papiers-cartons et sont lessivés progressivement par contact de l'eau, procurant ainsi à ces déchets un potentiel de relargage élevé.

Cette deuxième hypothèse peut également être vérifiée pour les textiles. Ces catégories de déchet, moyennement dégradables semblent ainsi représenter d'importants pièges de composés fins et générateurs de DCO. Leur surface importante et leurs caractéristiques intrinsèques sont de plus des propriétés avantageuses pour fixer des éléments. La valeur de DCO obtenue pour les papiers-cartons de 20 ans n'est donc peut être pas uniquement liée au type de déchet considéré.

Ce phénomène de fixation d'espèces sur les déchets gros a été mis en évidence à l'aide des déchets plastiques contenus dans le déchet de 20 ans, avant et après nettoyage de leur surface. Ces plastiques extraits du déchet de 20 ans ont un relargage en DCO de 271 mgO₂/L alors qu'après nettoyage de leur surface, ils ne relarguent plus que 50 mgO₂/L. Ce résultat indique qu'il y a bien adsorption des espèces fines sur les déchets plastiques. Contrairement aux autres catégories de déchet, il est possible de considérer que l'adsorption est le seul facteur responsable du potentiel de relargage des plastiques, car cette catégorie est considérée comme une espèce réfractaire à la dégradation.

En raison de la qualité absorbante des papiers-cartons et des textiles, il n'a pas été possible d'effectuer ce type de nettoyage de surface sans changer leur nature. La réelle pollution apportée par les espèces collées à la surface de ces catégories de déchet n'a donc pas été estimée.

Le relargage en DCO du bois est à l'inverse des autres composés, plus important à l'état frais qu'au bout de 20 ans. Le bois contient en effet des éléments qui sont de forts générateurs de pollution mais qui sont relargués au début de sa dégradation, et des composés plus difficilement dégradables comme la lignine qui vont être une source de pollution pour les déchets âgés. La valeur en DCO relarguée par le bois du déchet de 20 ans est néanmoins

considérable et responsable d'une partie du potentiel de relargage de la fraction grosse. L'adsorption d'autres composés à sa surface est également envisageable.

En conclusion, le potentiel de relargage d'un déchet doit être évalué sur l'ensemble de la masse du déchet prélevé, que ce soit sur les différentes fractions granulométriques retrouvées et sur les différents catégories de déchet triées, pour être significatif. L'effet est d'autant plus important pour un déchet âgé qui possède un potentiel de relargage élevé pour les fractions de moyenne et grosse granulométrie. Il est donc possible de sous estimer facilement le relargage d'un déchet âgé, en se limitant à l'étude des composés fins. La présence de composés tels que les papiers-cartons, les textiles et les combustibles non classés sont en partie responsables du potentiel de relargage dans le long terme, leur relargage s'effectuant de manière diffuse au cours du temps.

Les résultats obtenus à l'aide des tests de lixiviation restent cependant optimisés dans le sens où les déchets ont été broyés et énergiquement lessivés dans une solution de composition connue. Le transfert de ces données pour l'évaluation du potentiel de relargage des déchets contenus dans une décharge est difficile mais néanmoins, donne une indication sur la provenance d'un relargage résiduel et long à évacuer pour des décharges âgées de plus de 10 ans, contenant justement des quantités encore importantes de déchets d'emballages.

I.4 Potentiel méthanogène des déchets étudiés

La détermination du potentiel méthanogène s'est faite en complément de l'étude des tests de lixiviation. Elle permet d'estimer la quantité de méthane apte à être produite dans des conditions optimisées de dégradation pour un déchet d'âge et de composition définis.

Les tests « Biochemical Methanogene Potential » réalisés à 35 °C sur les différents déchets ont donné les résultats suivants (tableau III-12) :

Tableau III- 12 : Volumes de CH₄, CO₂ et de biogaz produits par les différents déchets

	Déchet frais	Déchet de 3 ans	Déchet de 8 ans	Déchet de 20 ans	Déchet de 30 ans
CH₄ produit (m³/tonne de déchet sec)	170	73	2	2,3	9
CO₂ produit (m³/tonne de déchet sec)	150	60	5	2,9	7,4
CH₄/CO₂	1,13	1,26	0,44	0,8	1,2
% de biodégradation ramené au déchet frais	0	59	98	98,4	95
Biogaz produit (m³/tonne de déchet sec)	320	133	7,6	5,2	16,4
VS (kg/tonne de déchet sec)	693	610	370	440	140
Biogaz produit (m³/tonne de VS)	464	218	18,9	11,8	117

Les déchets frais et de 3 ans présentent des potentiels en méthane importants, ce qui justifie leur état de dégradation peu avancé. Les valeurs données par la littérature sur le taux de production total de méthane déterminé à partir d'essais de biodégradabilité, sont comprises entre 60 et 170 m³/tonne de déchet sec (El Fadel et al, 2000). La valeur mesurée pour le déchet frais reconstitué, qui doit correspondre au potentiel méthanogène maximal d'un déchet ménager de composition type, apparaît cohérente. Les pourcentages de biodégradation des

différents déchets sont ainsi estimés en prenant cette valeur de potentiel comme référence. Le déchet semble perdre au bout de 3 ans, 50 % de son potentiel de méthane, puis il apparaît complètement épuisé au bout de 8 ans (> 95 % d'élimination). Les déchets de 8 ans, 20 ans et 30 ans semblent être dans un état ultime de dégradation, l'écart des pourcentages de biodégradation entre ces 3 déchets n'étant pas significatif. La composition initiale du déchet influence la valeur du potentiel méthanogène. Or, dans ces résultats, la composition initiale n'a pas été considérée, seul l'âge est pris en compte. Les valeurs évaluées pour les déchets de 8 ans, de 20 ans et de 30 ans, n'évoluent pas avec l'âge du déchet. La production en méthane est légèrement plus importante pour le déchet de 30 ans, qui se présente pourtant à partir des autres paramètres mesurés comme un déchet dans un état ultime de dégradation. Il semblerait que pour des faibles teneurs en méthane produit, les tests BMP ne permettent pas de comparer de façon significative les déchets entre eux.

L'estimation théorique du biogaz produit (tableau III-13) a été réalisée en appliquant la relation théorique utilisée lors du modèle LOCM de production de biogaz (annexe 4) :

$$G_0 = (1+(\%CO_2/\%CH_4))*Corg*(0,014 (T-273) + 0,28) \quad \text{Equation III- 2}$$

G_0 : production de biogaz théorique (m³/tonne de déchet sec)

T : température en K

Corg : teneur en carbone organique présente dans le déchet (kg/tonne de déchet sec)

Tableau III- 13 : Taux de production théorique de biogaz (G_0) évalué pour les déchets

	Déchet frais	Déchet de 3 ans	Déchet de 8 ans	Déchet de 20 ans	Déchet de 30 ans
Corg du solide (kg/tonne de déchet sec)	290	320	145	160	50
%CO₂/%CH₄	0,88	0,79	2,27	1,25	0,81
T (K)	308	308	308	308	308
G₀ (m³/tonne de déchet sec)	420,9	442,0	365,1	277,2	69,3
Vbiogaz(BMP)/G₀	76 %	30 %	2 %	2 %	24 %

Les valeurs de biogaz théoriques apparaissent très surestimées par rapport aux mesures expérimentales. En effet, ce type de relation considère que le déchet est complètement transformé sous forme de biogaz, jusqu'à complète minéralisation. Néanmoins, plus le déchet est jeune, plus l'écart entre la valeur théorique et celle fournie par les tests BMP est faible. Ce type de formule semble ne pas s'adapter à des déchets déjà dégradés.

Des études ont montré également qu'il est possible de déterminer quel type de déchet est présent à partir de la proportion volumique en méthane et en dioxyde de carbone produite. Par exemple, un déchet type d'ordures ménagères a un ratio CH₄/CO₂ proche de 1,2-1,5 alors qu'un déchet fortement chargé en graisses a un rapport proche de 2 (Delineau et Budka, 2000).

Les rapports obtenus pour les déchets frais, de 3 ans et de 30 ans sont compris entre 1,1 et 1,2, ce qui suppose qu'ils correspondent à des déchets ménagers classiques avec une fraction fermentescible et une fraction cellulosique. Leur pourcentage volumique en méthane produit se situe autour de 50-55 % contre 42-47 % en dioxyde de carbone. Une faible production de sulfure d'hydrogène, environ de 2 %, est également mesurée. Les ratios CH₄/CO₂ sont plus faibles pour les déchets de 8 ans et de 20 ans, ce qui met de nouveau en évidence une faible production de méthane pour ces déchets, qui présentent pourtant à la base une composition riche en éléments biodégradables (papiers-cartons, composés dégradés). Les faibles valeurs trouvées pour ces déchets peuvent s'expliquer par des erreurs de manipulation lors de la réalisation des tests. Ces essais n'ont de plus pas été réalisés dans le même laboratoire que

ceux des déchets frais, de 3 ans et de 30 ans. Il aurait été donc important de refaire ces tests dans les mêmes conditions pour pouvoir comparer les résultats. La composition de ces déchets, caractérisés lors des tests de lixiviation comme fortement générateur de pollution minérale, peut également être responsable de ces faibles productions en méthane. En effet, de fortes teneurs en sulfates, représentatives d'une composition riche en déchets industriels (déchets de démolition, bois notamment) peut limiter le développement des bactéries méthanogènes du fait de leur compétition avec des bactéries sulfato-réductrices, qui utilisent l'acétate pour former de l'hydrogène et de l'hydrogène sulfureux. La mesure d'hydrogène sulfureux n'a pas été réalisée pour ces deux déchets, elle aurait peut être indiquée des fortes teneurs, qui aurait justifiée l'hypothèse précédente.

Des tests BMP réalisés sur des déchets d'âge proche de 8 ans indiquent des valeurs de potentiel méthanogène variant entre 25 et 40 m³/tonne de déchet sec (Mehta, 2000) et de 56,1 m³/tonne de déchet sec (Kelly, 2002). La valeur mesurée pour le déchet de 8 ans (tableau III-12) semble ainsi très faible par rapport aux valeurs de la littérature même si les déchets sont de composition différente.

Les autres paramètres mesurés sur ce déchet dont la couverture est à base de compost avaient déjà souligné son caractère atypique. Des études réalisées par Marquez-Benavides et Watson-Craik (2003) sur l'impact d'une couverture à base de tourbe, riche en matière organique, ont mis en évidence une accélération des phénomènes de dégradation, notamment pour la fin de la phase acidogène. La présence d'une telle couverture favorise le pouvoir tampon du milieu. Le même phénomène a pu avoir lieu pour ce déchet de 8 ans, qui présente un état de dégradation très proche de celui de 20 ans.

Des tests BMP réalisés par Kelly en 2002 ont donné des valeurs de 90-110 m³/tonne de déchet sec pour un déchet de 2-3 ans extrait de site. D'autres essais menés sur un déchet de 11 ans présentant une faible quantité de matière organique (14 %) et une faible teneur en cellulose (1,9 %) ont permis d'estimer des volumes de méthane produit aux environs de 6-7 m³/tonne de déchet sec, l'ensemble de ces données correspond aux caractéristiques et résultats obtenus pour le déchet de 30 ans. Il semble en effet que l'évolution du potentiel méthanogène des déchets est davantage fonction de ses caractéristiques intrinsèques, à savoir sa teneur en solides volatils et en cellulose que son âge de dégradation. Le déchet de 30 ans étudié correspondrait à un déchet de 11 ans étudié par Kelly (2002) alors que celui de 20 ans se rapproche des caractéristiques intrinsèques d'un déchet de 8 ans de Kelly (2002). Le potentiel méthanogène de ce déchet a été estimé autour de 71 m³/tonne de déchet sec, bien supérieur à ce qui a été obtenu pour le déchet de 20 ans.

Les valeurs mesurées apparaissent dans l'ensemble inférieures à celles estimées par Kelly (2002), la comparaison effectuée est néanmoins discutable en raison du manque d'informations sur la composition exacte des déchets étudiés par l'auteur. Il devient ainsi difficile de connaître la valeur du potentiel méthanogène expérimental en utilisant les résultats d'autres études qui souvent ne précisent pas la composition du déchet étudié lors des tests BMP.

Toutefois, les essais réalisés à 35 °C par Gachet et al., (2003) fournissent des valeurs de production de biogaz pour des déchets frais de composition bien définie. Un déchet frais avec une forte quantité de papiers-cartons atteint des valeurs de production de biogaz de 370 m³/tonne de VS alors qu'un déchet chargé à la fois en papiers-cartons (40 %) et en fermentescible (6%) donne des productions en biogaz de l'ordre de 530 m³/tonne de VS. Ainsi d'après la qualité du déchet frais étudié et les résultats de Gachet et al (2003), le déchet frais reconstitué pour les tests BMP qui présente 49 % de fermentescibles et 45 % de papiers-cartons, aurait dû produire davantage de biogaz, la valeur mesurée par les tests étant égale à 464 m³/tonne de VS.

Les valeurs mesurées de potentiel méthanogène des différents déchets semblent être dans notre cas, légèrement sous-estimées, il est possible que la durée des tests n'ait pas été suffisamment importante pour obtenir la capacité maximale de relargage du méthane par les déchets. Les valeurs ont été relevées au bout de 45 jours, cette durée a sûrement été trop courte pour le déchet frais qui a du produire après cette date. La durée des tests a en effet été de 60 jours pour l'étude de Gachet et al. (2003).

La réalisation de ces tests de biodégradabilité met en évidence la difficulté d'associer à un type de déchet une valeur précise de potentiel méthanogène, néanmoins ces essais sont plus réalistes que les estimations théoriques appliquées qui donnent des valeurs de production de méthane surestimées car elles ne tiennent pas compte des éléments réfractaires à la dégradation. Les essais en laboratoire, effectués sur colonnes de déchets qui suivent la production de méthane au cours du temps se rapprochent davantage des essais sur site, mais se réalisent toutefois dans des conditions optimisées et facilitées. Les valeurs obtenues varient de 0 à 240 L/kg de déchets secs/an, encore bien supérieures à celles du site, qui se situent aux environs de 1 à 14 L/kg de déchets secs/an (El Fadel et al., 2000).

Le potentiel méthanogène évalué par les tests BMP reste encore bien éloigné des valeurs trouvées sur décharge mais c'est un paramètre néanmoins intéressant et indispensable pour définir l'état de dégradation et effectuer des comparaisons des déchets entre eux.

Kelly (2002) a en effet estimé qu'un déchet est stabilisé lorsqu'il est caractérisé par un potentiel en méthane compris entre 10 et 20 m³/tonne de déchet sec, une teneur en solides volatils de 10 à 20 % et une teneur en cellulose de 2 à 5 %.

Le déchet de 30 ans étudié est le seul qui vérifie les différents critères établis par Kelly (2002) pour l'état stabilisé d'un déchet ; les déchets de 8 ans et de 20 ans ne vérifient que la valeur seuil du potentiel méthanogène. Ils ne sont donc pas encore stabilisés. Il apparaît donc important de considérer plusieurs paramètres liés à la dégradation des déchets pour définir la stabilisation des déchets.

L'ensemble des résultats obtenus lors de la caractérisation des déchets d'âge différent va permettre ensuite de définir les principales corrélations entre les différents paramètres mesurés. Celles-ci permettront de dégager les principaux paramètres indicateurs d'un état de dégradation d'un déchet et ainsi de sa stabilisation.

I.5 Corrélations entre les paramètres mesurés

Le nombre de paramètres à corrélérer étant élevé, il a été choisi de travailler avec une méthode multidimensionnelle telle que l'analyse en composantes principales dont les variables sont quantitatives. Cette approche mathématique permet en effet de réduire un système complexe de corrélation en un système de plus petite dimension. L'analyse en composantes principales traite des tableaux de données dans lesquels les colonnes correspondent aux variables et les lignes aux échantillons, appelés unités statistiques ou observations. Géométriquement, le processus de la mise en facteurs revient à placer des axes dans une hyperbole. Un axe principal, appelé première composante principale F1 traduit la majorité de l'information, toutefois un seul axe n'est en général pas suffisant pour reproduire toutes les informations. Une deuxième composante principale F2, perpendiculaire au premier axe est ainsi tracée. La représentation graphique a donc lieu dans un plan factoriel à deux dimensions, les variables étant représentées comme des vecteurs de norme égale à 1. Plus les variables sont corrélées, plus l'information est contenue dans un seul axe. En effet, si deux variables sont bien représentées dans le plan de projection, c'est-à-dire au voisinage de la périphérie du cercle, leur proximité signifie qu'elles sont bien corrélées. Par contre, si deux variables sont à l'opposé l'une de l'autre par rapport au centre de gravité, elles sont bien corrélées mais inversement proportionnelles. Dans le cas où les variables se disposent sur les bissectrices

mais toujours représentées à la périphérie du cercle, cela signifie que le phénomène qui structure les données est unidimensionnel.

L'analyse en composantes principales (ACP) a été effectuée à l'aide du logiciel STATISCA 5.0. Le tableau de données a été construit en introduisant les observations, c'est-à-dire les différents déchets étudiés dans les lignes du tableau et les paramètres mesurés, qui sont les variables de l'analyse dans les colonnes.

Plusieurs ACP ont été réalisées de façon à estimer au mieux les corrélations. Ainsi, une première ACP a été réalisée pour les différents déchets à partir des caractéristiques de la phase solide (VS, CO et N) et des paramètres mesurés sur les lixiviats issus des tests de lixiviation (DCO, COD, teneur en ions et ainsi que du potentiel méthanogène (BMP)). Les corrélations obtenues sont présentées figure III-14.

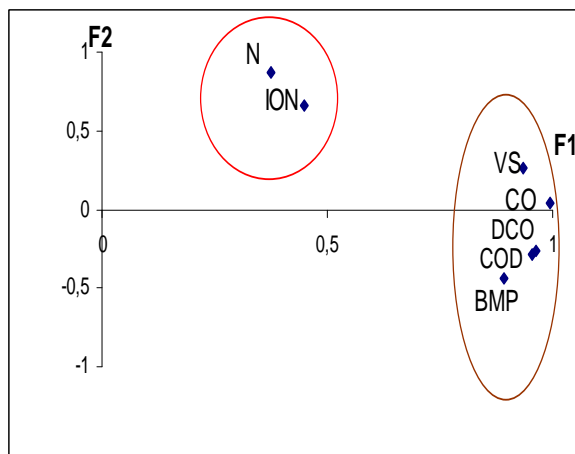


Figure III- 14 : Représentation graphique de l'ACP des déchets à partir de leurs caractéristiques évaluées dans le solide, le lixiviat et le biogaz

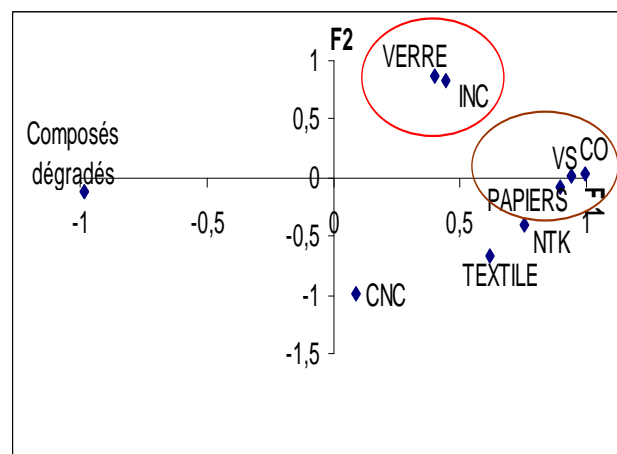


Figure III- 15 : Représentation graphique de l'ACP des déchets à partir de leur composition et de leurs caractéristiques du solide

Les paramètres se répartissent selon deux grands groupes :

- l'azote organique du déchet et la teneur en ions des lixiviats
- les solides volatils (VS), le Carbone Organique (CO) des déchets, la DCO, le COD des lixiviats et le potentiel méthanogène (BMP)

L'objectif est de chercher à corrélérer les paramètres du solide à ceux du lixiviat (ou du biogaz) donc chercher lesquels entre VS, CO sont les plus corrélables à COD ou à DCO, ou à BMP, si l'on ne considère que le deuxième groupe donc la composante principale F1.

Il s'avère que le paramètre du solide qui semble le plus corrélable est le CO et qu'il est principalement corrélé à la DCO et au COD. Cependant les différents paramètres ne sont pas très éloignés les uns des autres, mettant en évidence des comportements proches.

Le premier groupe est constituée du paramètre du solide : N ou NTK et de la teneur en ions, pour lesquels la proximité n'est pas immédiate, traduisant une faible corrélation. Ce groupe se trouve sur l'une des bissectrices du plan, il n'est ni corrélé à F1, ni à F2, signifiant que ces éléments subissent un phénomène unidimensionnel.

Une deuxième ACP est menée entre les caractéristiques de la phase solide et la composition par famille (papier, verre...) du déchet.

La représentation graphique a fourni les résultats suivants (figure III-15).

La catégorie de déchet qui semble le mieux se relier à la première composante principale F1 est le papier-carton. La corrélation est vérifiée entre le papier-carton et les solides volatils (VS), le carbone organique. Les composés dégradés ont une évolution inversement

proportionnelle à celle du papier-carton. L'azote et le textile apparaissent peu associés entre eux et peu reliés à l'axe F1. Ces composés sont en effet bien différents du papier-carton qui représente en majorité la matière organique biodégradable d'un déchet.

Les CNC (Combustibles Non Classés) apparaissent corrélés à la deuxième composante principale, ils semblent avoir une évolution différente des autres catégories de déchet et de la teneur en matière organique des déchets.

Les composés tels que les Incombustibles Non Classés et le verre se trouvent sur l'une des bissectrices du plan, ce qui suppose qu'ils subissent un phénomène unidimensionnel. Ces éléments par leur nature inerte apparaissent en effet très différents des composés liés à la matière organique des déchets.

Une troisième analyse en composantes principales a été réalisée à partir des données sur le déchet solide et sur sa granulométrie (figure III-16).

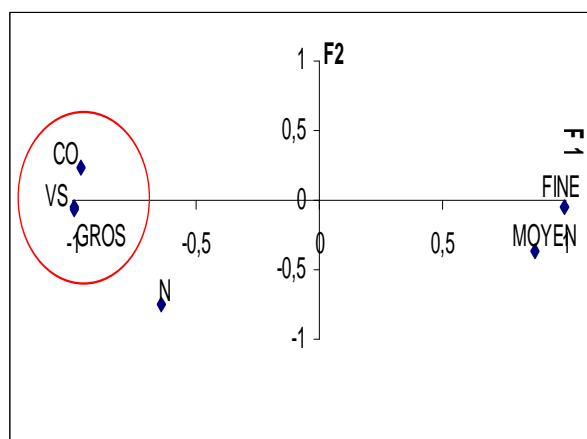


Figure III- 16 : Représentation graphique de l'ACP des déchets à partir de leur granulométrie et de leurs caractéristiques solides

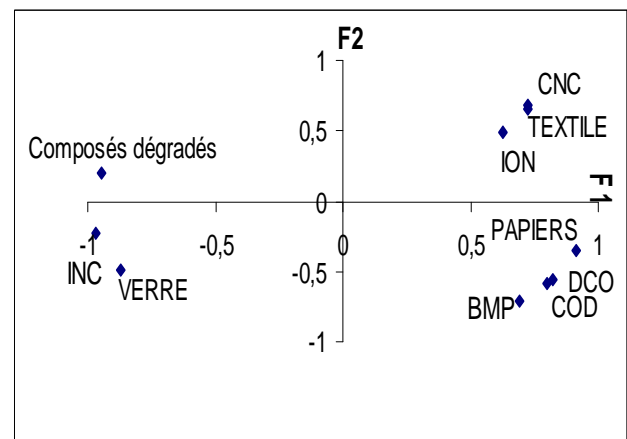


Figure III- 17 : Représentation graphique de l'ACP des déchets à partir de leur composition et de leurs caractéristiques des lixiviats et du biogaz

Deux grands groupes de paramètres se distinguent : les paramètres corrélés à l'axe F1 comme les Fines et les Moyens, puis ceux inversement proportionnels comme les Gros, les solides volatils (VS) et le carbone organique. Cette corrélation est cohérente mais met en évidence l'intérêt des grosses fractions sur la teneur en matière organique. Ces composés de grosse taille, souvent considérés comme des éléments inertes du déchet sont fortement corrélés aux solides volatils, ce qui souligne l'intérêt de leur prise en compte dans la détermination de l'état de dégradation d'un déchet.

L'azote apparaît complètement atypique par rapport aux autres paramètres, et semble mal intégré dans les corrélations.

Une dernière ACP a été enfin menée afin de mettre en évidence les associations entre les paramètres mesurés sur le lixiviat (et le biogaz) et la composition par famille de déchets (figure III-17).

Les corrélations obtenues pour l'ensemble des paramètres ne sont pas très élevées en comparaison à celles déjà mises en évidence dans les autres analyses effectuées. Les points sont plus éloignés des deux axes, toutefois quelques similitudes apparaissent entre certains paramètres : la DCO et le COD du lixiviat sont très proches et se regroupent avec des paramètres comme la teneur en papiers-cartons et le potentiel méthanogène. Inversement proportionnel à ce groupe, se trouve les composés dégradés.

Cette position est logique dans le sens où l'évolution de ce type de composés, qui indiquent un état de plus en plus dégradé, est inversée par rapport à la pollution organique présente dans le lixiviat.

Les CNC, le textile et la teneur en ion se rassemblent également mais dans une région différente de celle des paramètres liés à la matière organique.

Le verre et les Incombustibles Non classés sont placés également dans cette partie de l'axe, mais opposés au groupe formé par les ions, les CNC et le textile. En effet, ces éléments sont encore plus inertes que les CNC et les textiles. Aucune évolution de ces espèces n'est visible, même après 30 ans de dégradation.

L'interprétation des différentes représentations graphiques obtenues après l'analyse en composantes principales a permis d'indiquer 3 principaux groupes de paramètres liés aux caractéristiques d'un déchet. Le premier ensemble correspond aux paramètres liés à la matière organique, il est exprimé en majorité par la première composante principale : axe F1. Les paramètres qui se retrouvent corrélés à cet axe sont les suivants : VS, Carbone Organique, DCO, COD, BMP, papiers-cartons, gros et à l'opposé de l'axe se situent les fines, les moyens et les composés dégradés.

Les deux autres groupes (Verres, INC) et (CNC, Textiles, teneur en azote et teneur en ion) se situent sur deux bissectrices distinctes entre les axes F1 et F2, ce qui les classent comme des séries de paramètres peu significatives de l'évolution de la matière organique des déchets au cours du temps.

En complément de ces analyses en composantes principales, les matrices de corrélation entre chaque paramètre ont été effectuées simultanément par le logiciel STATISTICA 5.0 (annexe 13).

A partir des coefficients de corrélation obtenus, certains paramètres associés à la composition du déchet tels que les papiers-cartons et les composés dégradés sont représentatifs de l'évolution de la pollution organique mesurée à la fois dans le déchet (VS, CO), dans le lixiviat relargué (DCO, COD) et dans le biogaz (BMP). Les trois fractions granulométriques déterminées pour les déchets, peuvent être également utilisées comme des indicateurs de l'état de pollution car elles sont reliées significativement aux paramètres définis sur la matière organique contenue et relarguée. En effet, les composés de grosse granulométrie sont associés aux solides volatils, au carbone organique du déchet et à la teneur en papiers cartons mais inversement proportionnels aux fines et aux composés dégradés. Les paramètres mesurés dans le lixiviat (DCO, COD) et dans le biogaz (BMP), liés à la matière organique sont davantage représentés par l'évolution de la quantité des moyens retrouvés au sein des déchets. L'état de dégradation de cette fraction est intermédiaire par rapport à celle des gros et des fines, ce qui lui procure un potentiel de relargage important et facilement lessivable.

Les matrices de corrélations réalisées sur le groupe constitué des CNC, textiles, teneur en azote et teneur en ions indiquent une évolution identique des deux catégories de déchet : CNC et textiles. Le coefficient de corrélation estimé est élevé ($r^2 = 0,99$). Toutefois, cette quantité de CNC et de textile qui est identique au bout de 20 ans, ne l'est peut être plus après 30 ans. Une légère diminution a en effet été observée pour le déchet de 30 ans. L'analyse de déchets plus âgés aurait peut être indiqué des variations plus importantes entre ces deux classes de déchets, ce qui aurait davantage traduit l'évolution de la dégradation de ces espèces au cours du temps. Dans notre étude, du moins jusqu'à 30 ans, leur évolution est similaire, les caractérisant comme des éléments lentement dégradables.

La teneur en azote contenue dans un déchet se comporte au cours du temps comme les éléments peu dégradables, elle semble en effet associée principalement à la quantité de CNC présente mais aussi à la quantité de textiles. Cette relation avait déjà été mise en évidence au

paragraphe I. 2. 3. La pollution azotée apparaît longue à évacuer et peu caractéristique de l'état de dégradation d'un déchet.

La teneur en ions semble en fait peu corrélée avec les différents paramètres mesurés, les coefficients de corrélation sont peu significatifs, même avec les composés tels que les CNC et textiles ($r^2 = 0,6 - 0,7$). Le relargage en ions provient en effet de plusieurs types de composés, son évolution est ainsi plutôt fonction du lessivage que de l'état de dégradation du déchet. La meilleure corrélation obtenue avec ce type de paramètre est celle avec la quantité d'INC présents. Ce type d'espèces, sous forme de gravats, pierres semble être en effet la catégorie apte à relarguer le plus facilement des espèces ioniques.

Les Incombustibles Non Classés font partis du troisième groupe mis en évidence dans l'analyse en composantes principales, ils sont fortement reliés à la quantité de verre ($r^2 = 0,94$) et aux fines mais aussi inversement corrélés à la teneur en solides volatils et à la teneur en gros du déchet. Ces composés sont de petites tailles et restent présents en majorité dans les fractions fortement dégradées car inertes.

L'ensemble des corrélations obtenues met en évidence l'importance de certaines catégories de déchet sur l'état de dégradation estimé. Les papiers-cartons sont par exemple des composés essentiels dans la détermination du caractère polluant d'un déchet.

Ainsi, la teneur en papiers-cartons d'un déchet et les équations obtenues (tableau III-14) entre les différents paramètres mesurés ont été utilisées pour déterminer les valeurs d'un déchet dit stabilisé.

La quantité de papiers-cartons évaluée à 1 % pour le déchet de 30 ans a été alors prise comme valeur de référence pour estimer les autres caractéristiques d'un tel déchet.

Tableau III- 14 : Relations utilisées pour l'estimation des caractéristiques d'un déchet stabilisé

Caractéristiques du lixiviat et du biogaz	Caractéristiques du déchet
$COD (mgC/L) = 45 \exp (0,0774 * \% PC)$ $DCO (mgO_2/L) = 141,3 \exp (0,0942 * \% PC)$	$\% CO = 4,7 + 0,6 * \% PC$
	$\% PC = -6,6 + 1,5 * \% CO$ $\% PC = \% \text{Papiers-Cartons}$
	$\% VS = 18,4 + 1,1 * \% PC$
	$\% GROS = 5,3 + 0,7 * \% VS$
	$\% FINES = 52,4 - 0,4 * \% VS$
	$\% \text{Composés dégradés} = 99,7 - 1,3 * \% GROS$
	$\% INC = 4,6 - 0,04 * \% VS$
$BMP (m^3/tonne \text{ de déchet}) = 0,9 \exp (0,1096 * \% PC)$	$\% VERRE = -6,8 + 3 * \% INC$
	$\% \text{textile} = 9,5 - 0,7 * \% VERRE$
	$\% CNC = -7,4 + 2,3 * \% \text{textile}$
	$N \text{ ou NTK } (mgN/g \text{ déchet}) = -1,7 + 0,8 * \% CNC$

Ces formules ont été validées en comparant les résultats mesurés sur le déchet de 30 ans à ceux calculés à l'aide des relations du tableau III-14.

Les résultats obtenus par Kelly (2002) à propos des caractéristiques d'un déchet stabilisé se rapprochent de ceux évalués dans notre étude. En effet, il estime qu'un déchet est stabilisé lorsque la teneur en solides volatils est comprise entre 10 et 20 %, la teneur en cellulose entre 2 et 5 % et la valeur de potentiel méthanogène entre 10 et 20 m³ de CH₄/tonne de déchet.

La production de méthane mesurée pour les déchets étudiés est beaucoup plus faible, ce qui sous entend une variation importante du potentiel méthanogène pour des déchets de nature

différente. L'analyse d'un nombre plus important d'échantillons de déchets aurait peut être permis d'affiner les corrélations obtenues entre les différents paramètres.

D'après cette étude, un déchet stabilisé présenterait une majorité d'éléments fins et moyens qui sont constitués en grande partie d'éléments dégradés, non reconnaissables, puis de textiles, de CNC, d'INC et de verre. Les valeurs mesurées doivent indiquer les résultats suivants : Papiers-cartons = 0-1% ; VS = 18-19 % ; CO = 5-6 % ; fines = 44-45 % et composés dégradés = 75-76 %. Les caractéristiques du lixiviat et du biogaz produits par un tel déchet sont comprises entre 141 et 155 mgO₂/L, entre 45 et 49 mgC/L et entre 0,9 et 1 m³ de méthane/tonne de déchet.

I.6 Conclusion-Discussion

La détermination de l'état stabilisé d'un déchet devient de plus en plus évidente et nécessaire pour confirmer que les déchets présents à l'arrêt du suivi post-exploitation du site sont dans un état ultime de dégradation. Cette phase qui dure en général 30 ans ne symbolise pas toujours l'atteinte d'un tel état. De ce fait, de nombreux scientifiques (Barlaz, 2002 ; Stegmann et al., 2003 ; Cossu et al., 2003) tentent de trouver des paramètres simples, indicateurs de l'état stabilisé d'un déchet pour conclure sur les risques engendrés sur l'environnement par un tel déchet. Le suivi analytique du lixiviat et du biogaz produit ne retranscrit pas toujours l'état réel de dégradation du déchet. Le déchet de 8 ans et de 20 ans étudiés ont relargué des lixiviats dits stabilisés selon la classification de Millot (1986) mais pourtant les caractéristiques de la matrice solide de ces déchets ont indiqué des teneurs en matière organique encore importantes, ce qui met en évidence l'information limitée obtenue avec seulement l'analyse des lixiviats.

C'est donc pour cette raison que les paramètres ont été choisis à la fois pour définir les caractéristiques physiques et chimiques de la matrice solide du déchet et celles de son relargage dans le lixiviat et dans le biogaz.

L'analyse de ces paramètres pour des déchets d'âges différents a mis en évidence une évolution significative et corrélée de la teneur en solides volatils, en carbone organique, de la granulométrie, de la quantité d'éléments dégradés et du potentiel de relargage en composés organiques et minéraux avec l'état de dégradation du déchet. L'âge du déchet ne semble toutefois pas être un bon indicateur de l'état de dégradation du déchet. En effet, le déchet D₈ apparaît très dégradé et a des caractéristiques chimiques et physiques très proches de celui de 20 ans. Cette forte dégradation peut être expliquée par la présence d'une couverture à base de compost, qui favorise le développement de la phase méthanogène (Marquez-Benavides et Watson-craik, 2003).

Toutefois, la mesure des paramètres globaux (DCO, COD, ions) des lixiviats a mis en valeur notamment pour ces deux déchets, des différences de comportement (teneur et qualité des composés relargués différentes). Une fois encore, il apparaît dangereux de tirer des conclusions sur l'état de dégradation du déchet à partir de quelques paramètres. Par l'analyse du lixiviat, le déchet de 8 ans apparaît être dans un état de dégradation moins important que celui de 20 ans. L'estimation de l'indice SUVA (Absorbance UV/COD) a montré des valeurs beaucoup plus faibles pour le déchet de 8 ans, significatives de molécules moins aromatiques et moins hydrophobes que celles de 20 ans. La présence de macromolécules organiques dans un lixiviat est révélatrice d'un état poussé de dégradation, ces résultats justifient que la caractérisation des macromolécules organiques des lixiviats devient un critère important, voire primordial en tant qu'indicateur de stabilisation.

Les valeurs de potentiel de relargage obtenues pour les déchets doivent être néanmoins interprétées en tenant compte du type de solution mise en contact avec les déchets. En effet, l'utilisation d'une solution chargée comme du lixiviat (lixiviat de Crézin dans cette étude),

peut modifier le relargage. Ainsi, dans certains cas, lorsque les composés aptes à être relargués par le déchet et présents dans le lixiviat sont identiques en terme de caractéristiques, le relargage de polluants est limité, d'où l'obtention d'un état d'équilibre plus rapide. Toutefois cet état est davantage lié à des phénomènes d'équilibre entre le déchet et la solution d'élution qu'à l'état de dégradation du déchet en lui même. Le passage de l'eau sur un déchet ayant subi une lixiviation dans un lixiviat génère à nouveau un relargage de la part de ce déchet, qui était considéré comme stable dans le lixiviat.

De plus, l'utilisation d'outils statistiques a permis de mettre en évidence les paramètres indispensables pour déterminer l'état stabilisé d'un déchet. Certains paramètres sont de ce fait apparus comme peu représentatifs de l'état de dégradation d'un déchet (%Textile, %CNC, teneur en azote, %INC et % verre).

Le déchet de 30 ans étudié est le seul qui vérifie les critères définis pour un déchet dit stabilisé.

Toutefois, les valeurs de certains paramètres ou certaines corrélations auraient pu être améliorées si un nombre plus important de déchets avait été analysé.

Les teneurs en métaux lourds, souvent présentées comme la principale pollution à surveiller dans les lixiviats, n'ont pas été évaluées pour un déchet dit stabilisé, l'analyse de la pollution métallique n'a en fait été réalisée que pour les déchets de 8 ans et de 20 ans. L'impact du lixiviat sur le relargage des métaux lourds a notamment été étudié et fait l'objet de la partie II.

II Etude de la pollution métallique d'un déchet de 8 ans et de 20 ans

La pollution métallique des déchets enfouis est un problème à long terme, qui suscite beaucoup d'inquiétudes concernant notamment son relargage. Les teneurs en métaux mesurées dans les lixiviats sont cependant assez faibles et la majorité des métaux lourds principalement cuivre, nickel, plomb, zinc et cadmium reste en fait piégée au sein du massif de déchets. Le relargage de ces espèces métalliques est donc estimé dans cette étude dans différents scénarii, en particulier lors de la percolation d'un lixiviat sur les déchets. Afin d'évaluer l'impact de la recirculation du lixiviat sur la remobilisation des métaux, le fractionnement permettra de plus de définir les formes prédominantes et les formes les plus stables.

II.1 Métaux lourds et déchets

II.1.1 Estimations des teneurs en métaux lourds présents dans les déchets

La quantité de métaux lourds présente dans la matrice solide a été mesurée sur les déchets D₈ et D₂₀.

Les teneurs n'ont pas été évaluées sur l'ensemble de la masse du déchet, mais uniquement sur la fraction des composés dégradés. Ce type de composés, de petite granulométrie est en effet fortement présent dans des déchets très dégradés et contient des teneurs importantes en métaux lourds (Prudent et al, 1996 et Flyhammar, 1997), facilement remobilisables. A l'inverse, les quantités de métaux lourds présents dans les autres catégories de déchet comme les papiers-cartons, les Combustibles Non Classés sont sous des formes stables, peu lessivables et représentent de plus une part minime des métaux par rapport à la masse totale d'un déchet dégradé. Le pourcentage en masse de la famille de déchets correspondant aux métaux est de 6 % pour le déchet de 8 ans et de 3 % pour celui de 20 ans. L'étude qui a porté sur les composés dégradés n'a pas tenu compte de cette famille puisqu'elle est présente

uniquement dans la fraction des moyens et des gros. Cependant, ces métaux, sous ces formes grossières apparaissent comme peu disponibles et lessivables. La remobilisation par l'eau ou le lixiviat va ainsi concerner principalement la fraction la plus fine.

L'estimation de la pollution métallique s'est orientée vers la mesure des métaux lourds : Cu, Ni, Cd, Pb et Zn qui présentent un fort caractère polluant vis-à-vis de l'environnement.

Tableau III- 15 : Teneurs moyennes en métaux lourds présentes dans les déchets ménagers D_8 et D_{20}

Métaux	Précision (%)	Teneur moyenne en métaux (mg/kg de composés dégradés secs)	
		Déchet de 8 ans	Déchet de 20 ans
		Cu	± 10
Ni	± 5	372	145
Cd	± 20	9	17
Pb	± 5	374	375
Zn	± 10	2165	220

Les valeurs en métaux obtenues pour les deux déchets correspondent dans l'ensemble à la gamme de valeurs estimée dans la bibliographie (tableau I-15) et sont même très proches. Ces teneurs, pourtant estimées sur la fraction des composés dégradés, semblent en effet bien refléter les quantités de métaux lourds présents dans un déchet ménager. Toutefois, certaines valeurs d'espèces métalliques, comme le cuivre, le zinc et le nickel semblent plus importantes que celles trouvées globalement dans la littérature pour des déchets classiques d'ordures ménagères (Prudent et al., 1996 et ADEME, 1999-a). Les déchets étudiés sont des déchets de site, qui présentent une quantité non négligeable de déchets industriels, ce qui peut expliquer ces teneurs en métaux lourds plus importantes. Rouyer (1990) et Martensson et al. (1999) ont en effet mesuré des valeurs de cet ordre pour des déchets extraits de site. Les teneurs plus élevées en nickel et en zinc peuvent ainsi être associées à des déchets spéciaux comme les piles, à des pigments de peinture, à des stabilisants des caoutchouc par exemple. Le cuivre, lui, peut provenir des encres d'imprimeries, des peintures (Del Fava, 1992).

En général, le déchet D_8 présente des teneurs en métaux plus élevées que le déchet D_{20} . L'étude du potentiel de relargage du déchet de 8 ans (tests de lixiviation) avait indiqué en effet d'importantes teneurs en ions, caractérisant la présence de déchets industriels. Ces valeurs en métaux lourds valident ainsi la différence de composition de ce déchet de 8 ans par rapport aux autres déchets ménagers. Toutefois, cette évolution apparaît cohérente puisque le lessivage de ces espèces s'est réalisé sur une durée 2,5 fois plus importante pour le déchet de 20 ans que pour celui de 8 ans. Mais, si l'on considère les données de la littérature, les quantités de métaux lourds lessivés au cours du temps sont si faibles que le bilan massique ne permet pas d'expliquer la différence entre les teneurs obtenues sur le déchet de 8 ans et sur celui de 20 ans. Les différences observées sont essentiellement dues à la composition initiale de ces deux déchets. Une analyse de la distribution de ces métaux dans la phase solide s'avère nécessaire pour tenter d'estimer la stabilité des espèces.

II.1.2 Distribution métallique au sein des déchets

Les extractions séquentielles permettent de préciser à quelles phases du résidu (ici du déchet solide) les métaux lourds sont associés. Les phases dépendent des conditions d'extraction définies. Le protocole utilisé pour fractionner les principaux métaux lourds dans les déchets de 8 ans et de 20 ans est celui de Tessier et al. (1979), (annexe 6). Les résultats obtenus pour chaque déchet sont représentés figure III-18 et III-19 :

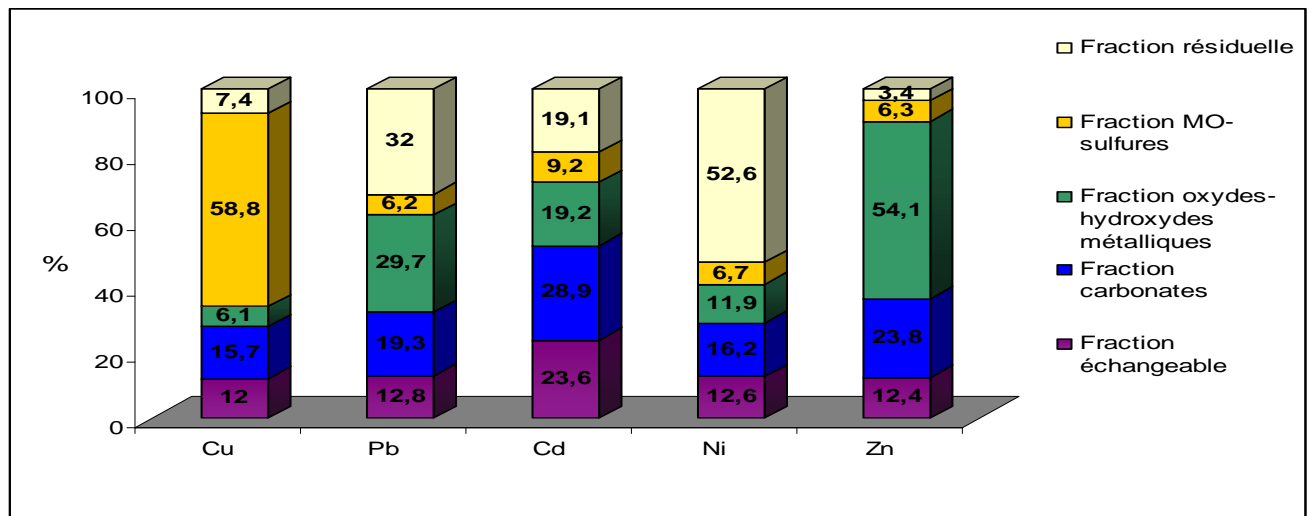


Figure III- 18 : Formes des métaux lourds contenus dans le déchet de 8 ans

Lors des extractions successives, la perte a été estimée à 5 % ± 3 %. Elle est plus importante pour les espèces métalliques telles que le cadmium et le cuivre. Toutefois, cette perte de matière est raisonnable si l'on considère le nombre élevé d'étapes pour un tel protocole.

Le fractionnement a ainsi permis de mettre en évidence les principales formes de chaque élément métallique contenu dans le déchet D₈. Certains métaux ont des formes bien spécifiques et majoritaires, c'est le cas du cuivre qui se présente en grande partie lié à la fraction matière organique-sulfures (59 %) dans le déchet. Cet élément est connu pour sa forte affinité avec les composés organiques, dont notamment les macromolécules organiques : acides humiques et fulviques (Lagier, 2000) qui sont présentes dans des déchets en cours de stabilisation. 12 à 15 % du cuivre est toutefois associé aux fractions échangeables et carbonates. Il est possible de supposer qu'il est principalement lié dans la deuxième fraction à la calcite (CaCO₃) et à l'anhydrite (CaSO₄), la présence de ces espèces a déjà été montrée dans certaines études appliquées à des résidus d'ordures ménagères (Guérin, 2000). Peu de cuivre est toutefois lié aux oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse en accord avec les résultats de Rinke (1999).

Le zinc est majoritairement sous forme d'oxydes et d'hydroxydes de Fer et de Manganèse, son adsorption sur l'hydroxyde de fer III à pH 6-7 est en effet envisageable si l'on se reporte aux données théoriques (Sigg et al., 2000). Guérin (2000) a également mis en évidence dans cette fraction des oxydes de calcium, de magnésium associés à des silico-aluminates. Contrairement aux autres métaux, peu de zinc se retrouve lié à la fraction résiduelle. L'ensemble du zinc semble se présenter sous forme de sels : échangeables ou liés à des carbonates.

La forme principale du nickel est celle représentée par des éléments réfractaires, comme des silico-aluminates, ou des composés de nature amorphe comme le verre ou les combustibles non classés. Le métal à l'état brut peut également correspondre à cette phase.

Le plomb, de comportement similaire au nickel se trouve davantage réparti dans les différentes fractions obtenues. Il est contenu dans la fraction résiduelle du déchet, dans les composés verre et combustibles non classés par exemple (ADEME, 1999-a).

Une certaine quantité est également contenue dans la fraction associée aux oxydes et hydroxydes de fer ; la littérature (Sigg et al., 2000) met en avant une adsorption possible du plomb sur un oxyde de fer, l'hématite Fe₂O₃, à des valeurs de pH proches de 7.

Le cadmium présent en faible quantité dans le déchet, est partagé dans différentes fractions, essentiellement celles facilement extraites, comme la phase échangeable et celle liée aux

carbonates et aux oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse (principalement à l'hydroxyde de fer (III)). Certains auteurs (Guérin (2000) ; Flyhammar (1997) et Prudent et al. (1996)) ont mis en évidence une association importante de ce métal pour les chlorures, la calcite, l'anhydrite. Il semble être rapidement solubilisable pour des pH de l'ordre de 5. Cette espèce métallique est l'une des seules à s'associer à des chlorures alcalins, ce type de composés est notamment présent dans des REFIOM (Guérin, 2000).

En conclusion, les métaux lourds présents dans le déchet de 8 ans se regroupent dans trois fractions majeures : les oxydes et hydroxydes de Fer (Cd et Zn), les composés résiduels ou amorphes (Ni, Pb) et les composés organiques et sulfurés (Cu). Le reste des métaux lourds se trouve associé aux carbonates principalement et à la fraction échangeable. Cette dernière fraction semble plus spécifique de l'extraction des cations majeurs (Na^+ , K^+ , Mg^{2+}) que de celle des métaux lourds. Les formes du nickel mises en évidence dans le déchet de 8 ans sont peu cohérentes par rapport aux données de la littérature qui l'associent souvent avec la fraction matière organique-sulfures. La composition du déchet D_8 apparaît légèrement atypique, notamment en ce qui concerne la teneur et la forme du nickel. Toutefois, cette association à la fraction résiduelle pour certaines espèces métalliques (Pb, Ni) a déjà été montrée lors d'extractions de métaux lourds dans des mâchefers (Guérin, 2000). Il est possible de supposer que ce métal est peut être apporté sous une forme amorphe par des déchets industriels.

La présence de ces phases minérales (calcite, anhydrite, silico-aluminates) ne sont que des hypothèses qu'il aurait été judicieux de vérifier par analyse en Diffraction Rayon X du déchet brut et après chaque extraction. Ce type de technique permet de mettre en évidence les phases minérales présentes dans un déchet et dissoutes après chaque extraction du protocole de Tessier.

Les formes de ces métaux présents dans un déchet plus âgé comme le déchet de 20 ans ont été ensuite examinées (figure III-19).

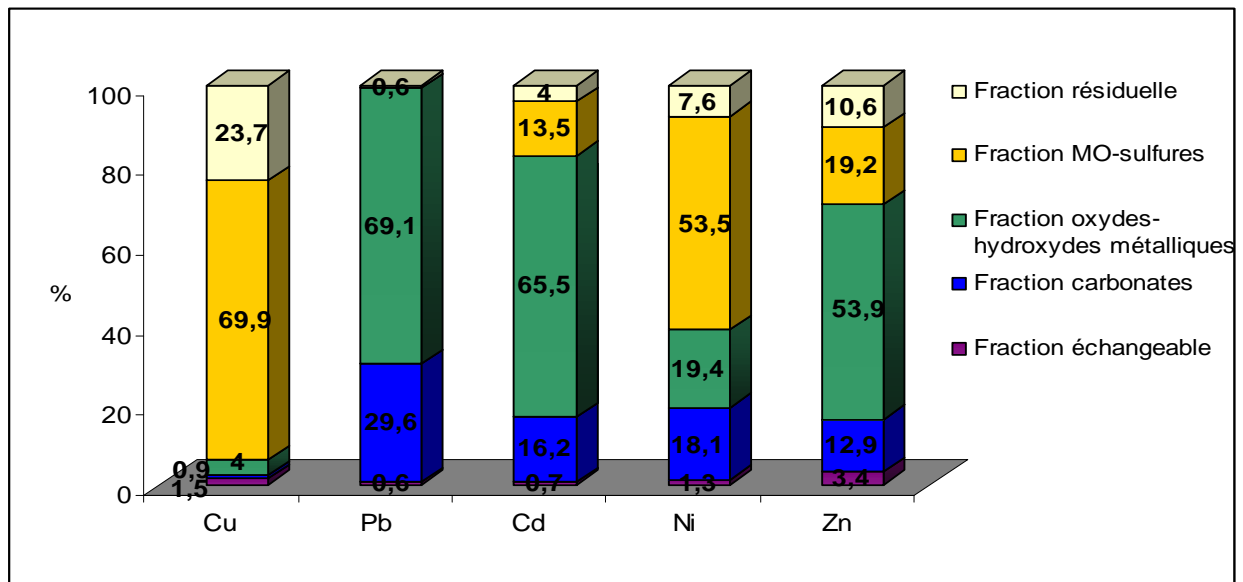


Figure III- 19 : Formes des métaux lourds dans le déchet de 20 ans

L'ensemble des métaux dans ce déchet semble spécifiquement lié à une seule fraction. En effet, le cuivre se retrouve en majorité dans la phase matière organique-sulfures tout comme le nickel. Le plomb, le cadmium et le zinc sont quant à eux associés en grande partie aux oxydes et hydroxydes de Fer et de Manganèse. Les résultats obtenus pour ce déchet indiquent que les métaux lourds sont fortement reliés à la matrice solide du déchet, peu semblent échangeables, ce qui met en évidence les caractéristiques beaucoup plus stables d'un déchet de 20 ans que

celles d'un déchet de 8 ans, du moins en terme de pollution métallique. Certains métaux comme le plomb, le cadmium et le zinc semblent avoir des comportements similaires, à savoir une forte affinité pour les oxydes et hydroxydes de Fer et les carbonates. Ces associations métal-oxydes et hydroxydes confirment la théorie, qui indique une adsorption possible de ces espèces à des pH que l'on retrouve dans les déchets.

De plus, les complexes cuivre-matière organique-sulfures et nickel-matière organique-sulfures sont connus pour être très stables et fortement représentés dans des composés riches en matière organique. Les répartitions obtenues pour les deux métaux apparaissent donc cohérentes et vérifiables par la bibliographie. Rinke (1999) a étudié des déchets stabilisés provenant de décharges d'ordures ménagères et a réalisé une extraction chimique séquentielle pour estimer les principales formes des métaux lourds dans la matrice du déchet, la répartition obtenue pour les métaux (Cu, Zn, Pb et Cd) est très proche de celle estimée pour le déchet de 20 ans. Une prédominance des formes matière organique-cuivre et oxydes, hydroxydes de Fer- Plomb a été mise en évidence alors que les espèces zinc et cadmium ont des formes plus intermédiaires, mais principalement reliées aux oxydes et hydroxydes de Fer et aux carbonates.

En conclusion, la composition initiale du déchet de 20 ans semble bien différente de celle de 8 ans, en particulier si on se réfère à la quantité plus faible de métaux présente dans la fraction appelée résiduelle ou amorphe. Les formes métalliques plus stables sont prédominantes dans le déchet plus vieux. Le risque de remobilisation des espèces métalliques dans un tel déchet semble donc plus limitée.

Le protocole d'extraction du BCR (Bureau Communautaire de Référence) (annexe 6) a été utilisé sur le déchet de 8 ans uniquement pour confirmer les principales formes de métaux présentes dans le déchet obtenues par le protocole de Tessier et al. (1979).

L'extraction séquentielle a fourni les résultats suivants (figure III-20) :

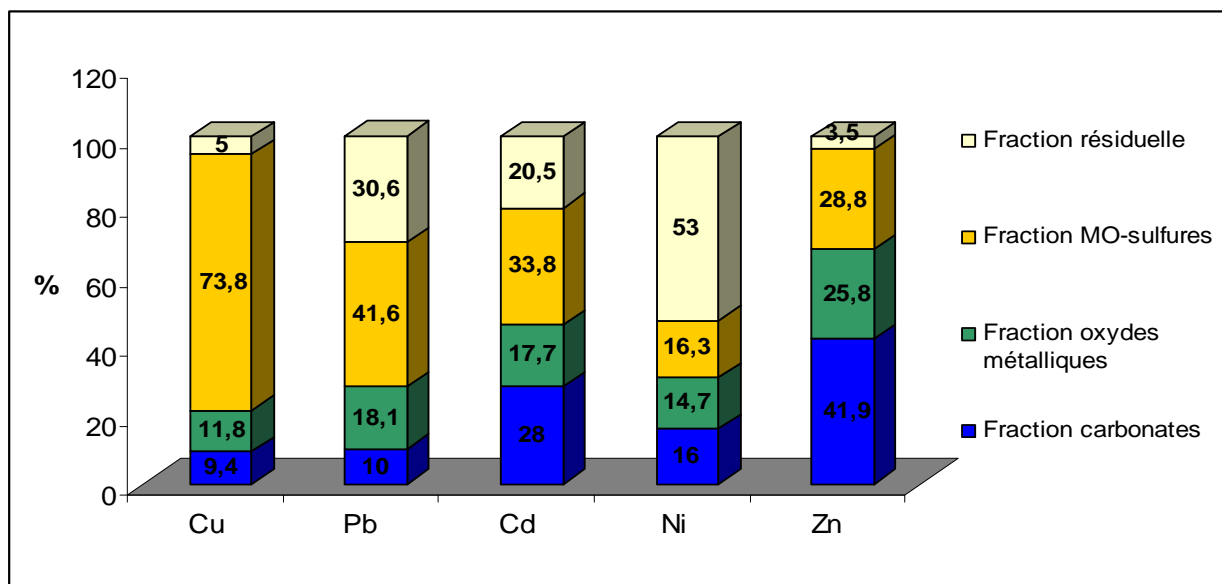


Figure III- 20 : Formes de métaux lourds du déchet de 8 ans extraites par le protocole du BCR

La répartition des métaux obtenue avec le protocole de BCR semble déplacer les quantités des métaux en faveur des formes liées à la matière organique et aux sulfures. Les conditions des étapes successives d'extraction sont en effet beaucoup plus agressives que celles de Tessier et al. (1979), (pH faible, concentrations en réactifs élevées). Les temps de contact réactif-déchet sont également plus longs, ce qui permet d'optimiser les réactions de chaque étape. Ainsi, ce type de test est plus précis pour estimer certaines formes, comme notamment celle liée aux

carbonates. Le pH plus acide et le temps de réaction plus long, a permis en effet de dissoudre davantage les carbonates. Lors de l'extraction par le protocole de Tessier et al. (1979), cette fraction est souvent minimisée en raison du temps de réaction trop court, ces formes non extraites se retrouvent ainsi dans la fraction liée aux oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse, qui devient vite surestimée.

Le zinc présente une part liée aux carbonates plus importante que lors de l'extraction par Tessier. La forme associée aux oxydes et hydroxydes se trouve ainsi diminuée. Il est possible de considérer qu'une partie de la fraction 3 pour le zinc présentée figure III-18 est associée en fait à des carbonates. Le zinc serait donc essentiellement sous une forme échangeable et liée aux carbonates plus que sous une forme hydroxyde de fer.

Toutefois, même si ce protocole du BCR apparaît plus proche de la réalité dans certains cas, il semble complètement modifier la répartition de certains métaux lourds comme le plomb et le cadmium. Ces espèces qui sont assez dispersées dans les différentes fractions obtenues avec Tessier, se regroupent majoritairement, surtout pour le plomb, liées à la matière organique et aux sulfures lors de l'extraction par BCR. La fraction échangeable, supplémentaire dans le protocole de Tessier semble avoir migrée totalement vers la fraction matière organique-sulfures alors qu'elle aurait dû se retrouver dans la fraction carbonate. Plusieurs hypothèses peuvent être énoncées pour justifier le phénomène obtenu :

- soit une partie des métaux libérés à pH acide est complexée par la matière organique et ainsi augmente la quantité de métaux présents dans cette phase,
- soit les métaux reliés à des composés organiques précipitent pour des pH initiaux trop bas, puis se retrouvent piégés et libérables uniquement lors de la phase MO-sulfures,
- soit les métaux libérés lors de cette première phase, se réadsorbent sur les oxydes et hydroxydes de fer pour être relibérés et complexés à la matière organique lors de l'extraction de la phase suivante. Les métaux migrent successivement vers la fraction MO-sulfures du BCR.

Les formes des métaux plomb, cadmium et zinc associées à cette fraction par le protocole du BCR semblent ainsi surestimées.

La répartition des métaux cuivre et nickel a été faiblement modifiée entre le protocole de Tessier et du BCR, en raison de l'association prédominante du cuivre pour la fraction matière organique-sulfures et de celle du nickel pour la fraction résiduelle.

Les grandes différences observées lorsque l'on passe d'une extraction par Tessier à une extraction par BCR se situent essentiellement entre les phases échangeables, carbonates et matière organique-sulfures. Les surestimations obtenues par le protocole du BCR seront peut être moins importantes si l'on exerce l'extraction sur un déchet qui présente peu de métaux sous forme échangeables. Il aurait été intéressant de faire l'extraction des métaux par BCR sur le déchet de 20 ans pour confirmer cette hypothèse. Certaines études (Sutherland et Tack, 2002) ont montré que le protocole du BCR était plus adapté pour fractionner des métaux en faible quantité dans l'échantillon.

II.2 Relargage des métaux lourds après lixiviation des déchets de 8 ans et de 20 ans

II.2.1 Lixiviation dans l'eau distillée

Une masse de 100 g de déchets séchés et broyés est mise en contact avec un volume d'eau distillée (L/S = 8), jusqu'à atteindre l'équilibre de relargage ($t_{\text{contact}} = 48$ heures).

Les métaux lourds (Cu, Ni, Zn, Cd et Pb) sont ensuite dosés après filtration et minéralisation des lixiviats. Les valeurs obtenues sont les suivantes (tableau III-16) :

Tableau III- 16: Concentrations en métaux lourds relargués dans l'eau distillée

[métaux]	Cu µg/L	Ni µg/L	Zn µg/L	Pb µg/L	Cd µg/L
Déchet D ₈	139 ± 5	105 ± 6	118 ± 1	4 ± 4	0,6 ± 1
Déchet D ₂₀	49 ± 5	191 ± 6	536 ± 1	10 ± 4	4 ± 1

Les teneurs en métaux lourds relargués par le déchet de 8 ans et de 20 ans sont faibles, peu de plomb et de cadmium se retrouvent dans les lixiviats. Ces valeurs sont en accord avec celles de la littérature. Quelques concentrations typiques de lixiviats de décharge sont données par Jensen et Christensen (1999) et Ludvigsen et al., (1998) : Cd = 2 à 20 µg/L, Ni = 100 à 400 µg/L, Zn = 500 à 2000 µg/L, Cu = 20 à 100 µg/L et Pb = 50 à 200 µg/L. Les concentrations en métaux lourds évaluées pour le lixiviat de 8 ans sont assez faibles dans l'ensemble par rapport aux valeurs de la bibliographie et à celles du lixiviat de 20 ans. Seule, la teneur en cuivre est importante. Le déchet de 8 ans relargue peu de métaux, malgré un potentiel en pollution métallique important. Afin d'estimer la quantité de métaux lessivés par rapport à la quantité totale mesurée dans le déchet, les tests de lixiviation sont réalisés avec renouvellement de l'eau jusqu'à atteindre le lessivage complet des métaux lourds présents dans le déchet.

Les quantités de métaux lourds exprimées par gramme de déchet sont répertoriées dans le tableau III-17 :

Tableau III- 17 : Quantités de métaux lourds relargués dans l'eau distillée

[métaux]	Cu µg/g de déchet sec	Ni µg/g de déchet sec	Zn µg/g de déchet sec	Pb µg/g de déchet sec	Cd µg/g de déchet sec
D ₈	2,56	1,43	1,89	0,07	0,001
D ₂₀	0,39	1,53	4,3	0,08	0,03

Les pourcentages de chaque métal lixivié (quantité totale de métal mesuré dans le lixiviat par rapport à la quantité totale de métal dans le déchet) sont présentés figure III-21 :

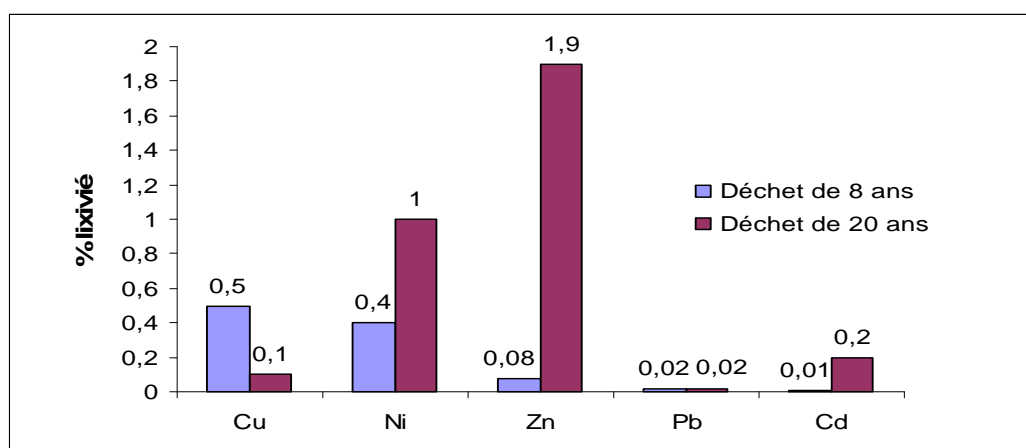


Figure III- 21 : Pourcentages de métaux lourds lixiviés par les déchets de 8 ans et 20 ans dans l'eau distillée

Ces pourcentages confirment un lessivage moins important en métaux lourds pour le déchet de 8 ans. Les teneurs en métaux lourds ont été mesurées uniquement sur les lixiviat filtrés sur 0,45 µm, il est ainsi possible que certains métaux associés à des colloïdes de dimensions supérieures à 0,45 µm n'aient pas été dosés et de ce fait, les teneurs en métaux sous estimées génèrent des pourcentages en métaux lixiviés plus faibles. Toutefois, Jensen et Christensen, (1999) ont mis en évidence pour 4 lixiviat différents une fraction dissoute (<0,001 µm) largement majoritaire. De plus, la plupart des colloïdes associés aux métaux sont de petite

taille, inférieure à 0,4 μm , ce qui permet de les doser même après filtration sur 0,45 μm . Les métaux lourds sont rarement sous leur forme libre dans le lixiviat, ils sont en effet liés soit à des composés organiques, soit à des composés inorganiques (comme les carbonates) ou soit à des colloïdes de taille : 0,4-0,001 μm (Jensen et Christensen, 1999). Le relargage des métaux lourds dépend ainsi de la solubilité des composés présents.

L'ordre de relargage des métaux pour le déchet de 8 ans par ordre décroissant est le suivant : $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Pb} = \text{Cd}$. En associant cet ordre de relargage à la solubilité des composés métalliques présents dans un lixiviat, comme les carbonates, il est possible de supposer que ce lessivage suit l'ordre de solubilité des espèces à pH 7,5 : NiCO_3 , CuCO_3 , ZnCO_3 , CdCO_3 et PbCO_3 pour des pKs respectifs : $10^{-6,84}$, $10^{-9,86}$, $10^{-10,68}$, 10^{-12} , $10^{-13,14}$ (Christensen al, 2001). L'ordre de solubilité des carbonates n'est pas totalement respecté par les métaux lixiviés par le déchet de 8 ans. Le cuivre et le nickel n'apparaissent pas liés uniquement à ce type de composé, les affinités de ces métaux pour les composés organiques sont en effet réputées surtout pour le cuivre. Les formes de ces métaux mises en valeur dans les protocoles d'extraction se trouvent en effet fortement liées à la matière organique du déchet. Il est ainsi possible de supposer que les espèces métalliques cuivre et nickel sont relargués dans le lixiviat en association avec la matière organique alors que les espèces plomb, zinc et cadmium sont plus liés à des colloïdes ou à des carbonates. La quantité de métaux lixiviés par rapport à la pollution métallique est toutefois très faible, mais vérifient les données de la bibliographie (Lagier, 2000). Les métaux lourds présents dans le déchet de 8 ans, semblent ainsi fortement piégés dans le déchet.

L'ordre de relargage des métaux lourds pour le déchet de 20 ans est inversé par rapport à celui de 8 ans : $\text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Pb}$. Dans ce déchet, la forme oxyde et hydroxyde prédomine pour les métaux Pb, Cd et Zn, mais il n'y a aucune relation entre quantité relarguée et prédominance des formes oxydes-hydroxydes. Cet ordre ne correspond pas pour autant à l'ordre de solubilité des carbonates, qui doivent être toujours présents et sans doute associés aux différents métaux. Le fractionnement des métaux du déchet de 20 ans lors de l'extraction par le protocole de Tessier a montré une part importante de ces espèces liés à la fraction matière organique-sulfures. Ainsi, si le relargage ne vérifie pas la présence de composés organiques-métaux dans le lixiviat, il est possible que ce soit les sulfures qui cette fois vont régir le relargage. L'ordre de solubilité des composés métaux-sulfures à pH 7 sont les suivants : $\text{NiS} > \text{ZnS} > \text{CdS} > \text{PbS} > \text{CuS}$ de pKs respectifs $10^{-20,7}$, $10^{-22,5}$, $10^{-27,07}$, $10^{-27,5}$, $10^{-36,1}$; le zinc et le nickel sont justement les espèces les plus lessivées. 6 % de ces métaux sont associés à la forme MO-sulfures dans le déchet de 8 ans alors qu'ils le sont entre 20 et 50 % dans le déchet de 20 ans. On peut supposer que dans le déchet de 8 ans, la fraction MO-sulfures correspond davantage à des complexes MO-métal alors que dans le déchet de 20 ans c'est plutôt la forme métal-sulfures qui prédomine. Les espèces liées à la matière organique dans le déchet de 20 ans (cuivre notamment) semblent toutefois beaucoup moins solubles que dans le déchet de 8 ans. Lors des tests de lixiviation du déchet de 20 ans, la mesure de l'indice SUVA avait indiqué la présence de macromolécules organiques aromatiques, pouvant être assimilées à des acides de type humique et fulvique. La forte complexation des ces molécules organiques vis-à-vis des métaux lourds, principalement pour le cuivre, peut expliquer le faible relargage des espèces réputées pour s'associer à la matière organique. Les quantités de métaux lixiviés restent cependant faibles, vu la quantité contenue. Le nickel et le zinc semblent souvent être les espèces les plus solubles, donc les plus lixiviées au cours de la dégradation d'un déchet ménager (Legret, 1991). Le relargage des métaux est néanmoins contrôlé par de nombreux facteurs au cours de la dégradation comme les variations de pH, de potentiel rédox, les phénomènes d'adsorption, de précipitation et de complexation.

II.2.2 Lixiviation dans le lixiviat de Crézin

Les concentrations en métaux lourds obtenues dans une telle solution sont fournies tableau III-18, celles apportées par le lixiviat de Crézin ont été soustraites à la concentration mesurée dans le lixiviat final.

Tableau III- 18 : Concentrations en métaux lourds relargués dans le lixiviat de Crézin

Métaux	Cu µg/L	Ni µg/L	Zn µg/L	Pb µg/L	Cd µg/L
Déchets de 8 ans	318 ± 10	171 ± 6	140 ± 1	6 ± 4	0,9 ± 1
Déchets de 20 ans	3 ± 5	114 ± 6	568 ± 1	7 ± 4	16 ± 1

Les concentrations en métaux lourds sont plus élevées pour le déchet de 8 ans dans le lixiviat de Crézin que dans l'eau, en particulier pour le cuivre et le nickel. A l'inverse, celles mesurées en cuivre et en nickel pour le déchet de 20 ans sont plus faibles que dans l'eau. Cette différence de relargage entre les deux milieux peut s'expliquer par la présence des macromolécules organiques de type humique et fulvique dans le lixiviat de Crézin (Lagier, 2000). La forte affinité de ces composés organiques pour le cuivre et le nickel a été mise en évidence dans de nombreuses études, ce qui permet de justifier l'augmentation du relargage en cuivre et en nickel dans le lixiviat de 8 ans, qui présente apparemment une fraction organique beaucoup moins humifiée que celle de 20 ans (cf I.6, partie Résultats-Discussion). En complément, les essais de lixiviation avec renouvellement du lixiviat ont permis d'estimer les quantités de métaux lourds relargués par gramme de chaque déchet (tableau III-19)

Tableau III- 19 : Quantités de métaux lourds relargués dans le lixiviat de Crézin

	Cu µg/g de déchet sec	Ni µg/g de déchet sec	Zn µg/g de déchet sec	Pb µg/g de déchet sec	Cd µg/g de déchet sec
Déchets de 8 ans	17,0	5,1	4,5	0,1	0,01
Déchets de 20 ans	0,02	0,9	4,5	0,06	0,13

Les pourcentages de chaque métal lixivié sont présentés figure III-22 :

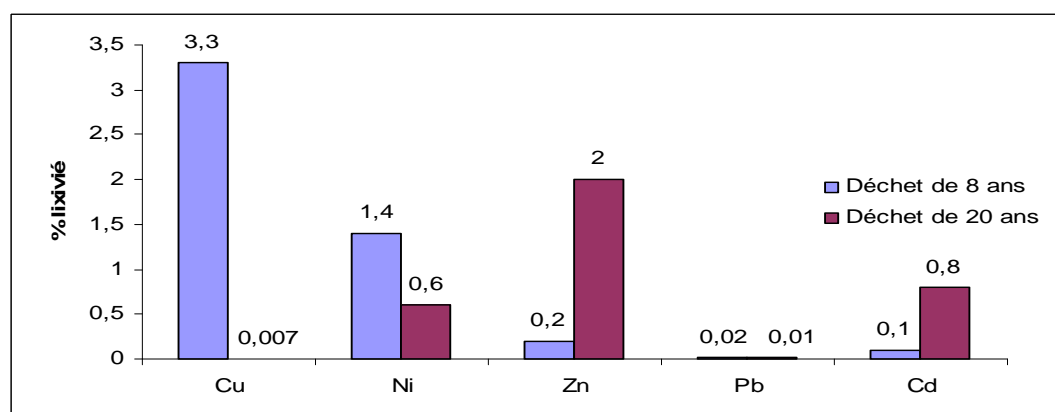


Figure III- 22 : Pourcentages de métaux lourds lixiviés par les déchets D_{20} et D_8 dans le lixiviat de Crézin

Les quantités totales lixiviées par le déchet de 8 ans dans le lixiviat de Crézin ont fortement augmenté, environ 7 fois plus de cuivre sont libérés et trois fois plus de nickel. Le lixiviat de Crézin a permis d'augmenter la solubilité de ces métaux, que l'on peut supposer associés dans le déchet de 8 ans à des composés organiques moins humifiés et donc dans un état moins stabilisé que les composés organiques présents dans le lixiviat de Crézin. Toutefois, même si le relargage est plus important, ces espèces se trouvent maintenant liées de façon plus forte à la matière organique du lixiviat que lorsqu'elles étaient stockées au cœur du déchet. L'ordre

du relargage en métaux n'est pas modifié par rapport aux essais dans l'eau distillée. L'ordre dans le lixiviat est Cu>Ni>Zn>Cd>Pb.

L'ordre de solubilité dans le lixiviat pour les métaux contenus dans le déchet de 20 ans est Zn>Cd>Ni>Pb>Cu, ce qui correspond à ce qui avait été observé dans l'eau distillée Zn>Ni>Cd>Cu>Pb.

Le relargage du cuivre contenu dans le déchet de 20 ans devient quasiment négligeable dans le lixiviat de Crézin, celui du nickel est fortement affaibli alors que celui des autres métaux reste inchangé.

Il a précédemment été démontré que la matière organique contenue dans le lixiviat de Crézin avait des caractéristiques proches de celles du lixiviat généré par le déchet de 20 ans. Les formes dont la spéciation et la mobilité sont conditionnées par la matière organique (cas du cuivre et du nickel) ne vont pas subir de transfert de phases tel qu'observé entre les complexes MO-métaux du déchet de 8 ans et le lixiviat de Crézin. Pour les autres métaux dont le fractionnement est faiblement dépendant de la matière organique, les quantités lessivées restent identiques dans les deux milieux (lixiviat ou eau distillée).

La recirculation d'un lixiviat sur un massif de déchets n'aura aucun impact sur la ressolubilisation des métaux si ceux-ci ne se trouvent pas liés à de la matière organique ou s'ils se trouvent liés à une matière organique ayant les mêmes caractéristiques et le même degré d'humification que celle contenue dans le lixiviat. Par contre, les métaux dont la distribution est fortement dépendante de la matière organique seront davantage ressolubilisés si cette matière organique a des caractéristiques et des degrés d'humification différents de celle du lixiviat utilisé.

II.3 Conclusion-Discussion

La pollution métallique mesurée dans des déchets ménagers d'âges différents et dans un état de dégradation avancé, met en évidence des teneurs en métaux lourds élevées, en particulier en cuivre et en zinc. Cette pollution piégée au sein de la matrice solide semble dépendre fortement de la composition initiale du déchet plus que de son évolution au cours de la dégradation. En effet, le déchet de 8 ans possède une quantité importante de métaux lourds, mais sous des formes totalement différentes de celles mises en évidence dans le déchet de 20 ans par le protocole d'extraction séquentiel de Tessier et al. (1979). Le nickel, par exemple se trouve associé dans le déchet de 8 ans à la fraction résiduelle du déchet, de comportement inerte, donc non évolutif alors qu'il est lié dans le déchet de 20 ans à la fraction matière organique-sulfures. L'apport du nickel au sein des déchets n'a pas été effectué de la même manière, le déchet de 8 ans semble avoir reçu des quantités de métaux importantes mais sous des formes brutes, peu attaquables. Les formes de chaque métal lourd examinées dans le déchet de 20 ans, semblent toutefois réparties majoritairement dans la fraction où le métal est le plus stable. Peu de métaux se retrouvent dans la fraction facilement échangeable, ce résultat indique que la pollution métallique reste principalement associée à la matrice solide du déchet. L'étude du relargage de ces métaux après lixiviation des déchets dans l'eau distillée a en effet démontré la forte liaison de ces polluants avec le déchet solide, le pourcentage de métaux lessivés n'excédant pas les 3 %. La solubilité de ces espèces dépend du type de complexe ou de composés qui leur est associé. Le déchet de 8 ans libère davantage de cuivre et de nickel, car apparemment les complexes formés avec ceux-ci sont les plus solubles. Le cuivre semble lié à des composés organiques simples, facilement relargables alors que le nickel apparaît libéré grâce à la solubilité importante du carbonate de nickel. Dans le cas du déchet de 20 ans, ce ne sont pas les mêmes métaux lourds qui sont facilement relargués. Le zinc, le nickel et le cadmium sont ainsi relargués grâce à leur liaison avec les sulfures ou avec les carbonates. Les métaux reliés à la matière organique comme le cuivre se trouvent

davantage retenus au solide car sûrement solidement complexés à la matière organique humifiée du déchet de 20 ans.

La remobilisation des métaux lourds est possible si les formes des métaux lourds présents dans le déchet sont facilement solubilisables dans les conditions appliquées pour la lixiviation et si la matière organique du déchet contient peu de macromolécules organiques. La présence et l'absence de macromolécules organiques a été mise en évidence dans le déchet de 20 ans et respectivement dans le déchet de 8 ans lors des essais de lixiviation des ces déchets dans l'eau, toutefois, il serait important de vérifier la présence de ce type de molécules dans la matrice solide du déchet.

Lors des essais de lixiviation avec une solution chargée en macromolécules organiques comme le lixiviat de Crézin, l'impact de ce type de molécules sur le relargage de certains métaux lourds comme le cuivre et le nickel est en effet mise en valeur. L'ajout du lixiviat dans le cas du lixiviat de 8 ans augmente le relargage du cuivre alors qu'il le minimise pour le déchet de 20 ans. Ainsi, les effets d'une possible recirculation de lixiviat, actuellement considérée comme une voie intéressante pour accélérer la dégradation des déchets et réduire la pollution à long terme, semblent totalement imprévisibles sur le relargage de métaux lourds si l'on considère une évolution permanente du type de matière organique présente dans le déchet, une évolution des formes associées aux métaux et une évolution de la composition du lixiviat recirculé au cours du temps.

Le suivi analytique du lixiviat et du biogaz produit par des déchets subissant une recirculation de lixiviat apparaît donc nécessaire pour estimer les effets d'une telle technique sur la dégradation et sur le relargage de polluants spécifiques.

III Etude sur colonnes : impact de la recirculation du lixiviat sur la dégradation des déchets

Cette partie résume les résultats obtenus lors du suivi analytique du lixiviat et du biogaz produit sur plusieurs colonnes. Certaines sont remplies avec des déchets ménagers de composition type et d'autres avec des déchets présentant une fraction fermentescible plus importante. Chaque type de colonne possède une colonne jumelle qui ne subit pas la recirculation de lixiviat, mais une injection d'eau distillée.

III.1 Etude sur colonnes remplies de déchets de composition type ADEME

Les colonnes contiennent des déchets ménagers de composition type (tableau II-3, partie Matériels et Méthodes), soit réalisée à partir de déchets frais ou à partir de déchets âgés de 8 ans. Les colonnes sont désignées selon leur type d'injection et la nature des déchets : les colonnes contenant des déchets frais avec ou sans recirculation de lixiviat sont nommées respectivement colonne Jeune Recirculée (JR) et colonne Jeune (J) et celle contenant des déchets de 8 ans avec ou sans recirculation de lixiviat sont appelées colonne Vieille Recirculée (VR) et colonne Vieille (V). Les débits d'injection en eau ont été fixés à 110 mL/j sur les colonnes J et V alors que la recirculation est réalisée pour un débit de 540 mL/j sur les colonnes JR et VR. Cette phase a commencé 43 jours après la mise en place des déchets en colonne.

III.1.1 Suivi analytique du lixiviat

III.1.1.1 Paramètres physiques : pH, température, potentiel rédox et alcalinité

La température des lixiviats varie peu, elle reste importante, autour de 30-35°C. Cette forte température de 35 °C est imposée par le chauffage de la pièce et va contribuer fortement à la mise en place des différentes phases de dégradation des déchets. La température des déchets a été également suivie et se situe autour de 40°C, cette valeur confirme les conditions optimales pour le développement de la méthanogénèse.

Le pH, quant à lui est un indicateur des différentes phases de dégradation des déchets. Lors de la phase acidogène, le pH diminue jusqu'à 5-6 puis remonte et se stabilise autour de 7-8 durant la méthanogénèse. Cette évolution (figure III-23) est nettement mise en valeur pour les lixiviats produits par les déchets frais mais ne l'est pratiquement pas pour les lixiviats produits par les déchets âgés de 8 ans. En effet, les déchets âgés de 8 ans se trouvent dans un état de dégradation beaucoup plus avancé que celui des déchets frais, la phase acidogène est déjà à priori dépassée bien qu'une faible diminution de pH dans les 50 premiers jours de fonctionnement laisse envisager une légère reprise de l'acidogénèse. On peut supposer que ces déchets produisent des lixiviats proche de la phase acétogène, voire méthanogène. Les valeurs de pH se stabilisent toutefois rapidement pour tous les lixiviats autour de 7-7,5 au bout de 150 jours de suivi. Une légère décroissance du pH (aux environs de 6,5) est ensuite observée pour l'ensemble des lixiviats à partir de 300 jours de dégradation. Cette diminution peut indiquer la fin de la méthanogénèse.

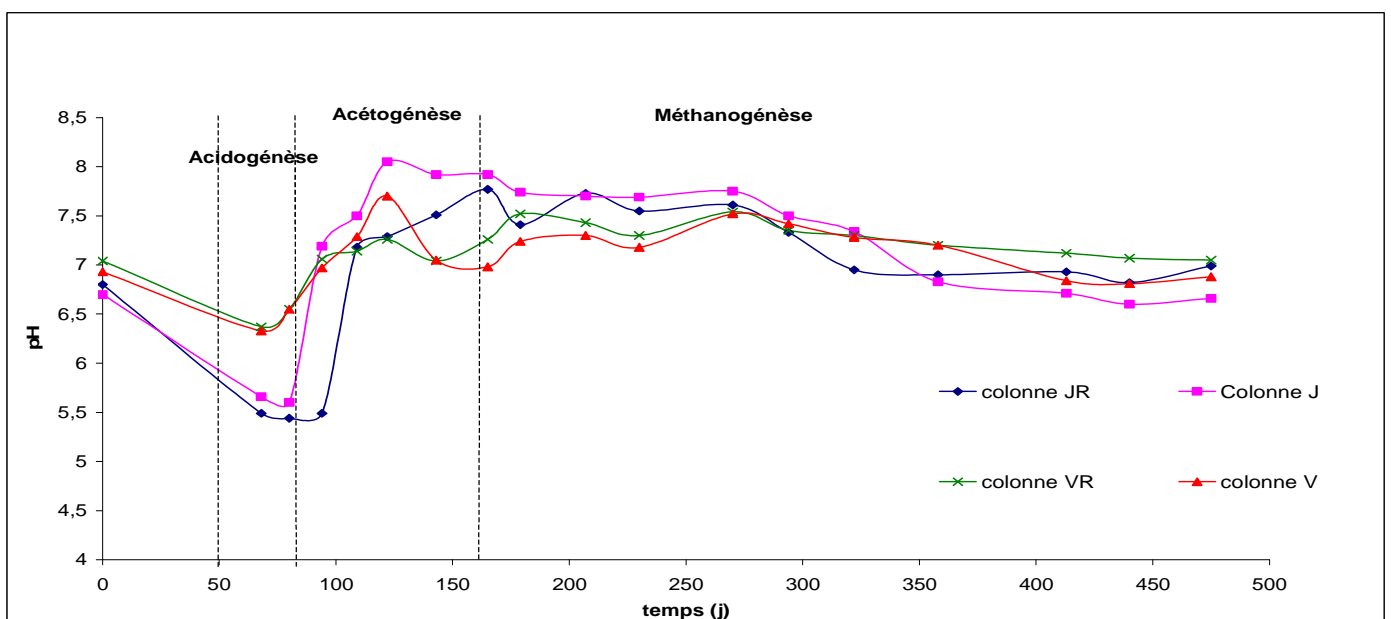


Figure III- 23 : Evolution du pH des lixiviats issus des colonnes de déchets au cours du temps

La détermination de l'alcalinité du lixiviat (figure III-24), par la mesure du TAC (Titre Alcalimétrique Complet) vérifie les phases de dégradation définies par la mesure du pH.

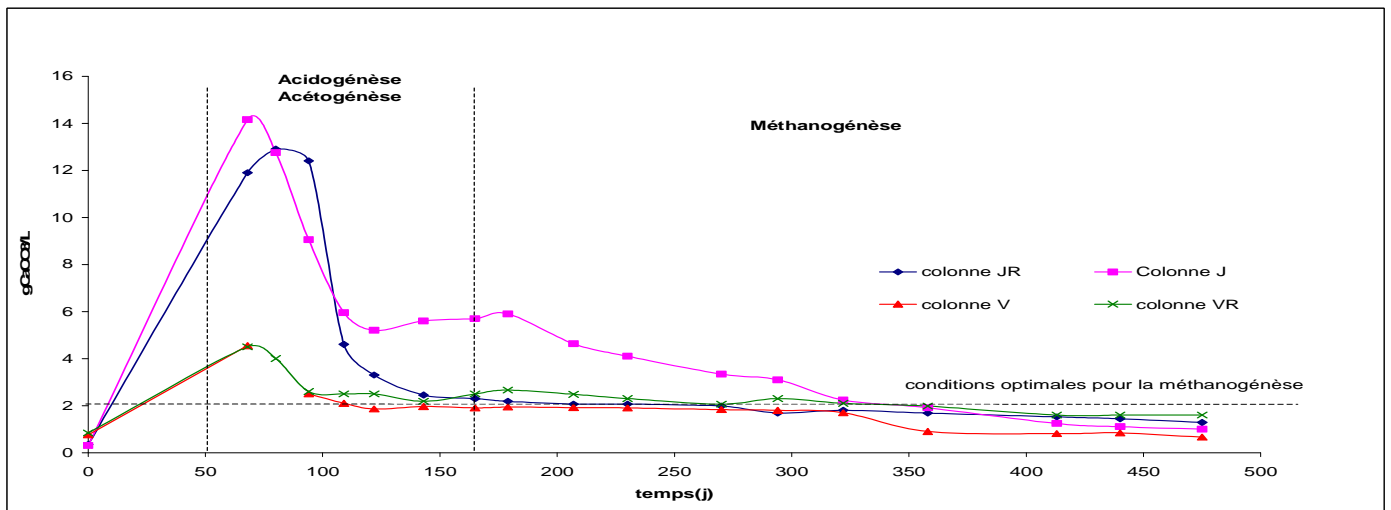


Figure III- 24 : Evolution de l'alcalinité des lixiviats issus des colonnes de déchets au cours du temps

Les variations de ce paramètre sont notamment influencées par l'évolution du pH au cours du temps. Lors de l'acidogénèse, il y a une forte libération d'acides carboniques donc une valeur de TAC élevée dû au faible pH. Une grande partie du carbonate de calcium, apportée initialement par certains types de déchets (gravats) a donc été épuisée au cours de cette phase. Durant l'acétogénèse et la méthanogénèse, la remontée du pH à 7 entraîne la formation uniquement d'hydrogénocarbonates. L'alcalinité diminue ensuite progressivement pour les différentes colonnes sous l'effet du lessivage des déchets. Cette diminution est plus lente pour la colonne J, qui reçoit un débit en eau 4 fois plus faible que celui de la colonne JR. Les teneurs en TAC sont plus faibles pour les lixiviats des colonnes V et VR, qui ont déjà perdu une grande partie de leur potentiel en carbonates sur site. L'alcalinité se stabilise ensuite pour toutes les colonnes autour de 1-2 gCaCO₃/L, qui représente d'après Farquhar et Rovers (1973) la valeur adéquate pour un développement optimal de la méthanogénèse.

La présence des espèces HCO₃⁻ permet d'exercer un pouvoir tampon naturel vis-à-vis du pH, qui conditionne le bon déroulement de la phase méthanogène. L'alcalinité du lixiviat est donc un paramètre à suivre puisqu'il est une des conséquences de la dégradation complète des déchets.

Le potentiel redox du lixiviat est également un paramètre important à mesurer car il conditionne le développement de certaines réactions, notamment l'établissement des différentes phases de dégradation qui s'effectuent en majorité en milieu réducteur.

Les premières évolutions du potentiel redox des lixiviats des colonnes (figure III-25) indiquent des valeurs peu stables, légèrement négatives. Cette première étape correspond aux phases de dégradation : hydrolyse et acidogénèse. A partir de 150 jours de dégradation, les valeurs se stabilisent autour de -300 mV, ce qui indique des conditions optimales pour le développement de la méthanogénèse. Les résultats de potentiel obtenus pour les colonnes JR et J mettent en évidence une chute progressive du potentiel durant les premières phases de dégradation puis une stabilisation lors de l'acétogénèse autour de -400 et -500 mV. Les colonnes de déchets âgés de 8 ans (VR et V) semblent avoir des valeurs de potentiel rapidement faibles, ce qui indique à nouveau un état beaucoup plus avancé dans la dégradation pour ces déchets. Ce paramètre est indispensable pour vérifier les conditions anaérobies du milieu mais doit être mesuré impérativement in situ car il est très sensible au mode de prélèvement et de conservation qui peuvent générer des entrées d'air et ainsi perturber les mesures.

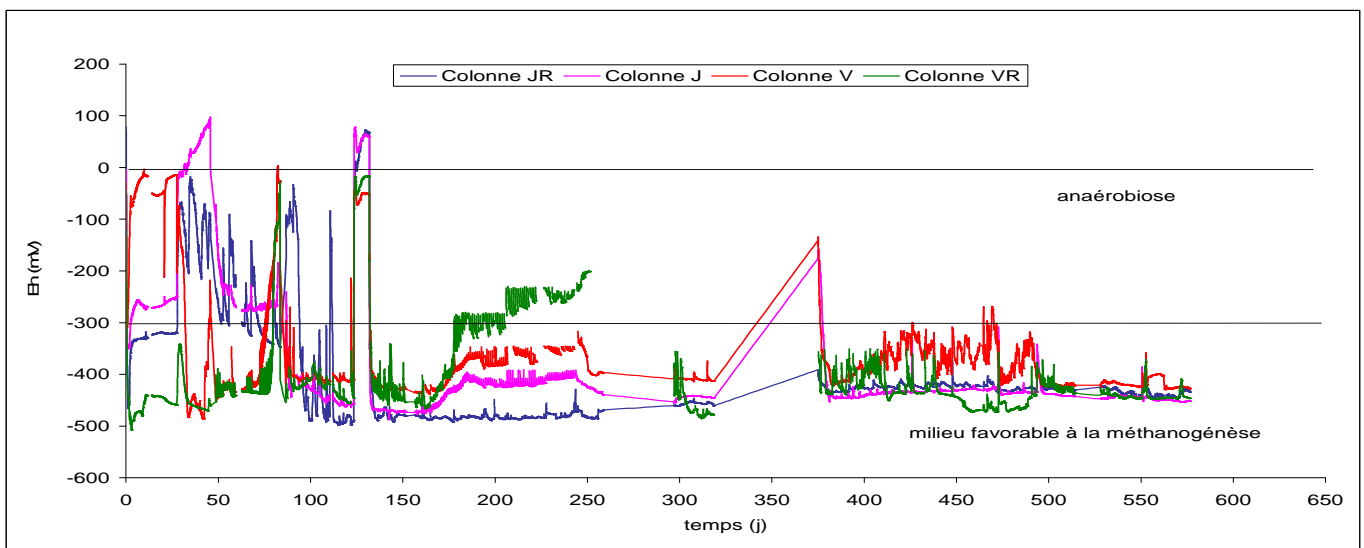


Figure III- 25 : Evolution du potentiel redox des lixiviats issus des colonnes de déchets au cours du temps

Les résultats obtenus pour les paramètres température, pH, alcalinité et potentiel redox ont évolué significativement, en accord avec les phases de dégradation théoriques. Aucun phénomène d'inhibition de la méthanogénèse, du moins par l'analyse de ces paramètres, n'est observé.

III.1.1.2 Paramètres liés à la matière organique : DCO, Absorbance UV, COD, DBO₅, Acidité volatile et MES

La matière organique relarguée dans les lixiviats est un bon indicateur de l'avancée de la dégradation des déchets car elle subit de multiples transformations au cours des différentes phases de dégradation.

La mesure de la Demande Chimique en Oxygène : DCO permet de déterminer la matière oxydable présente dans les différents lixiviats (figure III-26). Ce paramètre estime en majeure partie la matière organique d'un lixiviat. Certains composés comme les hydrocarbures aromatiques, les hétérocycles (pyridine) ne sont toutefois pas oxydés par cette méthode.

Ainsi d'autres paramètres comme l'absorbance UV à 254 nm, qui est un paramètre caractérisant la matière organique de type aromatique, est mesurée également pour avoir une évaluation des composés organiques (figure III-27). Le Carbone Organique Dissous (COD) est toutefois le plus adapté pour évaluer la matière organique d'un lixiviat. Son suivi, en raison de problèmes d'appareils n'a pu être réalisé qu'à partir de 100 jours de dégradation. Aussi il est difficile d'utiliser ces valeurs pour distinguer les évolutions de la matière organique des lixiviats au cours du temps.

La Demande Biologique en Oxygène au bout de 5 jours (DBO₅) a également été mesurée pour estimer la biodégradabilité des échantillons. Le rapport DBO₅/DCO des différents lixiviats est en effet calculé (figure III-28) pour connaître le caractère biodégradable des lixiviats au cours du temps. Les études réalisées par Millot (1986) ont permis de classer à partir de ce paramètre les lixiviats suivant leur comportement plus ou moins dégradables.

Le dosage de l'acidité volatile (figure III-29) est un complément sur le type de matière organique relarguée au cours du temps. Cette mesure met en évidence les composés organiques à faible chaîne comme l'acide acétique, propionique, butyrique, valérique et iso-valérique (Rodriguez-Iglesias et al., 1999). Lors de la méthanogénèse, il peut devenir un inhibiteur s'il est présent en trop grande concentration (supérieur à 3000 mgCH₃COOH/L, (Yuen et al., 1995)), ayant un effet direct sur la diminution du pH.

La détermination des matières en suspension (figure III-30) complète l'analyse de la charge polluante présente dans les lixiviats au cours du temps et selon différentes conditions. Ces espèces sont à la fois organiques et minérales, mais une partie importante est sous la forme organique dans les lixiviats. Son évolution au cours du temps doit être ainsi corrélée à celle de la DCO par exemple.

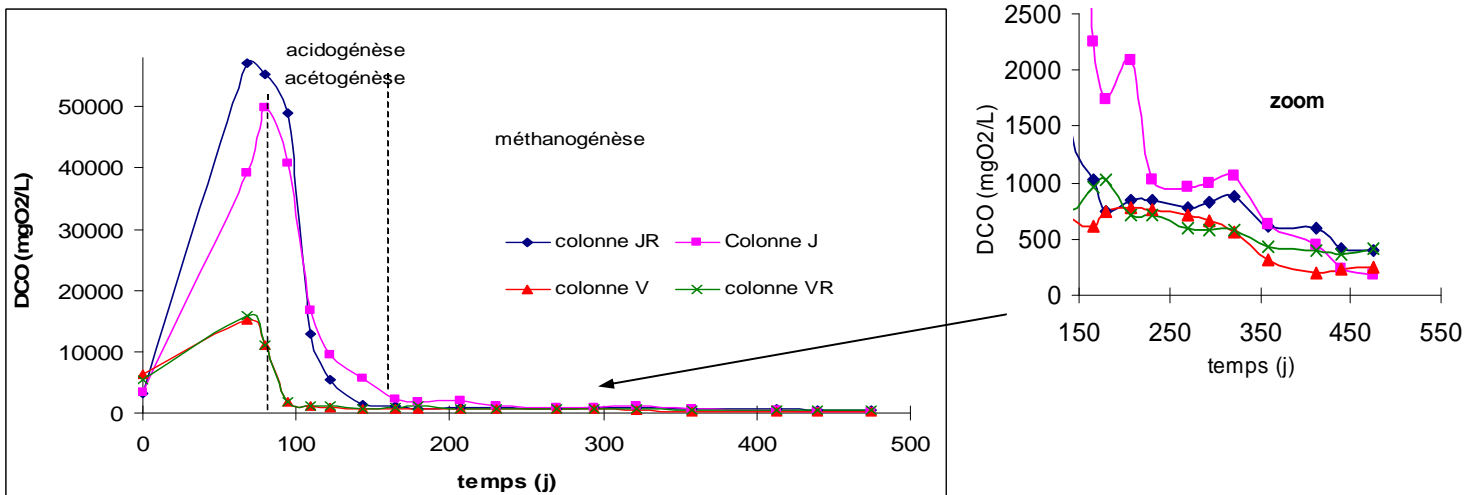


Figure III- 26 : Evolution de la DCO des lixiviats issus des colonnes de déchets au cours du temps

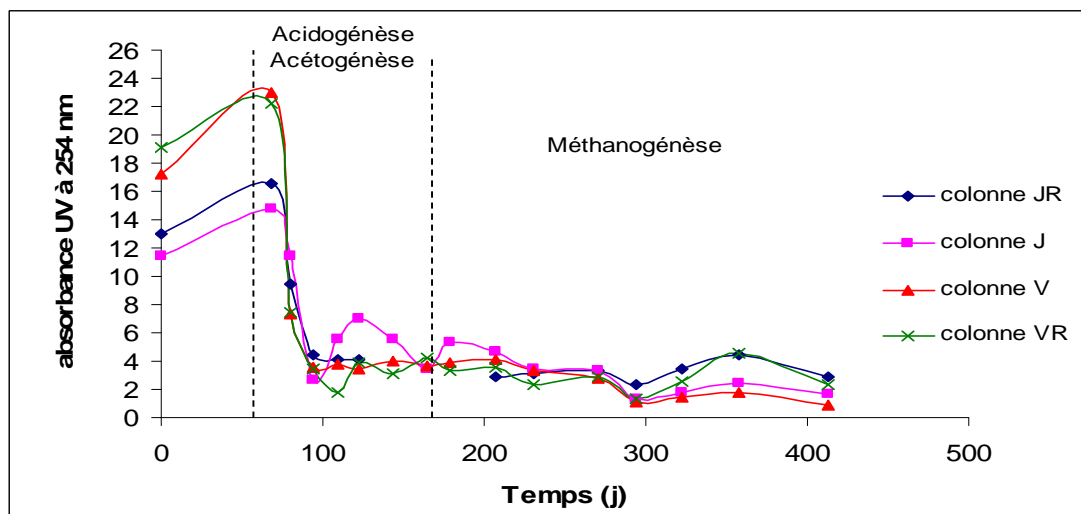


Figure III- 27 : Evolution de l'absorbance UV à 254 nm des lixiviats issus des colonnes de déchets au cours du temps

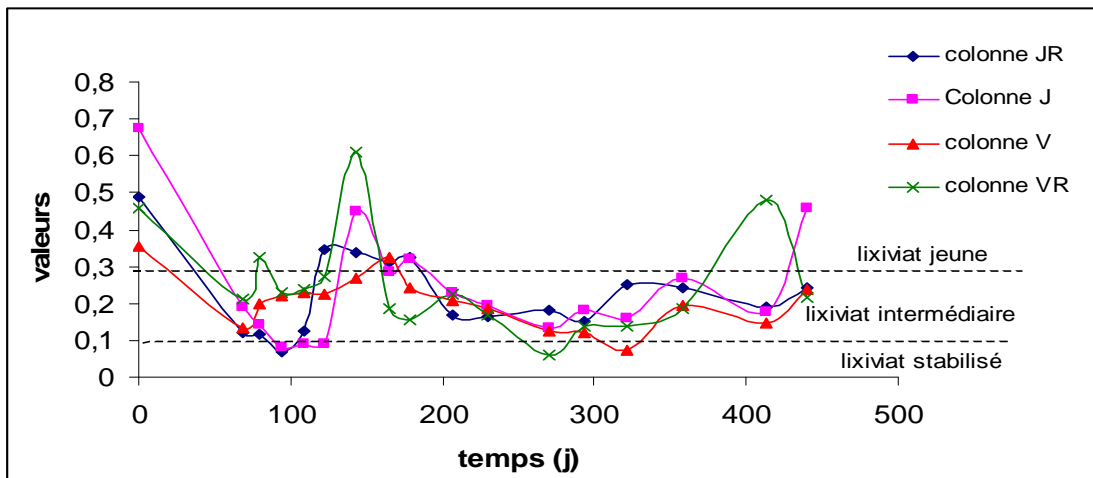


Figure III- 28 : Evolution du rapport DBO_5/DCO des lixiviats des colonnes au cours du temps

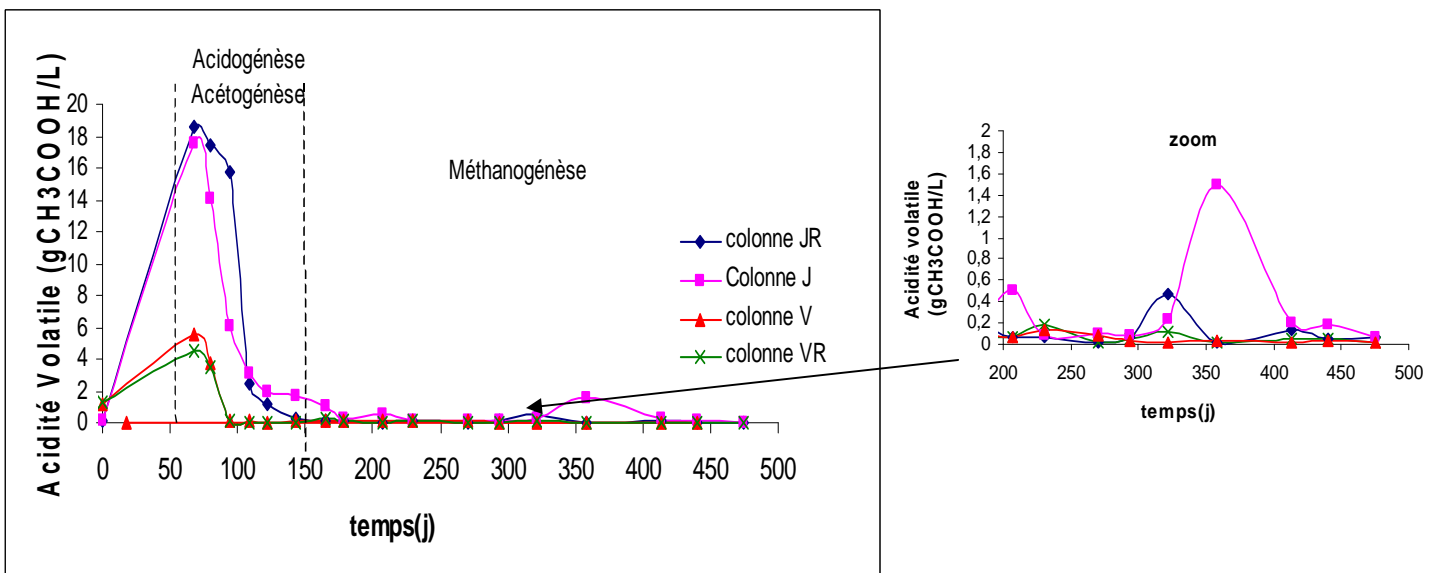


Figure III- 29 : Evolution de l'acidité volatile des lixiviats issus des colonnes de déchets au cours du temps

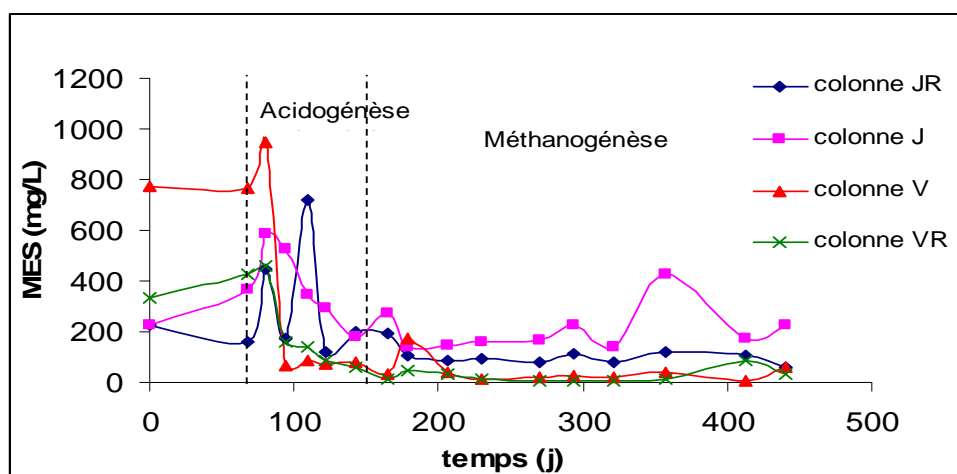


Figure III- 30 : Evolution des MES des lixiviats issus des colonnes de déchets au cours du temps

L'évolution de certains paramètres comme la DCO, l'absorbance UV à 254 nm, l'acidité volatile confirment à la fois les différentes phases de dégradation et leur durée comme déjà mises en évidence par le pH. La phase acidogène est caractérisée par des teneurs maximales en DCO, acidité volatile et par un faible pH. Elle apparaît toutefois très brève, elle dure moins d'un mois. L'atteinte de la méthanogénèse est rapide sur les colonnes, au plus au bout de 150 jours de dégradation, soit moins de 5 mois après le début du suivi. Les premières phases de dégradation : hydrolyse et acidogénèse ne sont pas identifiables pour les colonnes V et VR contenant les déchets âgés de 8 ans. Les lixiviats issus de ces colonnes semblent avoir relargué une grande partie de leur potentiel organique sur site et caractérisent désormais un état proche de la méthanogénèse.

Une synthèse des valeurs mesurées pour chaque phase de dégradation est répertoriée tableau III-20, elle est associée à la durée de chaque phase.

Tableau III- 20 : Caractéristiques et périodes des phases de dégradation définies par le suivi des lixiviats

	Phase I : aérobie/hydrolyse	Phase II : acidogénèse/acétogénèse	Phase III : méthanogénèse/maturation
colonne JR	de 0 à 50 jours	de 50 à 130 jours	au-delà de 130 jours
colonne J	de 0 à 50 jours	de 50 à 160 jours	au-delà de 160 jours
colonnes V et VR	Pas visible	Pas visible	au-delà de 90 jours
Caractéristiques			
pH	6-7	5,4-7,2	> 6,5
TAC	1 – 10 gCaCO ₃ /L	3 – 14 gCaCO ₃ /L	1 – 6 gCaCO ₃ /L
DCO	3300-48000 mgO ₂ /L	1400-57000 mgO ₂ /L	200-1400 mgO ₂ /L
Absorbance UV à 254 nm	15-19	3-23	1-5
DBO ₅ /DCO	0,2 – 0,7	0,1 – 0,6	0,07 – 0,5
AGV	1 – 16 gCH ₃ COOH/L	0,2 – 19 gCH ₃ COOH/L	0,04 – 0,2 gCH ₃ COOH/L
MES	150-350 mg/L	200-700 mg/L	30-200 mg/L

Les caractéristiques définies pour les différentes phases de dégradation sont en accord avec celles présentées dans la littérature (Christensen et Kjeldsen (1989) et Pohland et al. (1983)). La plupart des paramètres mesurés sont de bons indicateurs de l'évolution de chaque phase, ils ont une variation significative d'une phase à l'autre.

Le seul paramètre qui donne des résultats similaires pour les 3 phases mises en évidence est le rapport DBO₅/DCO. Les valeurs se situent aux environs de 0,2-0,5 pour l'ensemble des lixiviats étudiés, les caractérisant comme des lixiviats intermédiaires. Ce paramètre ne semble

pas être un critère suffisant pour évaluer l'état de dégradation des déchets et surtout pour informer sur le caractère biodégradable des composés organiques présents.

Ainsi, d'autres paramètres vont être utilisés, certains paramètres comme la DCO ou le COD vont évoluer toutefois à la fois en concentration mais également en terme de nature des composés organiques présents. Plus le lixiviat est âgé, plus la matière organique devient réfractaire et difficile à traiter, par exemple.

A partir de certains rapports, il est toutefois possible d'évaluer la nature des composés organiques présents durant les phases de dégradation. Les acides gras volatils définis par l'acidité volatile représentent par exemple 1/3 de la matière oxydable mesurée par la DCO lors des premières phases de dégradation, puis cette proportion diminue aux environs de 1/7 durant l'acétogénèse et la méthanogénèse. Ces composés organiques, qui sont des acides à faible chaînes sont formés principalement au début de la dégradation des déchets, notamment après l'action des bactéries acidogènes qui convertissent les sucres, les acides gras résultant de l'hydrolyse en composés de petite taille.

La mesure de l'absorbance UV à 254 nm qui définit la présence de composés organiques aromatiques semble avoir une évolution corrélable à celle de la matière oxydable. Toutefois, à l'inverse de la teneur en acidité volatile, la proportion Absorbance UV/DCO devient de plus en plus importante au cours des phases de dégradation et particulièrement en méthanogénèse. L'absorbance UV mesurée dans les lixiviats des colonnes V et VR est élevée, en comparaison à celle des déchets frais, ce qui indique que ces lixiviats sont constitués de composés organiques aromatiques, dès le début du suivi. Leur état de dégradation est donc important. Les composés aromatiques se retrouvent dans le lixiviat soit par lessivage ou par le « démantèlement » de certaines grosses structures organiques (cellulose, lignine) par les bactéries.

La mesure du COD a été effectuée au cours de la méthanogénèse pour les différents lixiviats, les valeurs varient de 120 à 300 mgC/L. A ce stade de la dégradation, le rapport COD/DCO se situe entre 1/5 et 1/2, il augmente au cours du temps. La matière oxydable demeure en grande partie sous forme de carbone organique dissous, à la fin des processus de dégradation. A partir du rapport Absorbance UV à 254 nm/COD, il est possible de qualifier la nature des molécules organiques. Plus ce rapport augmente, plus les molécules organiques sont aromatiques et hydrophobes. Ce phénomène est souvent associé à la maturation des déchets, qui consiste à la formation de macromolécules complexes de type acides humiques et acides fulviques.

Les indices SUVA mesurés au cours de la méthanogénèse pour les différents lixiviats ont donné les résultats suivants :

Tableau III- 21 : Valeurs des indices SUVA des différents lixiviats durant la méthanogénèse

Indices SUVA (L.cm ⁻¹ .gC ⁻¹)	de 150 jours à 300 jours de dégradation	Temps de dégradation > 300 jours
Colonne JR	16-17	9-12
Colonne J	18-20	7-8
Colonne V	17-23	6-8
Colonne VR	19-22	9-10

Les indices SUVA sont élevés et stables pour tous les lixiviats durant la méthanogénèse, ce qui indique la présence de macromolécules organiques aromatiques. L'indice SUVA d'un lixiviat stabilisé est en effet de l'ordre de 20 L.cm⁻¹.gC⁻¹ (Lagier, 2000), ce qui confirme l'état stabilisé des lixiviats au cours de la méthanogénèse. Toutefois, à partir d'une certaine période, l'indice SUVA diminue pour l'ensemble des lixiviats, marqué en particulier par une diminution de l'absorbance UV. Les composés organiques relargués dans le lixiviat semblent

moins aromatiques. Une grande partie de la pollution organique semble avoir été relarguée au bout de 400 jours de dégradation.

Afin de vérifier la présence de composés humifiés à la fin de la méthanogénèse, l'extraction des acides de type fulvique et humique a été réalisée au bout de 320 jours de dégradation. Les résultats indiquent une proportion de ces composés allant de 56 % à 70 % pour l'ensemble des lixiviats (figure III-31).

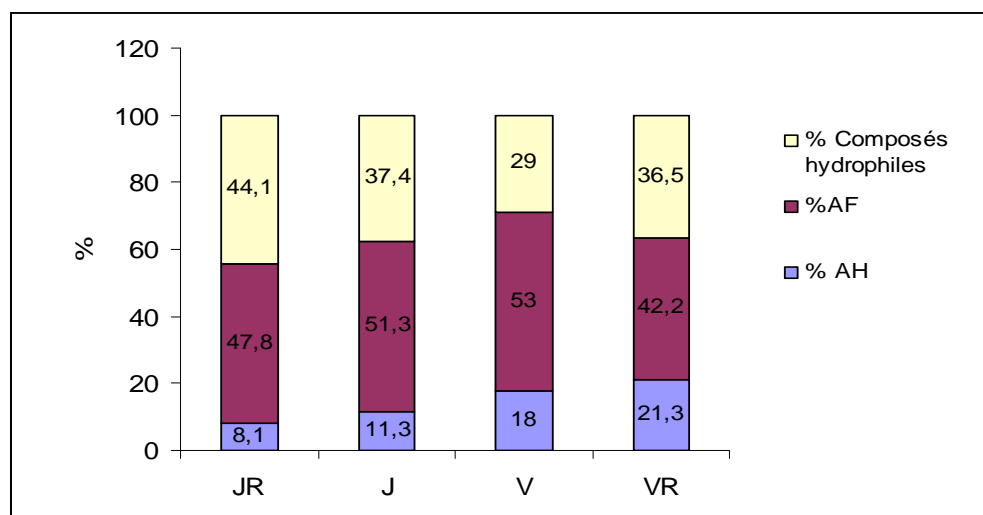


Figure III- 31 : Répartition des acides humiques, fulviques et des composés hydrophiles dans les lixiviats des colonnes

Une prédominance des acides fulviques et des composés hydrophiles est observée pour tous les lixiviats. Ces composés sont qualifiés comme des espèces de poids moléculaire plus faible que les acides humiques et sont ainsi souvent associés à des molécules moins humifiées. La présence non négligeable des composés hydrophiles dans les lixiviats, entre 30 et 40 %, peut être une des conséquences de la diminution de l'indice SUVA, qui augmente au contraire avec l'hydrophobicité. Néanmoins, pour que cette hypothèse soit vérifiée, il aurait fallu effectuer plusieurs campagnes d'extraction des acides humiques, fulviques et composés hydrophiles avant et après cette mesure.

Les lixiviats des déchets âgés de 8 ans mettent en évidence un état plus avancé dans l'humification (taux d'AH plus élevé) que les lixiviats issus des déchets frais, ce qui apparaît cohérent. Alors que la recirculation de lixiviat n'indique pas un effet important sur l'humification, que ce soit pour les lixiviats des colonnes J et JR ou pour les colonnes V et VR.

Ce phénomène n'est néanmoins pas l'un des principaux avantages mises en évidence par les essais de recirculation réalisés dans la littérature, ils concernent davantage l'accélération des vitesses de dégradation des déchets (Pohland, 1975).

Ainsi, en se reportant à la valeur de DCO de 2000 mgO₂/L, donnée par la classification de Millot (1986) pour un lixiviat stabilisé, il est possible d'évaluer le temps de dégradation nécessaire pour atteindre un tel état dans chaque colonne. Le lixiviat issu de la colonne JR a les caractéristiques au bout de 140 jours d'un lixiviat dit stabilisé, alors que le lixiviat de la colonne J obtient les mêmes caractéristiques seulement au bout de 170 jours, soit 30 jours après. Cet intervalle de temps entre les deux lixiviats avait été mis en évidence lors de la distinction de la phase méthanogène. Les valeurs d'acidité volatile vérifient ce phénomène pour ces deux colonnes. Les lixiviats des déchets vieux avec recirculation du lixiviat n'indiquent pas une accélération des processus de dégradation. Les vitesses de dégradation semblent être surtout augmentées pour les premières réactions de dégradation.

III.1.1.3 Paramètres indicateurs des formes azotées : NTK, NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-

La teneur en azote dans les lixiviats est un critère important à mesurer car il évolue au cours de la dégradation, que ce soit par le lessivage des espèces minérales azotées comme l'ammonium, les nitrates et les nitrites ou par la dégradation de l'azote organique présent dans les putrescibles et les déchets verts essentiellement (ADEME, 1999-a). Les évolutions de l'azote vont ainsi témoigner de la nature des déchets présents et du type d'injection réalisé (figure III-32).

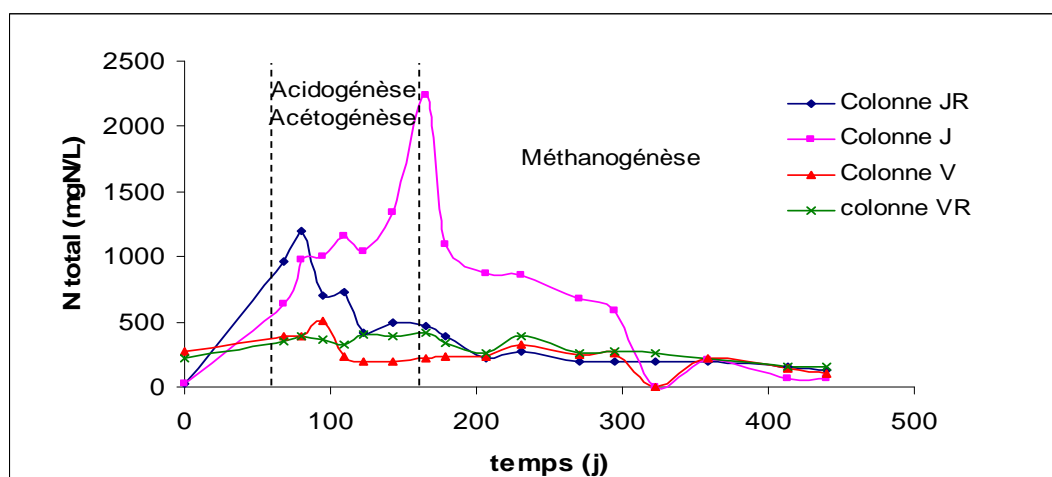


Figure III- 32 : Evolution de la teneur en azote total dans les lixiviats des colonnes

Les étapes de dégradation mises en évidence par l'analyse des paramètres liés à la matière organique sont reportées sur les courbes et semblent en accord avec les évolutions de la matière azotée : un fort relargage durant les premières phases de dégradation, en particulier au cours de l'acidogénèse puis une chute rapide au cours de l'acétogénèse et une stabilisation des valeurs en méthanogénèse entre 100-150 mgN/L pour les lixiviats des colonnes JR, V et VR.

Le relargage en azote de la colonne de déchet J semble beaucoup plus atypique et surtout très en retard par rapport à celui des autres colonnes. Un léger décalage dans le temps avait déjà été remarqué lors du suivi de la DCO ou des AGV, mais il atteignait au plus une trentaine de jours. Dans le cas présent le pic de relargage (choisi comme référence) est obtenu environ 70 jours après celui de la colonne JR, ce qui met en avant des conditions supposées moins favorables aux phénomènes de dégradation classiques se déroulant dans les autres pilotes.

En complément du suivi des teneurs en azote relarguées, la répartition des différentes formes azotées est ainsi estimée au cours du temps (tableau III-22) :

Tableau III- 22 : Répartition des formes azotées au cours des phases de dégradation

Phase I (< 50 jours)	Phase II (50-160 jours)	Phase III (> 160 jours)
<p>Stacked bar chart showing the percentage distribution of nitrogen species (NH₄⁺, Norg, and NO₃⁻) in four columns (JR, J, V, VR) during Phase I (< 50 jours). The y-axis represents the percentage from 0% to 100%. NH₄⁺ (blue) is the dominant species, followed by Norg (maroon), and NO₃⁻ (yellow) is present in small amounts in columns J and VR.</p>	<p>Stacked bar chart showing the percentage distribution of nitrogen species (NH₄⁺, Norg, and NO₃⁻) in four columns (JR, J, V, VR) during Phase II (50-160 jours). The y-axis represents the percentage from 0% to 100%. NH₄⁺ (blue) and Norg (maroon) are the primary species, with NO₃⁻ (yellow) being very low.</p>	<p>Stacked bar chart showing the percentage distribution of nitrogen species (NH₄⁺, Norg, and NO₃⁻) in four columns (JR, J, V, VR) during Phase III (> 160 jours). The y-axis represents the percentage from 0% to 100%. NH₄⁺ (blue) and Norg (maroon) are the primary species, with NO₃⁻ (yellow) being very low.</p>
<p>Lessivage progressive en proportion équivalente des espèces NH₄⁺ et Norg, Légère prédominance pour les ions NH₄⁺ lors du relargage pour les colonnes V et VR,</p> <p>Présence de nitrates dans les lixiviats de la colonne J au début du suivi</p>	<p>Fort relargage en azote pour la colonne JR, associé en particulier au lessivage des composés organiques azotés lors de la phase acidogène</p> <p>Relargage en azote organique légèrement plus élevé par rapport à la phase I pour les colonnes V et VR</p>	<p>Valeurs en azote chutent progressivement puis se stabilisent en méthanogénèse, elles sont apportées essentiellement par les ions ammonium,</p> <p>Evolution décalée et différente de la colonne J, qui connaît un fort relargage en azote organique au bout de 170 jours puis chute assez rapide vers des teneurs proches des autres colonnes</p>

Les teneurs en azote organique, noté Norg sont déduites de la différence entre les mesures de l'azote kjeldhal (NTK) et celles de l'ion ammonium ; les proportions des espèces NH₄⁺ et Norg sont donc fortement corrélées. Les espèces nitrate et nitrite sont peu présentes dans les lixiviats mesurés, les premières analyses dans les lixiviats de la colonne J indiquent toutefois de fortes teneurs en nitrates, de l'ordre de 10 à 20 %. Leur présence peut être associée à de l'air piégé dans la colonne de déchet au début de l'étude, qui a oxydé une partie de l'azote présent. Les nitrates ont été ensuite réduits en diazote, provoquant une perte d'azote mais surtout un bouleversement des mécanismes de dégradation au sein de la colonne. Ce phénomène pourrait expliquer le retard de la colonne J lors de l'évolution des teneurs en azote. En effet, si l'on considère que les conditions anaérobies n'étaient pas respectées dans cette colonne au début de l'étude, d'autres voies du cycle de l'azote, comme la formation des nitrates au détriment des mécanismes théoriques qui auraient donné lieu à la production d'ammonium, se sont peut-être déroulées.

L'ensemble de ces réactions est régie par la présence des bactéries, qui utilisent les ressources en azote des déchets pour survivre.

Les conditions du milieu vont imposer les formes de l'azote présentes et régir les phénomènes d'action des bactéries.

Les lixiviats des colonnes JR, V et VR traduisent quant à eux les mécanismes de dégradation en milieu anaérobie, à savoir une quantité en azote essentiellement constituée d'ammonium et d'azote organique. De légères différences sont néanmoins visibles au niveau de la qualité des lixiviats relargués entre les colonnes de déchets frais et des déchets de 8 ans. Il semble qu'une grande partie de l'azote organique présent dans les déchets de 8 ans a déjà été lessivée car les

proportions ammonium-azote organique sont beaucoup moins équilibrées dès les premiers jours par rapport aux déchets frais. De plus, il est possible de supposer que les composés organiques azotés lessivés par les déchets vieux seraient dans état beaucoup plus réfractaire à la dégradation que ceux des déchets frais (Knicker et al., 2002) si les phénomènes sont similaires à ceux des sols. L'azote organique contenu dans ces déchets âgés serait donc en partie éliminé par lessivage, plus que par consommation directe par les bactéries. Les résultats présentés tableau III-22, en méthanogénèse justifieraient une composition des lixiviats vieux plus riche en azote organique.

Au bout de 400 jours de dégradation, la matière azotée contenue dans les déchets est en majorité lessivée compte-tenu des faibles teneurs retrouvées dans les lixiviats, elle est essentiellement sous forme d'ammonium. Cette forme apparaît uniquement libérée par lessivage et devient ainsi l'espèce prédominante de la pollution azotée relarguée par les déchets à ce stade de dégradation.

L'effet de la recirculation du lixiviat sur le relargage des composés azotés apparaît bénéfique, du moins sur la colonne de déchet frais JR, qui connaît une rapide stabilisation et atténuation des valeurs en comparaison à la colonne J. Toutefois, certains auteurs (Burton et Watson-Craik, 1998) mettent en doute l'avantage d'une telle technique sur ce type de relargage, qui a tendance à accentuer la production d'ions ammonium en sortie de colonnes. Cette accumulation est toutefois dépendante de la qualité du lixiviat recirculé. Or, dans notre cas, le lixiviat réinjecté provient d'une cuve de stockage où les teneurs en ammonium mesurées à ce stade de la dégradation sont relativement faibles, de l'ordre de quelques dizaines de mg/L. Le risque d'accumulation apparaît ainsi écarté. Le bac de recirculation semble avoir son propre processus de consommation et de transformation de l'azote, notamment une forte oxydation des espèces en nitrates.

Il n'est toutefois pas imprévisible que cette accumulation en espèces ammonium survienne dans le très long terme, à cause de la recirculation du lixiviat.

III.1.1.4 Paramètres indicateurs du relargage des sels : conductivité, anions et cations majeurs des lixiviats

La mesure de la conductivité apporte une information globale sur la quantité d'espèces chargées relargées par les différents déchets, elle est en outre un paramètre intéressant à suivre pour évaluer la pollution minérale présente dans un effluent.

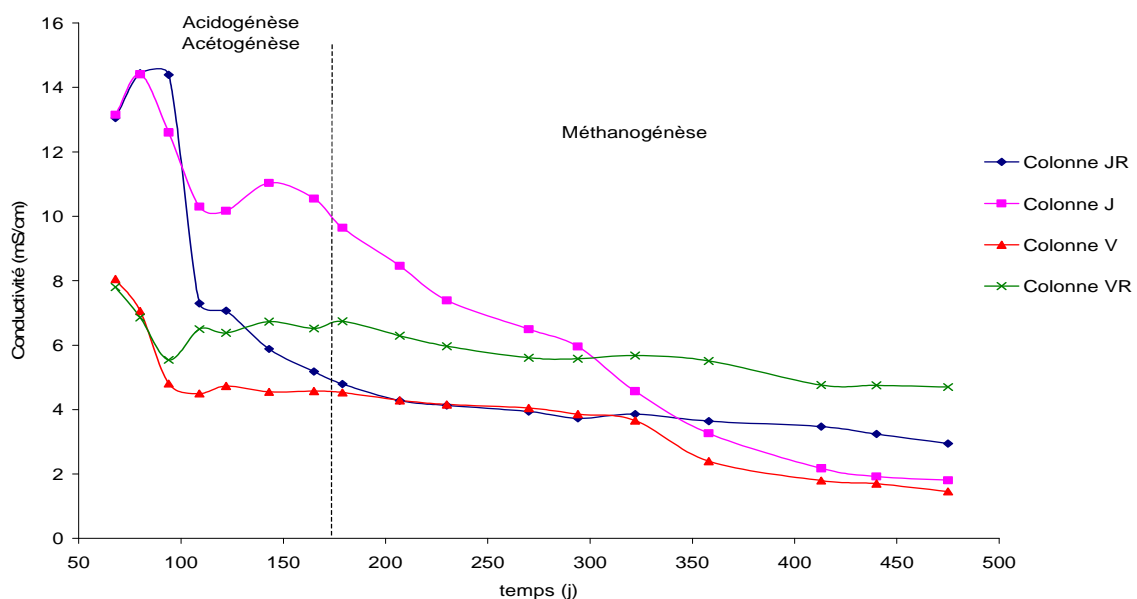


Figure III- 33 : Evolution de la conductivité des lixiviats issus des colonnes de déchets au cours du temps

Les déchets frais génèrent au sein des lixiviats de fortes valeurs de conductivité, indicatrices d'une pollution minérale importante. Les conductivités des lixiviats vieux sont quasiment deux fois plus faibles, caractérisant un état de dégradation beaucoup plus avancé mais surtout une perte importante de leur potentiel avant leur mise en place dans les colonnes.

Le lessivage des espèces chargées est important lors de la phase acidogène, essentiellement pour la colonne JR. La conductivité diminue progressivement au cours du temps pour les autres colonnes. Les résultats de la colonne J indiquent à nouveau un effet retard par rapport à la colonne JR. Ce phénomène peut être expliqué d'une part par une dégradation apparemment plus lente des déchets et d'autre part par un débit d'injection 4 fois plus faible que celui de la colonne JR.

Les différentes évolutions de la conductivité au cours du temps peuvent être directement reliées aux espèces ioniques présentes, en tenant compte de la conductivité ionique molaire et des concentrations des espèces.

Si l'on analyse les espèces ioniques qui sont le plus relarguées entre les 50 et 160 premiers jours de dégradation, il est possible d'associer la valeur de la conductivité à certains types d'espèces. Les teneurs en calcium, sulfate, hydrogénocarbonates, magnésium sont les ions responsables du relargage à cette étape de la dégradation. Les ions calcium apportent à eux seuls $14,6 \text{ mS.cm}^{-1}$ de la conductivité des lixiviats des colonnes J et JR, en raison de leur forte concentration et d'une forte conductivité molaire de l'ordre de $119.10^3 \text{ mS.cm}^2.\text{mol}^{-1}$, ce qui représente quasiment 100 % de la conductivité totale mesurée sur les lixiviats de ces colonnes. Au cours de la méthanogénèse, la diminution progressive de la conductivité peut laisser supposer une disparition des espèces possédant de fortes conductivités molaires à l'avantage des autres ions de plus faible conductivité molaire comme les ions chlorures, ammonium, potassium et sodium. Ces espèces ioniques évoluent peu au cours de la dégradation des déchets, ce qui explique notamment leur présence à la fin des processus de dégradation.

Les teneurs de ces ions sont responsables d'un résiduel de conductivité aux environs de $2-3 \text{ mS.cm}^{-1}$. Une plus forte conductivité est remarquée dans les colonnes subissant la recirculation (JR et VR), ce qui peut correspondre à une accumulation de ces ions lors de la réinjection du lixiviat sur les déchets, qui est lui aussi fortement chargé à ce stade de la dégradation par ce type d'espèces. Le lessivage étant le seul phénomène pour évacuer ces ions des déchets, l'utilisation de la recirculation du lixiviat, même réalisée à fort débit peut devenir néfaste pour le relargage de ce type de pollution ionique. La composition du lixiviat recirculé est globalement très proche de celle générée par les déchets, il y a un état d'équilibre entre la pollution apportée et susceptible d'être évacuée. Les essais de lixiviation réalisés sur différents déchets, dans le chapitre I de cette partie, ont indiqué un relargage en ions plus important des déchets de 3 ans, 8 ans et 30 ans dans le lixiviat de Crézin, alors qu'il est limité avec le déchet de 20 ans, qui présente des caractéristiques analogues au lixiviat de Crézin.

Les évolutions au cours du temps des principales espèces ioniques présentes dans les différents lixiviats sont présentées (figures III-34, III-35, III-36) :

- Evolution des teneurs en calcium, en magnésium et en sulfates au cours des phases de dégradation

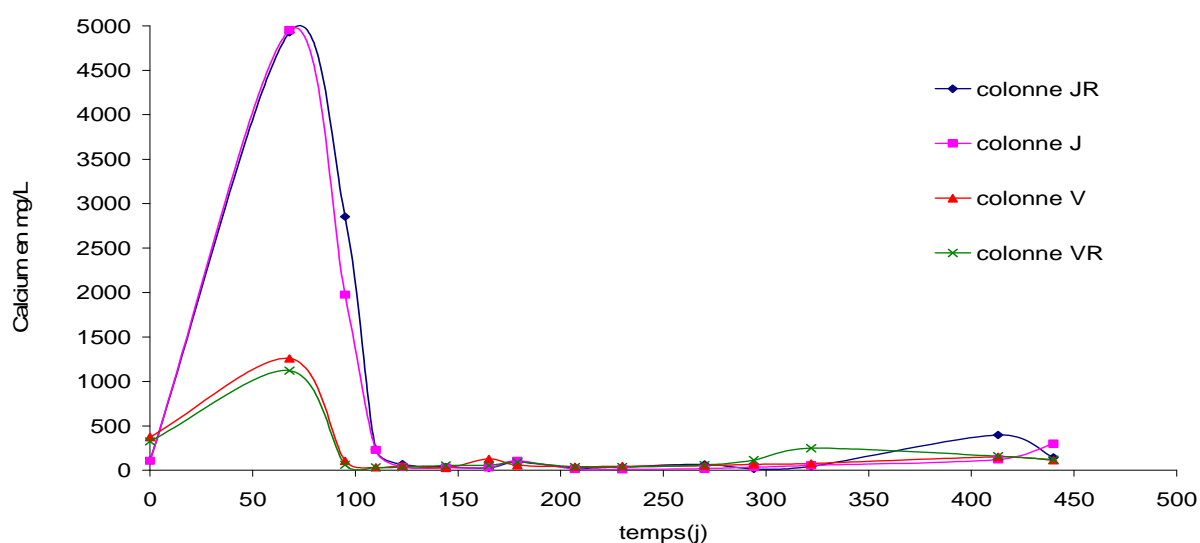


Figure III- 34 : Evolution des teneurs en calcium des lixiviats des colonnes

Les teneurs en calcium mesurés dans les lixiviats sont importantes, même à la fin des phénomènes de dégradation, les plus faibles valeurs se situant aux environs de 150 mg/L. Ce type d'espèces est en grande partie relarguée au cours de l'acidogénèse, vérifiant les évolutions de la conductivité. En effet, au sein des déchets, il est présent en majorité sous forme de calcite (CaCO_3) et de gypse (CaSO_4), qui sont dissociés durant cette phase. En parallèle, les teneurs en sulfates et en magnésium évoluent de la même façon mais dans des proportions moindres (tableau III-23) :

Tableau III- 23 : Teneurs en calcium, en sulfates, en magnésium des lixiviats des colonnes

	Phase Acidogénèse/Acétogénèse			Phase Méthanogénèse		
	$[\text{SO}_4^{2-}]$ mg/L	$[\text{Mg}^{2+}]$ mg/L	$[\text{Ca}^{2+}]$ mg/L	$[\text{SO}_4^{2-}]$ mg/L	$[\text{Mg}^{2+}]$ mg/L	$[\text{Ca}^{2+}]$ mg/L
Colonne JR	180-260	30-230	100-5000	3-20	20-40	20-150
Colonne J	5-260	30-210	30-5000	9-10	20-90	20-400
Colonne V	3-620	40-160	30-1300	0-10	20-70	50-150
Colonne VR	0-718	30-160	32-1120	0-40	30-73	40-250

Les teneurs en sulfate des lixiviats chutent très rapidement au bout de 100 jours de dégradation, cette disparition peut être associée soit à la formation des sulfures, espèces réduites qui restent piégés en milieu anaérobie au cœur des déchets, en partie associées à des espèces métalliques ou à soit d'autres espèces comme CaSO_4 .

• Ions majoritaires au cours de la méthanogénèse

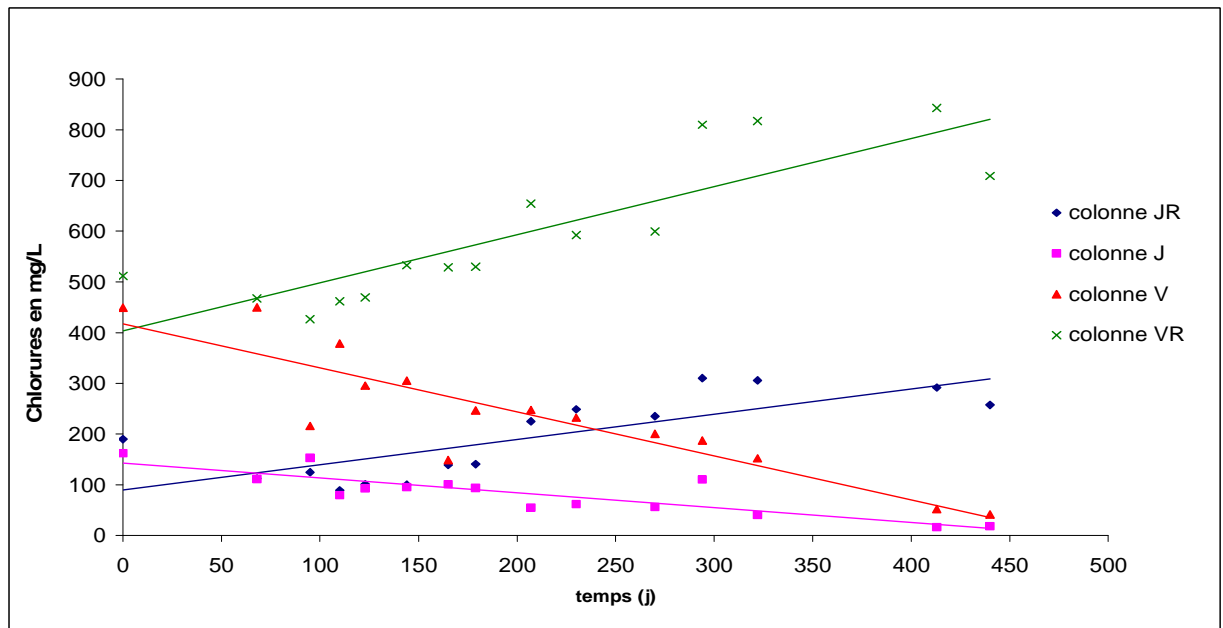


Figure III- 35 : Evolution des teneurs en chlorures des lixiviats des colonnes

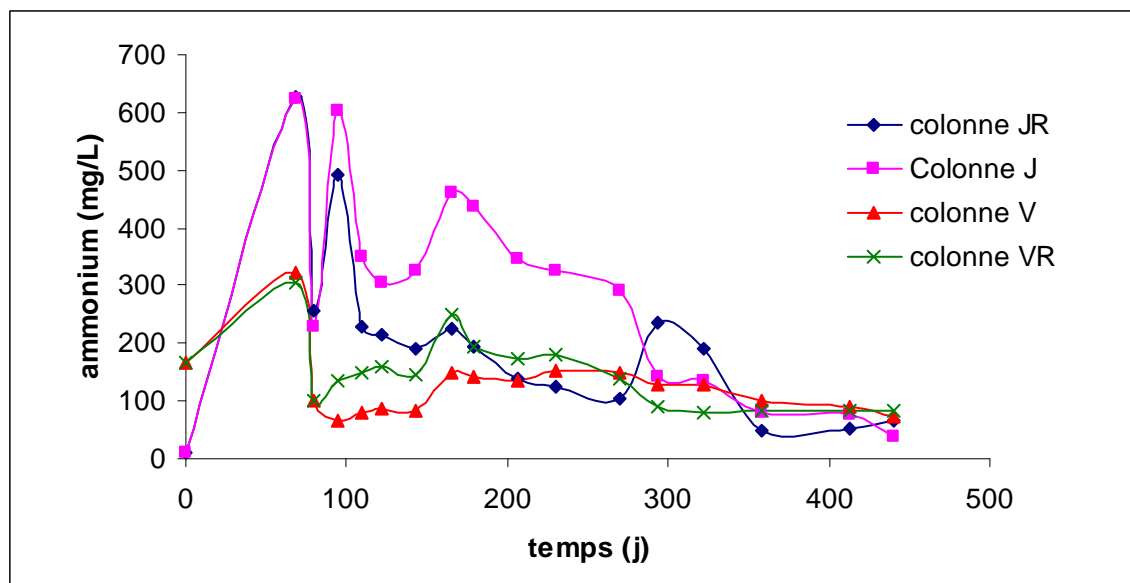


Figure III- 36 : Evolution des teneurs en ammonium des lixiviats des colonnes

Les teneurs en chlorures et en potassium (tableau III-24) sont importantes pour les lixiviats des colonnes V et VR, il semble que ces déchets contiennent des quantités élevées en ions malgré leur état de dégradation avancé. Les teneurs en chlorures relarguées par la colonne V et par la colonne J diminuent progressivement au cours du temps, alors qu'elles sont plutôt augmentées pour les colonnes de déchets subissant la recirculation. Le phénomène d'accumulation des chlorures par le processus de recirculation est nettement visible sur la figure III-35. Les teneurs en potassium sont relativement constantes au cours du temps pour l'ensemble des lixiviats.

Les variations des teneurs de ces ions sont récapitulées dans le tableau III-24 :

Tableau III- 24 : Teneurs en chlorures, en potassium, en sodium et en ammonium des lixiviats des colonnes au cours de la méthanogénèse

	Phase Méthanogène			
	[Cl ⁻] mg/L	[K ⁺] mg/L	[Na ⁺] mg/L	[NH ₄ ⁺] mgN/L
Colonne JR	230-300	150-260	50-200	40-180
Colonne J	20-100	100-400	20-200	30-300
Colonne V	40-250	300-600	100-500	60-120
Colonne VR	530-850	200-560	200-520	60-150

L'évolution des teneurs en ammonium relarguées au cours du temps dans les lixiviats des colonnes met en évidence le phénomène de retard observée pour la colonne J lors du suivi de la conductivité. C'est la seule espèce ionique qui permet de distinguer ce décalage, ce qui montre l'importance de ces ions lors la détermination de la conductivité en méthanogénèse. Le relargage des ions ammonium n'est en effet pas essentiellement régi par des phénomènes de lessivage, il est également indirectement relié à la dégradation des déchets se déroulant lors des premières étapes de dégradation.

Les effets de la recirculation du lixiviat sur le relargage en ammonium sont donc moins importants sur des déchets vieux en partie dégradés que sur des déchets frais.

Ces ions mesurés dans les différents lixiviats représente les principales espèces présentes dans un lixiviat de décharge. Toutefois, afin de valider la prise en compte de tous les cations et anions des lixiviats, la détermination de la balance ionique est effectuée sur chaque lixiviat des colonnes au bout de 440 jours de dégradation.

Les cations considérés pour estimer cet équilibre sont les suivants : Ca²⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, NH₄⁺ et les anions pris en compte sont : Cl⁻, SO₄²⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻. L'estimation de la somme des cations et anions mesurés dans les lixiviats a permis de mettre en évidence une déficience en composés anioniques par rapport aux cationiques. Des composés chargés négativement, autres que les sels comme les colloïdes, les argiles, les composés organiques peuvent toutefois correspondre aux teneurs manquantes évaluées à 50 °F pour les lixiviats des colonnes JR (soit 31 % de la balance ionique globale) et VR (soit 21 % de la balance ionique globale) et à environ 30° F pour ceux des colonnes J (soit environ 39 % de la balance ionique globale) et V (soit 37 % de la balance ionique globale). Cette différence en anions entre les colonnes recirculées ou non peut être associée à l'accumulation de certaines espèces anioniques comme les chlorures au cours de la recirculation.

III.1.1.5 Détermination des teneurs en métaux lourds

Les mesures en métaux lourds (Cu, Ni, Pb, Zn et Cd) n'ont été effectuées qu'à partir de 100 jours de dégradation. Les teneurs en Cadmium et en Plomb se trouvent en dessous des limites de détection pour l'ensemble des lixiviats, soit inférieures à 3 µg/L.

Tableau III- 25 : Teneurs en métaux lourds des lixiviats des colonnes

	Phase Acétogène/Méthanogène		
	Cu (µg/L)	Ni (µg/L)	Zn (µg/L)
Colonne JR	20-60	60-560	40-170
Colonne J	15-100	50-525	60-180
Colonne V	9-60	90-175	75-160
Colonne VR	10-30	90-175	70-250

Dans l'ensemble, les teneurs en métaux des lixiviats sont faibles, ne dépassant pas les 560 µg/L. Ce résultat confirme les données de la littérature, qui indiquent que la plupart des métaux lourds reste piégé dans les déchets (Martensson et al., 1999). Toutefois, ces analyses ont été effectuées sur des lixiviats en partie stabilisés, à la fin des phénomènes de dégradation, ce qui ne permet pas d'avoir une évolution complète de ces espèces métalliques au cours du temps. Il semble par exemple que les valeurs de nickel mesurées pour les lixiviats des colonnes de déchets frais, étaient plus importantes avant les 100 jours de dégradation, car une forte atténuation est visible entre 110 et 130 jours de dégradation. D'après la littérature, le nickel et le zinc sont les éléments les plus lixiviables par un déchet frais (Legret, 1993), ce phénomène ne peut pas être vérifié avec les résultats obtenus car les valeurs fournies sont exprimées en concentration, non en cumul massique. De plus, la quantité précise de métaux lourds contenus dans chaque déchet n'a pas été évaluée.

Les teneurs en nickel et en zinc semblent de plus dépendre davantage des étapes de dégradation que les teneurs en cuivre, car les variations en terme de concentration sont plus importantes. Les teneurs trouvées pour ces différents métaux vérifient l'ordre de grandeur des concentrations massiques données par Christensen et Kjeldsen (1989) et Pohland et al. (1983) en phase acétogénèse et méthanogénèse, à savoir Zn>Ni>Cu>Pb>Cd. Cet ordre a été également mis en évidence lors des tests de lixiviation dans l'eau et dans le lixiviat réalisés avec les déchets de 20 ans.

Peu de différences sont observées entre les diverses colonnes, malgré des différences dans la nature des déchets et dans le type d'injection réalisée. Les seuls écarts significatifs apparaissent pour les mesures du cuivre, entre les colonnes recirculées ou non. Les teneurs en cuivre sont plus faibles pour les colonnes avec recirculation du lixiviat, ce qui peut soit laisser penser que le débit plus important en injection de lixiviat a plus rapidement lessivé les teneurs en cuivre, ou soit que la percolation d'un liquide chargé en composés organiques et en sels dans la colonne de déchet a atténué le relargage des métaux, par des phénomènes de complexation par exemple. Le cuivre est notamment réputé pour être fortement lié à la phase organique.

Ce phénomène n'est toutefois pas visible pour le nickel et le zinc, où les teneurs en métaux semblent légèrement plus importantes pour les colonnes avec recirculation. Cette légère accumulation en sels métalliques en sortie de colonne confirme celle identifiée avec les ions chlorures et potassium, sur les colonnes JR et VR.

En conclusion, l'évolution au cours du temps des paramètres mesurés sur les lixiviats révèle leur importance pour notamment :

- mettre en évidence les différentes phases de dégradation
- montrer l'effet de la recirculation du lixiviat sur l'accélération de la dégradation
- mettre en évidence un phénomène d'accumulation lors de la recirculation du lixiviat

Les paramètres indicateurs des différents phénomènes sont présentés tableau III-26.

Tableau III- 26 : Paramètres indicateurs de l'effet de la recirculation du lixiviat sur la dégradation

Paramètres	Mise en évidence des phases de dégradation	Effet de la recirculation du lixiviat sur l'accélération de la dégradation	Mise en évidence du phénomène d'accumulation par la recirculation
pH	+	-	-
TAC	++	+	-
E _H	+	+	-
AGV	++	+	-
DCO	++	+	+
Absorbance UV à 254 nm	+	+	-
N _{total}	+	++	-
MES	+	+	-
Conductivité	+	+	++
Chlorure	-	-	++
Potassium	-	-	+
Sulfate	++	-	-
Calcium	++	-	-
Cuivre	ND	+	-
Nickel	ND	-	+
Zinc	ND	-	+

III.1.1.6 Estimation des cumuls massiques de certains paramètres : DCO, Cl⁻ et K⁺

Le suivi des teneurs en matière organique et en ions des lixiviats au cours du temps met en évidence des évolutions significatives de ces composés pour les différents types de colonne, notamment au cours des différentes phases de dégradation et lors de la recirculation du lixiviat. Ainsi, à partir des concentrations en polluants uniquement, il est possible de montrer une accélération de la dégradation des déchets par recirculation. Toutefois, comme les débits d'injection des colonnes et les masses de déchets sont différents d'une colonne à une autre, il apparaît plus judicieux pour estimer la quantité de pollution relarguée par chaque colonne, d'exprimer le relargage pour chaque espèce sous forme de cumuls massiques.

- Quantité de matière relarguée lors de la phase de saturation/désaturation

Cette étape a été réalisée sur chaque colonne de déchet avant le début du suivi analytique des lixiviats, dans le but de produire une quantité suffisante de lixiviat pour la recirculation et également pour amorcer la dégradation des déchets. L'important volume de lixiviat récupéré en sortie a donc permis de lixivier rapidement une partie des polluants présents dans les déchets.

Les quantités, en particulier de matière oxydable, de chlorures et de potassium ont donc été estimées pour chaque colonne (tableau III-27) et devront être prises en compte dans le bilan des quantités polluantes lixiviées par chaque déchet.

Tableau III- 27 : Masses relarguées lors de la désaturation des colonnes

	DCO (gO ₂ /kg de déchets)	Cl (gCl/kg de déchets)	K (gK/kg de déchets)
Colonne JR	9,7	0,58	0,30
Colonne J	10,3	0,5	0,27
Colonne V	6,7	0,47	0,30
Colonne VR	5,9	0,57	0,35

La saturation ayant été effectuée dans les mêmes conditions pour toutes les colonnes, peu de différences apparaissent entre les différents couples de colonnes : JR/J et VR/V. Ces résultats

vérifient toutefois que les déchets frais ont été reconstitués dans les mêmes proportions dans les colonnes JR et J, ainsi que les déchets âgés de 8 ans dans les colonnes V et VR.

Les déchets âgés de 8 ans relarguent des quantités en matière oxydable, 1,4 à 1,5 fois moins importantes que celles des déchets frais. Ce résultat est cohérent dans le sens où ces déchets ont déjà subi une lixiviation de leur potentiel polluant sur décharge. Toutefois, ce lessivage sur site qui a duré 7 à 8 ans semble très faible, si l'on compare la pollution relarguée par un déchet frais et celle encore présente dans un déchet de 8 ans. Les phénomènes de lessivage sur décharge apparaissent très lents et complètement disproportionnés à ce que l'on peut obtenir en laboratoire où les débits d'injection sont contrôlés.

Les quantités en chlorures et en potassium relargués par les déchets de 8 ans sont encore importantes et quasiment aussi élevées que celles des déchets frais. Même si le lessivage produit sur site n'a pu évacuer que très peu de chlorures et de potassium de ces déchets, il est possible de supposer que leur composition soit à la base fortement chargée en espèces ioniques. Les hypothèses émises sont les suivantes : soit les déchets ont été prélevés avec une quantité non négligeable de déchets industriels, riches en éléments minéraux et métalliques, ce qui leur procure des quantités en ions importantes ou soit le remplacement des déchets putrescibles par les fines lors de la reconstitution des déchets des colonnes V et VR a augmenté la proportion en composés ioniques des déchets. Ces composés de petite taille, très dégradés apparaissent justement d'après la littérature (Flyhammar, 1997) chargés en espèces métalliques, ce qui expliquerait les fortes teneurs de sels lixiviés dans les colonnes V et VR.

- Quantité de matière relarguée lors de la recirculation du lixiviat

Afin de réaliser ces cumuls, il a fallu intégrer la courbe d'évolution de l'espèce considérée en fonction du volume de lixiviat produit, chaque jour.

Comme les analyses des lixiviats n'étaient effectuées que toutes les 3 semaines environ, la qualité journalière des lixiviats a été estimée par interpolation linéaire.

Ce calcul a été évalué pour toute la période de recirculation, soit durant 394 jours (tableau III-28). Des analyses de la cuve où a été stocké le lixiviat recirculé ont indiqué une consommation naturelle, très rapide de la charge organique du lixiviat, alors que les teneurs en chlorures et en potassium ont augmenté notamment pour la cuve de la colonne VR. Une estimation des quantités en matière oxydable, en chlorures et en potassium apportées dans le lixiviat recirculé a permis d'évaluer les quantités réelles relarguées par les déchets des colonnes. Les résultats obtenus pour les colonnes JR et VR sont présentés de façon à mettre en évidence :

- la quantité de matière mesurée directement en sortie de colonne, notée « sortie »
- la quantité de matière contenue dans le lixiviat recirculé sur les déchets notée « recirculé »
- la quantité de matière relarguée réellement par les déchets des colonnes, notée « déchet » qui correspond à : « sortie » - « recirculé »

Tableau III- 28 : Masses relarguées par les différentes colonnes de déchets lors de la recirculation

	Colonne JR			Colonne J	Colonne V	Colonne VR		
	sortie	recirculé	déchet			sortie	recirculé	déchet
DCO (gO₂/kg de déchets)	39,7	4,3	35,4	14	1,3	3,6	1,5	2,1
Cl (gCl/kg de déchets)	1,19	1,2	0	0,16	0,19	1,52	1,5	0
K (gK/kg de déchets)	0,97	0,5	0,47	0,74	0,59	0,97	1	0

La recirculation de lixiviat semble épuiser plus rapidement la quantité de polluants présente dans les déchets, en particulier la matière oxydable. Les rapports estimés entre la quantité de matière oxydable relarguée par les colonnes avec recirculation et la quantité de matière relarguée par les colonnes sans recirculation sont de : 2,5 pour les déchets frais et de 1,7 pour les déchets de 8 ans.

Il est difficile d’associer ce fort lessivage à un phénomène unique, qui peut provenir soit du fort volume de liquide passé lors de la recirculation (1,8 fois supérieur à celui de l’irrigation) ou soit de la charge organique recirculée.

Peu d’effet de la recirculation avait été mis en évidence sur la qualité du lixiviat relargué par la colonne VR par rapport à la colonne V, alors qu’en terme de quantité de matière oxydable relarguée, les écarts sont nets. Les résultats obtenus à partir des concentrations en polluants n’apparaissent pas toujours comme de bons indicateurs des phénomènes, surtout lorsque les débits diffèrent d’une colonne à une autre.

Si l’on compare la quantité de pollution lessivée par les deux types de déchet, il est normal de trouver que les colonnes de déchets âgés de 8 ans relarguent 18 à 23 fois moins de matière oxydable que les colonnes de déchets frais. Les écarts sont beaucoup plus importants que lors de l’étape de désaturation, qui consistait à un simple lessivage. Les déchets frais n’avaient pas encore commencé à se dégrader.

L’effet de la recirculation sur le relargage des ions chlorures et des ions potassium apparaît néfaste dans le sens où la quantité relarguée par les déchets est masquée par la quantité apportée par le lixiviat recirculé, en particulier pour les ions chlorures. Ces espèces se concentrent dans les cuves de recirculation et limitent ainsi le relargage de ces éléments présents dans les déchets des colonnes. Le même phénomène est observé pour les ions potassium relargués par la colonne VR. La recirculation d’un lixiviat fortement chargé en ions sur un déchet fortement dégradé semble davantage ralentir l’expulsion de ces espèces polluantes que leur accélération.

Le lessivage classique avec de l’eau distillée semble le procédé le mieux adapté pour libérer ces espèces et ainsi les épuiser des déchets. La phase de saturation/désaturation a en effet permis d’extraire davantage de pollution organique et ionique des déchets âgés de 8 ans que la phase de recirculation, d’injection d’eau.

III.1.2 Suivi du biogaz

En parallèle des analyses des lixiviats, la production et les teneurs en CO₂ et CH₄ du biogaz produit par les 4 colonnes sont mesurées en continu.

III.1.2.1 Biogaz, dioxyde de carbone et méthane produits par les colonnes de déchets

Le suivi a commencé au bout du 46^{ème} jour de dégradation, qui correspond au début de la recirculation du lixiviat sur les colonnes JR et VR et de l’injection d’eau sur les colonnes J et V.

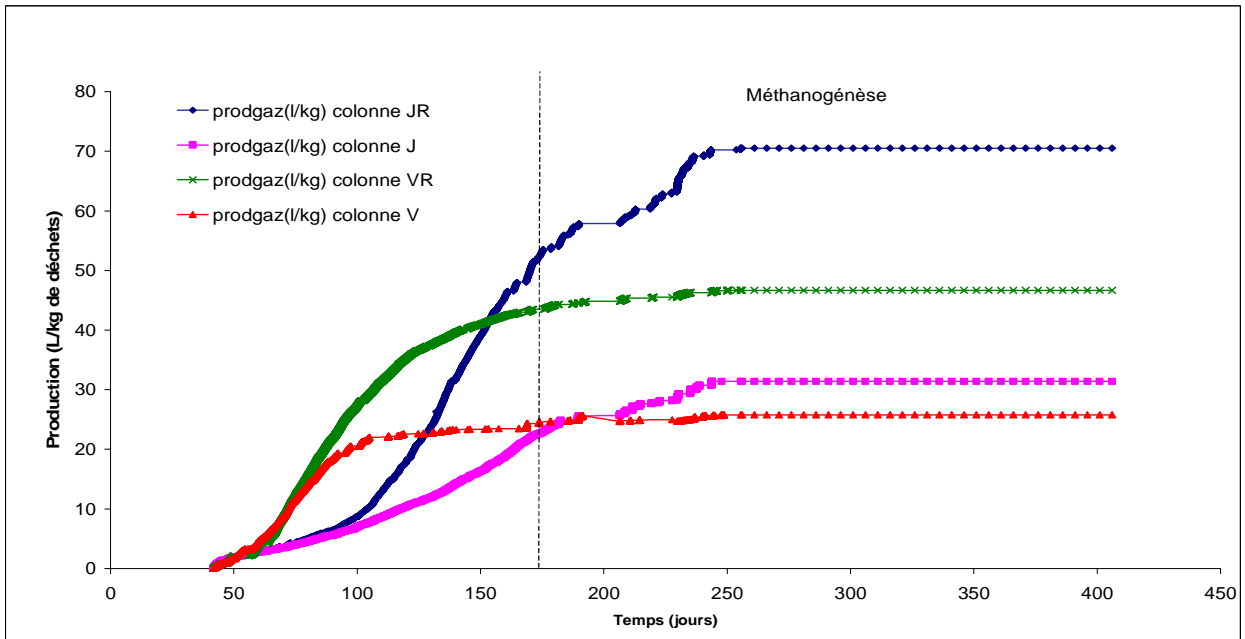


Figure III- 37 : Evolution de la production de biogaz des colonnes de déchets

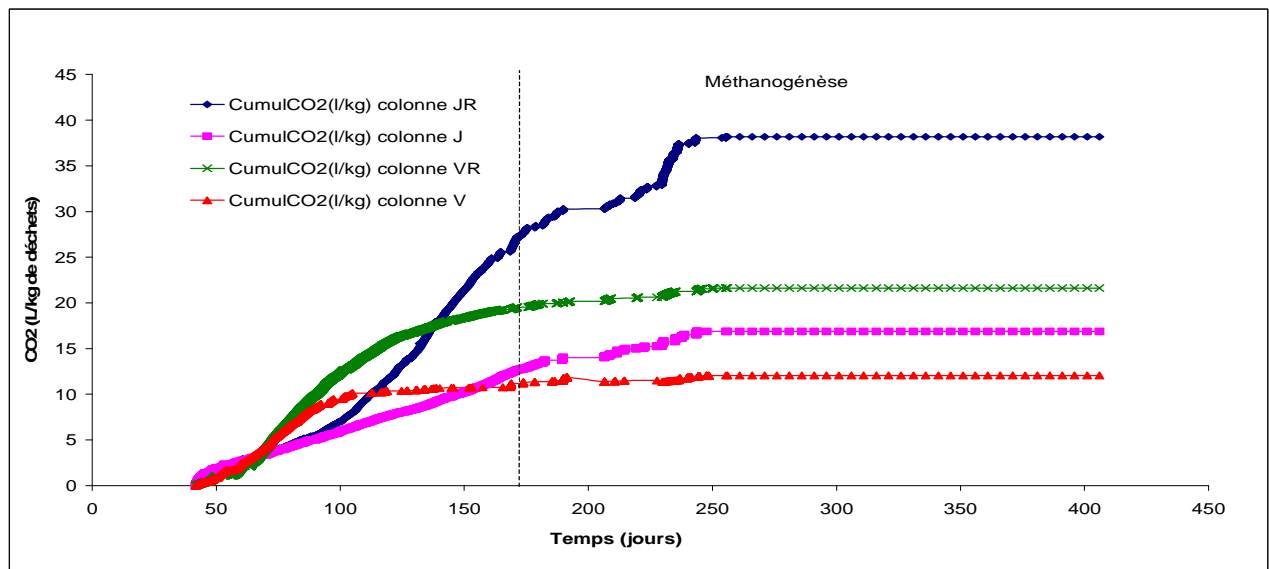


Figure III- 38 : Evolution de la production de CO₂ des colonnes de déchets

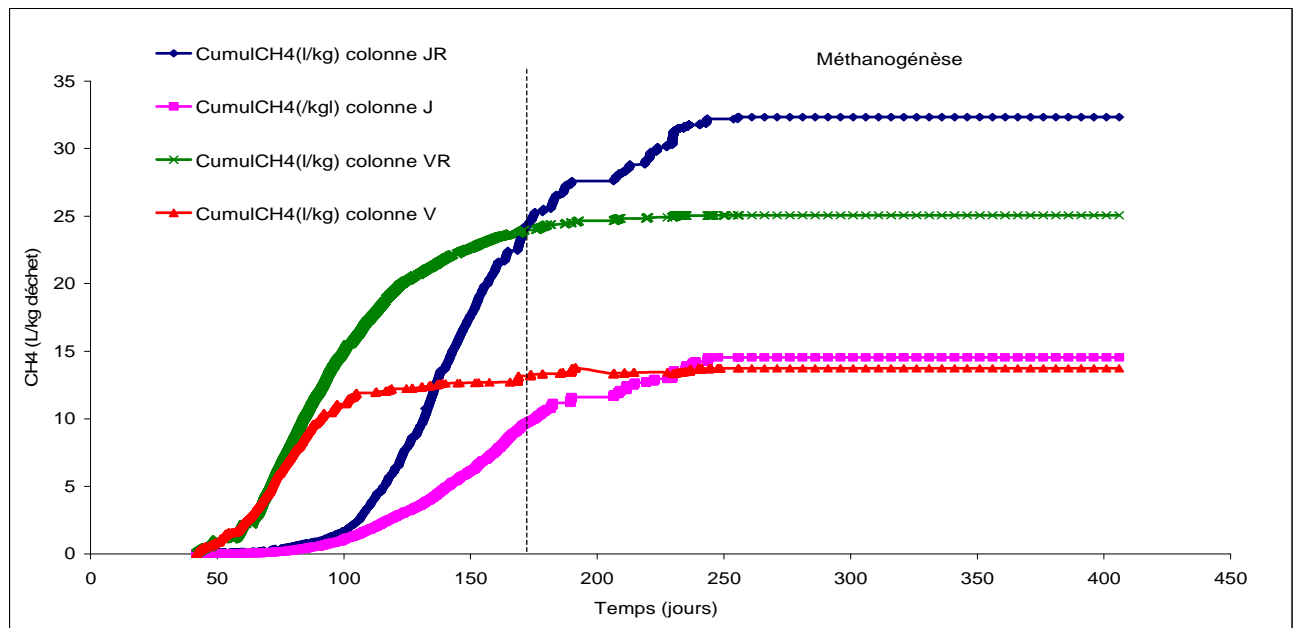


Figure III- 39 : Evolution de la production de CH₄ des colonnes de déchets

- Quantités de gaz produits au cours du temps

Les figures III-37 ; III-38 ; III-39 indiquent une production de biogaz plus importante pour les colonnes subissant la recirculation de lixiviat : environ 70 L/kg de déchet pour la colonne JR et 46 L/kg de déchet pour la colonne VR.

Les productions de biogaz des colonnes de déchets frais évoluent progressivement jusqu'à 100 jours de dégradation puis il y a une augmentation rapide de la production surtout visible dans la colonne JR (pente de la courbe importante). Les déchets vieux produisent des quantités importantes de biogaz dès le début du suivi mais arrivent rapidement à un palier qui peut indiquer la fin de leur potentiel en biogaz. Ces évolutions au cours du temps vérifient celles obtenues pour les concentrations en polluants des lixiviats : les colonnes de déchets âgés de 8 ans sont rapidement dans un état caractérisant la méthanogénèse, ce qui justifie une fois de plus leur état de dégradation avancé.

En conclusion, la recirculation de lixiviat a permis une accélération des volumes de gaz produits. En effet pour atteindre un même volume de biogaz produit on peut observer un décalage de temps allant jusqu'à 90 -100 jours par rapport aux colonnes non recirculées. Ce décalage pour un même volume produit augmente avec le temps. Il semble que les volumes de biogaz produits actuellement par les colonnes JR et VR ne seront jamais atteints par les colonnes J et V ou dans un temps proche de l'infini.

Au bout de 440 jours de dégradation, les déchets de la colonne J ont produit 31 L de biogaz par kg de déchet, soit 2,2 fois moins que les déchets de la colonne JR, et les déchets de la colonne V ont généré 27 L de biogaz par kg de déchet, soit 1,7 fois moins que les déchets de la colonne VR. Ces mêmes rapports ont déjà été mis en évidence lors du calcul des quantités de matière oxydable relarguées dans les lixiviats pour les différentes colonnes, ce qui sous entend une forte corrélation entre cette quantité de matière oxydable mesurée dans le lixiviat et celle évacuée sous forme de biogaz.

Néanmoins, la quantité de matière organique présente dans les déchets âgés de 8 ans semble davantage transformée sous forme de biogaz que libérée dans le lixiviat.

- Composition du biogaz au cours du temps

Les teneurs en CO₂ et en CH₄ évoluent au cours de la dégradation des déchets, il apparaît donc intéressant d'évaluer leur répartition au cours du suivi du biogaz, produit par les différents déchets (tableau III-29). Trois phases d'évolution du biogaz se distinguent pour les colonnes J et JR :

- une légère croissance des volumes produits jusqu'au 50^{ième} jour de recirculation
- une forte accélération des volumes, en particulier de méthane de 50 à 125 jours de recirculation
- une plus faible augmentation des volumes puis une stabilisation de la production vers 200 jours de recirculation

Tableau III- 29 : Pourcentages de CO₂ et de CH₄ à différentes étapes de dégradation

	Au bout de 50 jours de recirculation		Au bout de 125 jours de recirculation		> 200 jours de recirculation		Vtotal de CO ₂ (L/kg de déchet)	Vtotal de CH ₄ (L/kg de déchet)
	% CO ₂	% CH ₄	% CO ₂	% CH ₄	% CO ₂	% CH ₄		
Colonne JR	80	20	53	47	54	46	37,7	32,3
Colonne J	85	15	57	43	54	46	16,5	14,5
Colonne V	46	54	45	55	47	53	12,7	14,3
Colonne VR	45	55	46	54	46	54	21,1	24,9

Le biogaz relargué par les déchets frais est au départ essentiellement sous forme de dioxyde de carbone, le méthane commence à être produit au bout de 30 jours de recirculation ou d'injection d'eau distillée. Les déchets âgés de 8 ans produisent rapidement du biogaz et notamment du méthane de l'ordre de 54-55 % contre 45-46 % de CO₂. Ces valeurs indiquent d'après les phases de dégradation théoriques (Yuen, 1999) que les déchets âgés de 8 ans se situent dans les dernières phases de dégradation, en fin d'acétogénèse ou au début de la méthanogénèse.

La recirculation du lixiviat permet de produire plus rapidement du méthane, si l'on compare les évolutions de la colonne JR par rapport à celles de J. Les déchets frais subissent une accélération de la dégradation lors de la recirculation alors que peu de différences sont observées pour la qualité du biogaz produit par les déchets âgés de 8 ans, que ce soit avec ou sans recirculation.

Rapidement, les colonnes de déchets frais produisent du méthane, jusqu'à 47 % du volume de biogaz total ; néanmoins le pourcentage en méthane produit reste inférieur à celui du dioxyde de carbone même lors de la phase de stabilisation. Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer ces proportions : soit l'appareil de mesure utilisé pour suivre en continu les volumes de gaz produits n'est pas assez sensible et ne permet pas d'inclure les faibles volumes de méthane produits, soit la production de méthane est lente et nécessite une durée de suivi encore plus importante pour atteindre les proportions caractéristiques de la méthanogénèse.

Ainsi, afin d'estimer si le biogaz susceptible d'être produit est libéré intégralement, le potentiel méthanogène de chaque type de déchet est mesuré de façon théorique et expérimentale.

III.1.2.2 Estimation du potentiel méthanogène des déchets des colonnes

- Mesure du potentiel méthanogène en effectuant des tests BMP

Les tests réalisés sur les déchets frais de composition type ADEME (cf I.4 de cette partie) et sur les déchets âgés de 8 ans ont donné les résultats suivants (tableau III-30) :

Tableau III- 30 : Comparaison des volumes de méthane mesurés pour les colonnes de déchets à ceux estimés par les tests BMP

	1 colonne de déchet frais de 28 kg			1 colonne de déchet âgé de 8 ans de 65 kg		
	colonne JR	colonne J	Vtest BMP obtenu pour 19,6 kg de déchets secs	colonne VR	Colonne V	Vtest BMP obtenu pour 39,6 kg de déchets secs
Volume de méthane (L)	904,4	406	3332	1618	929,5	1463

Les valeurs estimées par les tests BMP pour les colonnes de déchets apparaissent en particulier pour les colonnes de déchets frais fortement plus élevées que celles mesurés au cours du temps. En effet, un volume de 905 L est mesuré pour la colonne JR et de 406 L pour la colonne J, ce qui correspond respectivement à 27,1 % et à 12,2 % du potentiel méthanogène estimé par les tests BMP. Il semble que la production de biogaz obtenue sur les colonnes de déchets frais n'a pas été mesurée complètement, le suivi de 400 jours n'a peut être pas été suffisant.

Toutefois, la mise en œuvre de tests en colonnes et des tests BMP n'est pas comparable, la dégradation est optimisée lors de la réalisation de ces derniers tests, notamment par un broyage important des déchets, une température optimale et une forte agitation. De plus, dans ce type d'essai, toute la matière dégradée est transformée sous forme de biogaz, alors que sur les colonnes, une partie de la matière est également évacuée dans le lixiviat.

Les déchets de 8 ans de la colonne VR ont produit 1618 L de méthane, ce qui est très proche de la valeur obtenue avec les tests BMP. Tout le biogaz susceptible d'être produit par ce type de déchet semble avoir été relargué au bout de 400 jours de recirculation sur colonne. La production mesurée par la colonne V ne représente néanmoins que 60 % de la production estimée par les tests BMP. La recirculation du lixiviat a permis d'augmenter la production de biogaz produit jusqu'à complète minéralisation.

- Estimation du potentiel méthanogène théorique : G_0

Cette évaluation théorique est obtenue en calculant le taux de production théorique du modèle LOCM (annexe 4):

$$G_0 \text{ (m}^3\text{/tonne de déchet sec)} = (1 + (\% \text{CO}_2/\% \text{CH}_4)) * \text{Corg} * [0,014 * (T-273) + 0,28]$$

$\% \text{CO}_2/\% \text{CH}_4$: rapport mesuré sur les colonnes au bout de 200 jours de recirculation (tableau III-29)

Corg : carbone organique mesuré lors de la caractérisation des déchets frais et de 8 ans

T : température des colonnes de déchets (environ 35°C)

Tableau III- 31 : Paramètres et taux de production théorique calculés à partir des caractéristiques des déchets des colonnes

	$\% \text{CO}_2/\% \text{CH}_4$	Corg (kg/tonne de déchet sec)	T (K)	G_0 (m ³ /tonne de déchet sec)	Humidité des déchets	Masse de déchets secs dans les colonnes (kg)	G_0 ou volume de biogaz théorique (L)
Déchet frais	1,12	290	308	473,4	30 %	19,6	9278,6
Déchet âgé de 8 ans	0,82	250	308	350,3	39 %	39,65	13889,4

En connaissant la proportion de méthane présente dans le biogaz au bout de 200 jours de recirculation ou d'injection (tableau III-30), il est possible de déterminer le volume total théorique de méthane à produire par de telles colonnes. La colonne de déchets frais devrait produire théoriquement 4268 L de méthane et celle de déchets âgés de 8 ans devrait libérer 7361 L de méthane.

Ces volumes théoriques sont très éloignés de ceux mesurés en sortie de colonnes. La colonne JR relargue 20,7 % de ce volume au bout de 400 jours de recirculation et la colonne VR ne produit que 18 % du volume théorique calculé. Les volumes théoriques semblent surestimés par rapport aux valeurs réelles. Ce type de calcul considère souvent que le déchet est entièrement transformé sous forme de biogaz et complètement dégradé, ce qui est rarement le cas lors des manipulations expérimentales.

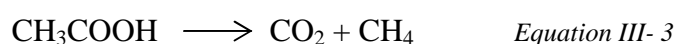
Les volumes de méthane mesurés semblent davantage comparables aux valeurs obtenues lors des tests BMP, également réalisés dans des conditions expérimentales.

En conclusion, les déchets de 8 ans semblent perdre une grande partie de leur matière biodégradable sous forme de biogaz et il est possible d'affirmer que la production de biogaz évacuée par la colonne VR est totale au bout de 400 jours de recirculation. La même colonne mais avec injection d'eau a atteint au bout du même temps 60 % de son potentiel. La recirculation du lixiviat semble être une technique performante pour l'accélération et l'augmentation de la production de biogaz des déchets, ce qui peut être valorisant sur site. En effet, une plus forte production de biogaz sur une durée plus courte pourrait permettre d'améliorer la réutilisation du biogaz par exemple sous forme de chaleur et d'énergie.

III.1.3 Cumuls massiques totaux en DCO des colonnes de déchets

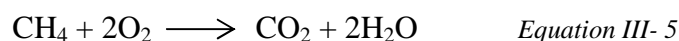
Les quantités de matière oxydable, mesurées par la quantité de DCO relarguée dans les différents lixiviats ont été estimées et ont montré de forts relargages pour les colonnes de déchets frais avec recirculation de lixiviat. Toutefois, en considérant la quantité de matière rejetée dans le biogaz, les colonnes de déchets vieux semblent épuiser une grosse partie de leur potentiel dans le biogaz, en proportion plus importante que les déchets frais. Ainsi, pour comparaison, les quantités de méthane produit sont retranscrites sous forme de cumuls massiques de matière oxydable.

Le volume de méthane produit est uniquement considéré car lors de la phase méthanogène, les réactions de dégradation aboutissent toujours à la formation de méthane.



De ce fait, le méthane produit semble plus approprié pour évaluer la quantité de matière dégradable présente dans les déchets que le dioxyde de carbone.

La quantité de méthane produite peut être ainsi exprimée comme une masse de DCO en évaluant la quantité d'oxygène nécessaire pour l'oxyder.



16 g de CH₄ réagissent avec 64 g d'oxygène pour aboutir à une oxydation complète

DCO (méthane) en gO₂ = 2,63*VCH₄ (Novella, 1999)

Les quantités de matière oxydable

- lessivées dans le lixiviat lors de la phase de saturation/désaturation
- relarguées dans le lixiviat lors de l'injection d'eau distillée ou lors de la recirculation de lixiviat
- évacuées sous forme de méthane

sont ainsi répertoriées pour toutes les colonnes de déchets (figure III-40) au bout de 440 jours de dégradation :

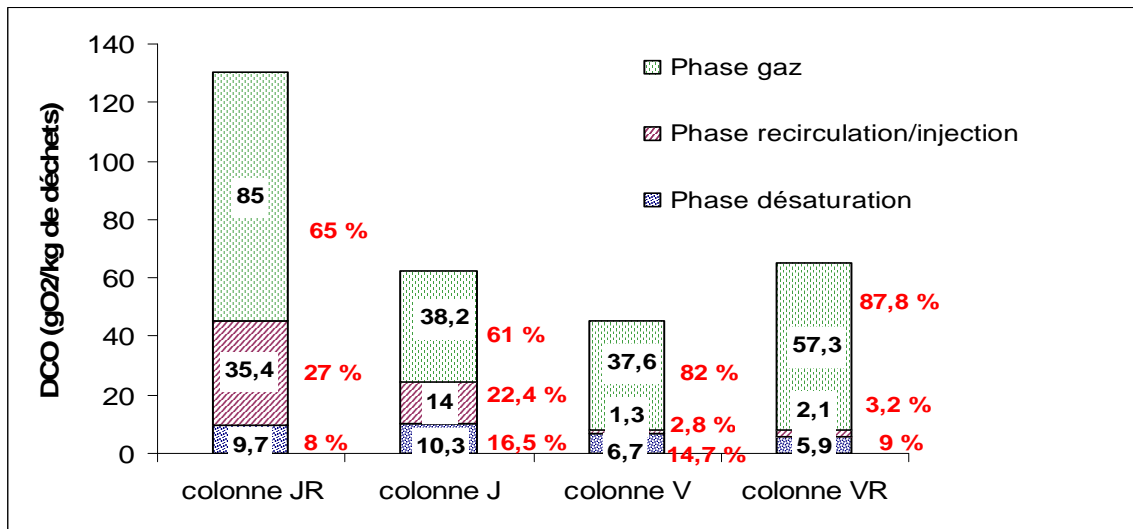


Figure III- 40 : Quantités de matière oxydable relarguées dans les lixiviats et dans le méthane au bout de 440 jours de dégradation

Pour l'ensemble des colonnes de déchets, la matière oxydable est majoritairement transformée et expulsée de la colonne sous forme de biogaz. Ce phénomène est d'autant plus important pour les colonnes de déchets vieux, qui ont environ 80 à 90 % de leur quantité de matière oxydable sous forme de méthane, alors que celle des déchets frais y est seulement présente à un peu plus de 60 %.

En effet, la dégradation des déchets des colonnes V et VR est réalisée directement en méthanogénèse dès le début de l'étude, or durant cette phase la transformation de la matière dégradée sous forme de méthane est favorisée au détriment de la quantité de matière oxydable relarguée dans les lixiviats.

La recirculation du lixiviat a permis d'augmenter la production de biogaz dans les colonnes de déchets frais et de déchets vieux, mais également la quantité de matière relarguée dans les lixiviats, en particulier pour la colonne JR.

- 2 fois plus de quantité de matière oxydable sont relarguées par la colonne JR par rapport à J
- 1,4 fois plus de quantité de matière oxydable sont relarguées par la colonne VR par rapport à V

L'effet de la recirculation du lixiviat sur le relargage est moins important pour les déchets âgés de 8 ans, cette différence pouvant être expliquée par un relargage dans les lixiviats plus faible pour ces déchets.

Peu de différences sont en effet observées entre les colonnes V et VR en terme de relargage dans le lixiviat. La phase de désaturation réalisée au début de l'étude masque encore plus les écarts de relargage dans le lixiviat pour ces colonnes.

La quantité totale de matière oxydable mesurée est néanmoins plus élevée pour les déchets frais : 2 fois plus importante que celle estimée pour la colonne VR. Toutefois, la transformation de la matière dégradée sous forme de biogaz semble plus rapide et plus performante en terme de relargage que la lixiviation. Il est possible de supposer que la production de biogaz atteinte par les colonnes de déchets frais au bout de 440 jours de suivi n'est pas complète et fausse les comparaisons entre les colonnes de déchets âgés de 8 ans.

Le potentiel en matière oxydable contenue dans des déchets âgés de 8 ans apparaît encore important en comparaison à ce qui est généré par un déchet frais, ce qui peut laisser penser que très peu de matière dégradable est relarguée au bout de 8 ans sur site. La quantité de matière polluante présente dans ce déchet était toutefois à la base peut être très élevée par rapport à celle du déchet frais de composition type ADEME.

III.2 Etude sur colonnes remplies de déchets en majorité fermentescibles

Deux types de colonnes de déchet frais sont utilisés : une colonne subissant la recirculation du lixiviat au cours du temps, nommée colonne test et une autre de même composition avec une simple irrigation, nommée colonne témoin. La recirculation du lixiviat ou l'injection d'eau est commencée 36 jours après la mise en place des déchets en colonne. L'injection réalisée sur la colonne test consiste en une alimentation en lixiviat (de 540 mL/j) et en eau (de 110 mL/j). La colonne témoin reçoit uniquement 110 mL d'eau par jour.

Leur composition est fortement enrichie avec des déchets fermentescibles (tableau II-11, partie Matériels et Méthodes), qui représentent 62,5 % de la masse.

Sur ces colonnes, seul le lixiviat est analysé au cours de la dégradation des déchets, le biogaz produit n'est pas mesuré.

III.2.1 Suivi analytique des lixiviats

III.2.1.1 Evolution de la teneur en matière oxydable des lixiviats : DCO

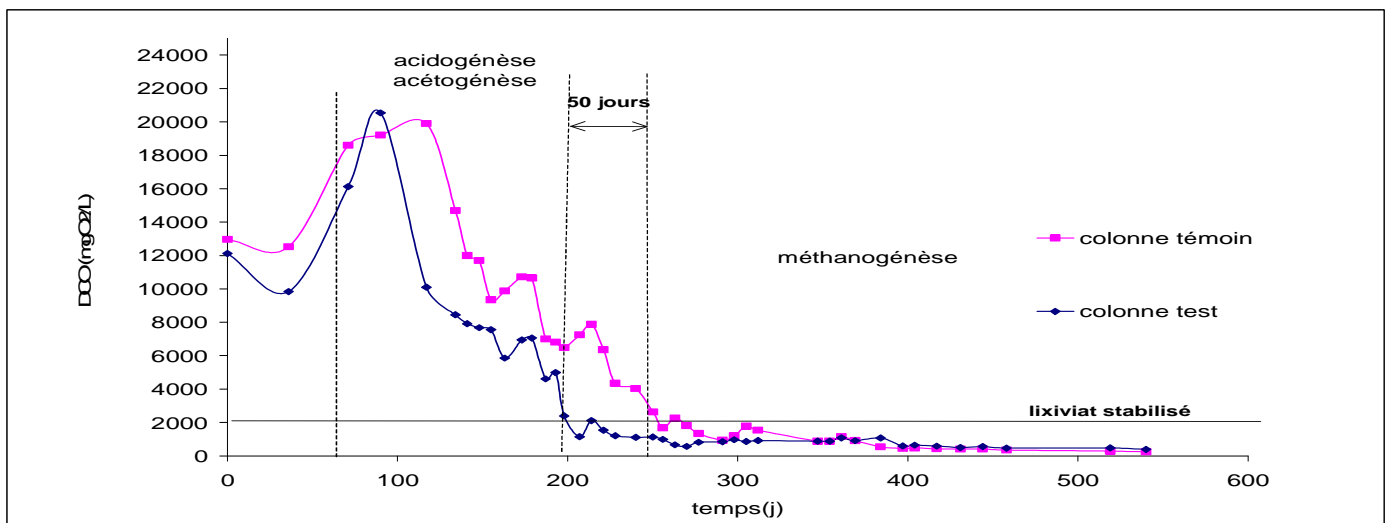


Figure III- 41 : Evolution de la DCO des lixiviats des colonnes test et témoin

L'évolution de la Demande Chimique en Oxygène met en évidence un léger retard dans les teneurs relarguées par la colonne témoin, le lixiviat de la colonne test atteint en effet des valeurs proches d'un lixiviat dit « stabilisé » selon Millot (1986), vers 200 jours de dégradation alors que ce type de lixiviat est atteint au bout de 250 jours pour la colonne témoin.

Toutefois, à partir de 350 jours de dégradation, les valeurs de la colonne témoin deviennent identiques puis inférieures à celles de la colonne test. A ce stade de la dégradation, l'irrigation des déchets de la colonne témoin permet d'évacuer encore une partie de la quantité de matière oxydable présente dans les déchets alors que la recirculation du lixiviat conserve sur la colonne test un potentiel de pollution, en majorité apporté par le lixiviat réinjecté.

Le suivi de ce paramètre a également permis de distinguer les principales phases de dégradation des déchets : acidogénèse/acétogénèse, méthanogénèse. Les périodes obtenues pour chaque colonne de déchets ainsi que leurs caractéristiques sont présentées tableau III-32.

Tableau III- 32 : Caractéristiques et périodes des phases de dégradation déterminées par le suivi des lixiviats des colonnes test et témoin

	Phase I : hydrolyse	Phase II : acidogénèse/acétogénèse	Phase III : méthanogénèse/maturation
colonne test	de 0 à 80 jours	de 80 à 200 jours	Au-delà de 200 jours
colonne témoin	de 0 à 80 jours	de 80 à 250 jours	Au-delà de 250 jours
Caractéristiques	pH	5,5-6,5	6,5-7,5
	E _H	-170 – -240 mV	-200 – -310 mV
	TAC	4 – 7 gCaCO ₃ /L	3 – 6 gCaCO ₃ /L
	DCO	9800-19000 mgO ₂ /L	980-20500 mgO ₂ /L
	DBO ₅ /DCO	0,26-0,30	0,25-0,8
	AGV	ND	0,4 - 6 gCH ₃ COOH/L
	Norg	ND	424 – 1500 mgN/L
	NH ₄ ⁺	ND	100-400 mgN/L
	Cl ⁻	30-90 mg/L	30 – 100 mg/L
	SO ₄ ²⁻	2,6 – 12 mg/L	2-200 mg/L
	Ca ²⁺	500-800 mg/L	50 – 2650 mg/L
	K ⁺	ND	50 – 200 mg/L
	Na ⁺	ND	60-260 mg/L

La mesure des métaux lourds dans les lixiviats n’a pu être réalisée qu’au bout de 200 jours de dégradation, en fin d’acétogénèse. Les valeurs relevées indiquent de faibles teneurs, en dessous des limites de détection pour le plomb (< 3 µg/L) et pour le cadmium (< 0,3 µg/L). Les teneurs en cuivre et en nickel ont été évaluées (tableau III-33).

Tableau III- 33 : Teneurs en cuivre et en nickel des lixiviats des colonnes test et témoin

	Cu (µg/L)	Ni (µg/L)
Colonne test	6 – 8	70 – 78
Colonne témoin	12 – 13	100 – 121

Les lixiviats issus de la colonne subissant la recirculation du lixiviat, présentent des teneurs en métaux lourds plus faibles, signe d’une atténuation de ce type de polluants par injection de lixiviat.

Les évolutions obtenues au cours des phases de dégradation (tableau III-32) pour les paramètres mesurés apparaissent cohérentes et valident celles mesurées avec les colonnes de composition type ADEME (colonnes J et JR). Les paramètres représentatifs des différentes étapes de dégradation : DCO, TAC, AGV, Norg, Ca²⁺, SO₄²⁻ sont à nouveau mis en valeur.

Le lixiviat issu de la colonne test, présente au cours du temps des teneurs en chlorures plus élevées que celles mesurées dans la colonne témoin, ce qui vérifie les phénomènes d’accumulation mis en évidence pour les colonnes J et JR.

Une des particularités de ces lixiviats se situe au niveau de la teneur en azote organique qui représente 60 à 80 % de l’azote kjeldhal durant les différentes phases de dégradation. En effet, au bout de 543 jours de dégradation, les teneurs en azote mesurées dans les lixiviats sont encore importantes et essentiellement sous forme organique. Il est possible de considérer que la composition en majorité fermentescible de ces déchets a généré une forte teneur en composés azotés, longue à lessiver.

Cependant, cette forte quantité d'éléments organiques dans ces déchets n'est pas confirmée par la mesure de la DCO des lixiviats relargués, il apparaît donc essentiel d'évaluer les quantités de matière par exemple oxydable relarguées par ces déchets pour conclure sur la pollution évacuée et sur les effets de la recirculation de lixiviat sur de tels déchets.

III.2.1.2 Estimation des cumuls massiques des colonnes test et témoin

- Quantité de matière oxydable relarguée lors de la recirculation du lixiviat

Cette phase a duré 507 jours ; le suivi analytique des lixiviats produits par la colonne test (« sortie »), la colonne témoin et l'analyse du lixiviat de la cuve de recirculation (« recirculé ») ainsi que la mesure des volumes produits au cours du temps, ont permis d'évaluer les masses de matière oxydable relarguées par chaque déchet.

Tableau III- 34 : Quantités de matière relarguées par les déchets des colonnes test et témoin

	Colonne test			Colonne témoin
	sortie	recirculé	déchet	
DCO (gO₂/kg de déchet)	35,0	24,1	11,9	8,7
Cl (gCl/kg de déchet)	0,62	0,45	0,17	0,07
K (gK/kg de déchet)	0,78	0,73	0,05	0,13

Les déchets de la colonne test relargue 1,4 fois plus de matière oxydable que ceux de la colonne témoin, malgré une forte quantité de matière apportée par le lixiviat recirculé, qui représente 70 % de la quantité mesurée en sortie de la colonne test. L'application d'un débit 5 fois supérieur à celui de la colonne témoin peut expliquer ce plus fort relargage.

La quantité de potassium lessivée par la colonne test est limitée, en comparaison à une irrigation classique, alors que celle en chlorure est augmentée par la recirculation. Le relargage de ces espèces dépend fortement de la qualité du lixiviat réinjecté. Dans l'ensemble, la recirculation concentre le relargage de ces ions en sortie, alors que la part réellement lessivée par les déchets est faible (de 10 % à 30 %) dans les cas les plus favorables.

Afin de mettre en évidence les effets de la recirculation du lixiviat, il est indispensable de comparer les résultats obtenus par les 2 types de colonnes utilisées.

III.2.2 Synthèse des résultats des colonnes de déchets utilisées

Les résultats des colonnes de déchets frais : témoin/test et J/JR sont comparés (tableau III-35), les phénomènes suivants sont remarqués :

- La quantité de matière oxydable relarguée est plus importante pour les colonnes de déchets ayant subi la recirculation du lixiviat.

Le débit de recirculation est en effet 4 à 5 fois plus élevé que celui des colonnes avec irrigation, ce qui a permis d'augmenter la pollution relarguée. Toutefois, la qualité du lixiviat recirculé a également un impact sur le relargage. La colonne test libère moins de matière oxydable que la colonne JR, alors que les déchets sont dans le même état de dégradation. Le relargage de ces espèces s'effectue différemment dans ces colonnes : la majorité du relargage de la colonne test se réalise lors de la phase de désaturation, puis de façon moins excessive durant la phase de recirculation, alors que le phénomène inverse est mis en évidence pour la colonne JR. Les différences observées peuvent s'expliquer par la composition différente des déchets ou par la qualité différente du lixiviat recirculé. La composition plus fermentescible

des déchets de la colonne test a pu par exemple favoriser la transformation de la matière sous forme de biogaz au détriment de son relargage dans le lixiviat. Cependant, vu que la mesure du gaz n'a pas été réalisée, il est difficile de confirmer cette hypothèse. Le type de lixiviat recirculé sur la colonne test, comparé à celui de la colonne JR apparaît toutefois bien différent car stocké dans des conditions différentes. La température de stockage peut en effet modifier le type de microorganismes présents dans le lixiviat et avoir un rôle ainsi sur la consommation de la matière au sein de la cuve de recirculation. De même, le volume de stockage était plus faible (facteur 4 par rapport à la colonne JR) dans le cas de la colonne test, donc beaucoup plus vite renouvelé et davantage représentatif du lixiviat en sortie de colonne que celui de la colonne JR. Le temps de résidence du lixiviat dans les 2 cuves étant totalement différent, il est possible de supposer qu'un plus long stockage va induire une consommation naturelle de la matière et une évolution de la matière organique plus évidentes que lors d'un bref stockage. Le lixiviat recirculé sur la colonne test serait donc davantage en équilibre avec le lixiviat relargué que celui de la colonne JR, ce qui expliquerait notamment de plus grandes difficultés à évacuer les espèces polluantes pour les déchets de la colonne test. Ce type de phénomène a déjà été mis en évidence lors des tests de lixiviation réalisés avec le déchet de 20 ans et le lixiviat de Crézin.

- Les quantités d'ions chlorure et potassium sont fortement lessivées lors de la phase de désaturation, réalisée avec un grand volume d'eau.

60 à 90 % de ces espèces sont évacués par ce phénomène, en particulier pour les colonnes de déchets qui subissent ensuite la recirculation de lixiviat. En effet, pour ces colonnes, le relargage de ces ions est limité lorsque le lixiviat recirculé est déjà riche en ces éléments. La recirculation de lixiviat provoque alors une accumulation de ces espèces dans les lixiviats relargués.

- Un lixiviat dit « stabilisé » ($DCO < 2000 \text{ mgO}_2/\text{L}$) est atteint plus rapidement sur les colonnes avec recirculation.

L'écart de temps entre les colonnes recirculées ou non est plus marqué pour les colonnes de déchets en majorité fermentescibles. Il s'avère justement que sur cette colonne, le débit de recirculation est 5 fois supérieur à celui de la colonne avec injection d'eau, il était 4 fois supérieur sur la colonne JR par rapport à la colonne J.

La quantité de déchets présente dans les colonnes de déchets semble se corrélérer à la durée nécessaire pour atteindre un tel lixiviat. Plus la masse de déchets est importante, plus la durée est décalée dans le temps. Les déchets des colonnes J/JR et test/témoin sont pourtant de composition différente. A ce stade de la dégradation, le lixiviat semble peu représentatif de la composition des déchets.

- Les déchets de la colonne témoin relargue plus de matière oxydable que la colonne J.

Ce résultat est toutefois valable sur la quantité totale relarguée, non sur celle lessivée lors de la phase d'irrigation. Il semble en effet, que 60 à 70 % de la matière oxydable des déchets de la colonne témoin ait été évacuée lors de la phase de saturation/désaturation. Cette étape a été très poussée sur ces colonnes, les déchets ayant été saturés au fur et à mesure du remplissage des colonnes. Ce fort lessivage a donc expulsé toute la matière facilement relarguable avant le début du suivi. Les faibles valeurs de DCO, mesurées sur les lixiviats des colonnes test et témoin le confirment.

La composition plus fermentescible des déchets de la colonne témoin semble avoir permis un relargage de matière oxydable plus important. A l'inverse, ces déchets semblent contenir moins d'espèces minérales, comme les chlorures et le potassium que les déchets de composition ADEME.

Tableau III- 35 : Caractéristiques et résultats obtenus entre les différentes colonnes utilisées

	Colonnes de déchets type ADEME	Colonnes de déchets fermentescibles
Caractéristiques	<ul style="list-style-type: none"> -masse déchet = 28 kg -28,6 % de putrescibles (déchet ADEME de 1993) -déchets broyés (3 cm) et saturés -ajout de boues de STEP (5 % masse) -T°C des déchets = 40 -Vcuve = 80 L chauffée (T°C = 40) -Colonne J : injection d'eau distillée (Q = 110 mL/j) -Colonne JR : recirculation de lixiviat (Q = 540 mL/j) 	<ul style="list-style-type: none"> -masse déchet = 41 kg -62 % de putrescibles -déchets broyés (3 cm) et saturés -T°C des déchets = 30 -Vcuve = 20 L (T°C = 25) -Colonne témoin : injection d'eau distillée (Q = 110 mL/j) -Colonne test : recirculation de lixiviat (Q = 540 mL/j) et injection d'eau distillée (Q = 110 mL/j)
Résultats	<ul style="list-style-type: none"> -[DCO] élevée en acidogénèse pour colonne JR et J (50000 mgO₂/L) -lixiviat stabilisé rapidement à t = 140 jours pour JR et 170 jours pour J (Δt = 30 j) -quantités totales de matière oxydable relarguées : 45,1 gO₂/kg de déchet pour JR et 24,3 gO₂/kg de déchet pour J pendant la phase de désaturation et de recirculation de 394 jours -quantités totales de chlorures relargués : 0,6 gCl/kg de déchets pour JR et 0,7 gCl/kg de déchets pour J -quantités totales de potassium relargués : 0,8 gK/kg de déchets pour JR et 1,0 gK/kg de déchets pour J 	<ul style="list-style-type: none"> -[DCO] + faible, de l'ordre de 20000 mgO₂/L en acidogénèse -lixiviat stabilisé à t = 200 jours pour test et 250 jours pour témoin (Δt = 50 j) -quantités totales de matière oxydable relarguées : 36,1 gO₂/kg de déchet pour test et 27,4 gO₂/kg de déchet pour témoin pendant la phase de désaturation et de recirculation de 507 jours -quantités totales de chlorures relargués : 0,3 gCl/kg de déchets pour test et 0,1 gCl/kg de déchets pour témoin -quantités totales de potassium relargués : 0,24 gK/kg de déchets pour test et 0,2 gK/kg de déchets pour témoin

III.3 Conclusion – Discussion

Le suivi des lixiviats des colonnes de déchets de composition ADEME et celles de déchets fermentescibles a permis de mettre en évidence les paramètres du lixiviat, indicateurs de l'évolution de la dégradation des déchets, en particulier : DCO, AGV, pH, TAC, azote organique, Ca²⁺ et SO₄²⁻.

L'état de dégradation plus avancé du déchet de 8 ans a été en effet montré par la mesure de ces paramètres. Toutefois des écarts faibles pour ces paramètres ont été montrés entre des colonnes de composition différente, notamment entre un déchet très fermentescible (avec 62 % de putrescibles) et un déchet ménager classique (forte quantité de déchets d'emballages).

Ces paramètres apparaissent de plus en plus utilisables lors du suivi en phase méthanogène, où les variations mesurées sont très faibles. D'autres critères ont donc été évalués tels que l'indice SUVA (Absorbance UV à 254 nm/COD), la proportion d'acides de type humique et

fulvique pour déterminer le type de composés organiques présents dans les lixiviats relargués à ce stade de la dégradation. Leur mesure est apparue significative avec un plus fort taux d'humification pour les lixiviats issus des colonnes de déchets de 8 ans.

Les effets de la recirculation du lixiviat ont été en parallèle évalués, à partir des paramètres du lixiviat et biogaz, que ce soit au cours de la dégradation et lors de l'atteinte de la phase méthanogène.

Plusieurs avantages ont été démontrés :

- Accélération des processus de dégradation, mais uniquement sur les premières étapes de dégradation. Plus le débit de recirculation a été important, plus cette accélération a été importante (fort impact de l'humidité apportée),
- Augmentation de la quantité de polluants relargués dans le lixiviat, en particulier en matière oxydable et davantage sur les déchets frais,
- Augmentation de 1,7 à 2 fois la production de biogaz sur tous les déchets,
- Atténuation du relargage de certaines espèces, notamment des métaux lourds (cuivre).

Le débit de recirculation, 4 à 5 fois plus important que le débit d'irrigation choisi apparaît être un des principaux atouts d'un tel phénomène.

Toutefois, la qualité du lixiviat recirculé a un effet beaucoup plus nuancé. Il a été montré que plus le lixiviat était appauvri en matière organique et en ions, plus le relargage de polluants des déchets était favorisé. Alors que s'il est davantage en équilibre avec les matières relarguées par le déchet, les effets de la recirculation sur le relargage sont moins visibles.

Certains inconvénients de la recirculation sont ainsi énoncés :

- Accumulation de certaines espèces ioniques telles que les ions chlorure et potassium, surtout visibles dans l'étude réalisée, alors qu'une faible concentration des ions ammonium est observée,
- A la fin des phénomènes de dégradation, le relargage est limité par la recirculation du lixiviat.

La quantité de matière susceptible d'être relarguée par le déchet est si faible que le lixiviat réinjecté impose sa pollution. Lors des essais de lixiviation entre le déchet de 20 ans et le lixiviat de Crézin, ces états d'équilibre entre la pollution apportée par le lixiviat recirculé et celle susceptible d'être relarguée par les déchets ont en effet été montrés.

Le lessivage à l'eau semble devenir le phénomène le plus adapté pour relarguer la pollution résiduelle du déchet, et notamment les ions chlorure et potassium.

Ces essais pilotes ont bien redémontrés les avantages de la recirculation du lixiviat sur la dégradation, déjà mises en évidence dans plusieurs études (Pohland (1975), Delineau et Budka (2000), Rodriguez Iglesias et al. (2000) et Erses et al. (2003)) mais toutefois quelques interrogations demeurent : quelles seront les meilleures conditions (quel lixiviat sur quel déchet et pendant combien de temps) pour avoir une accélération optimale de la dégradation des déchets ?

De plus, les essais n'ont été menés que jusqu'à 400-500 jours de dégradation, tous les effets d'un tel système n'ont sûrement pas été mis en évidence, notamment pour les impacts sur le relargage dans le long terme. La recirculation du lixiviat permet-elle d'accéder plus rapidement à un état humifié ?

Si l'on compare, les résultats des colonnes à ceux des tests de lixiviation en terme de quantité de matière oxydable et d'ions relargués, il apparaît que 72 % de la matière oxydable relargable estimée par lixiviation d'un déchet frais de composition ADEME est obtenu après 440 jours de dégradation en colonnes.

La proportion d'ions chlorure et potassium lessivée sur colonnes ne représentent cependant que respectivement 28 % et 16 % de la quantité totale relarguée lors des tests de lixiviation.

A ce stade de la dégradation, les déchets frais des colonnes semblent avoir atteint un état proche de la stabilisation. L'étude de ces déchets après ouverture des colonnes et en tenant compte des paramètres indicateurs de l'état de dégradation des déchets, identifiés au chapitre I, apparaît ainsi nécessaire pour conclure sur leurs réelles caractéristiques.

A partir des données du tableau III-14, partie Résultats-Discussion et des caractéristiques des lixiviats (notamment de la DCO), il est possible d'estimer les teneurs en VS et en papier-carton encore présentes dans les colonnes de déchets, à la fin du suivi. Les valeurs sont estimées uniquement pour les colonnes J, V et témoin (tableau III-36), car pour les colonnes subissant la recirculation, les teneurs en DCO relevées tiennent compte de la valeur apportée par le lixiviat recirculé. Il apparaît donc difficile de fournir à partir des valeurs de DCO des colonnes JR, VR et test les caractéristiques propres aux déchets contenus dans les colonnes et de se prononcer sur leur état stabilisé.

Tableau III- 36 : Comparaison des teneurs en VS et en papier-carton estimées au début et à la fin du suivi

	DCO mesurée à $t_{400-500}$ (mgO_2/L)	% VS mesuré à t_0	% VS estimé à $t_{400-500}$	% papier- carton mesuré à t_0	% papier- carton estimé à $t_{400-500}$
Colonne J	180	69	21,1	26,8	2,4
Colonne V	254	57	25,1	26,8	6,2
Colonne Témoin	250	-	25,0	9	6

Les teneurs obtenues sont très proches pour les différents déchets, une composition initiale différente ne semble pas modifier les valeurs estimées à partir des corrélations définies chapitre I, partie Résultats-Discussion. Les teneurs en papiers-carton et en VS semblent toutefois plus faibles pour les déchets de la colonne J. En comparaison aux valeurs mesurées pour des déchets de 20 ans et de 30 ans, ces teneurs semblent indiquer un état proche de la stabilisation.

Néanmoins, il semble préférable d'effectuer l'autopsie des déchets des colonnes, pour conclure réellement sur leur état de dégradation.

Conclusion

Conclusion

De plus en plus, les centres d'enfouissement techniques s'orientent vers le concept du bioréacteur, s'appuyant sur les principes du confinement et du contrôle.

De nombreux moyens sont aujourd'hui mis en œuvre pour expérimenter le bioréacteur à l'échelle du laboratoire puis sur site.

Ce travail de recherche s'est orienté vers deux des principaux objectifs que cherche à atteindre le bioréacteur : accélération de la dégradation des déchets et stabilisation des déchets.

La détermination d'un état stabilisé demande des moyens considérables, que ce soit au niveau du nombre d'échantillons de déchets à récupérer et au niveau des analyses à effectuer.

La caractérisation de la matrice solide du déchet nécessite de plus une mise en œuvre importante et contraignante, qui doit prendre en compte les étapes de tri, de séchage et de broyage qui ont été réalisés dans ce travail sur cinq déchets d'âge différent.

Des déchets frais, de 3 ans, de 8 ans, de 20 ans et de 30 ans ont été caractérisés afin d'établir une échelle de référence de paramètres indicateurs de l'état de dégradation d'un déchet.

Les résultats mettent en évidence que l'âge du déchet n'est pas un bon indicateur de l'état de dégradation, les caractéristiques des déchets de 8 ans et de 20 ans étudiés s'avèrent très proches. Les conditions d'enfouissement ont un impact important sur la dégradation des déchets, le déchet de 8 ans, qui provient d'un site avec une couverture à base de compost, semble avoir subi une dégradation plus rapide que des déchets enfouis sous une couverture d'argile.

Les paramètres qui se sont avérés les plus caractéristiques et donc les meilleurs indicateurs sont : la teneur en solides volatils, en carbone organique, en papier-carton, en fines et en composés dégradés. Ils ont indiqué une évolution significative avec l'état de dégradation des déchets. Des tests de lixiviation réalisés dans une eau distillée mettent en évidence une diminution du relargage de composés organiques et minéraux avec l'âge du déchet. Toutefois, à partir de la mesure des paramètres globaux comme la DCO et le COD des lixiviats, il est difficile d'estimer l'état de stabilisation du déchet, ces paramètres n'étant pas toujours représentatifs de l'état de dégradation du déchet. Un lixiviat défini comme stabilisé ne correspond pas obligatoirement à un état de stabilisation intrinsèque. La caractérisation des substances humiques ou en macromolécules organiques contenues dans le lixiviat (détermination des taux d'AH et d'AF, de l'indice SUVA) peut apporter une information complémentaire sur l'état de dégradation. Par exemple, le lixiviat relargué par le déchet de 8 ans indique une valeur d'indice SUVA plus faible que celle du lixiviat relargué par le déchet de 20 ans. Ces deux déchets, pourtant de caractéristiques très proches si l'on se réfère aux indicateurs de stabilisation estimés dans la première partie de l'étude, se différencient sur ce paramètre. Une plus faible valeur d'indice SUVA étant significative de molécules moins aromatiques, le lixiviat du déchet de 8 ans apparaît donc dans un état moins humifié.

Des tests de lixiviation réalisés dans un lixiviat stabilisé ont montré des comportements différents de ceux obtenus dans l'eau distillée. Ainsi, lorsque les composés relargués par le déchet et présents dans le lixiviat sont identiques en terme de caractéristiques, le relargage de polluants est limité, d'où l'obtention d'un état stabilisé plus rapide. Toutefois cet état de stabilisation est davantage lié au phénomène d'équilibre entre le déchet et la solution d'élution qu'à l'état de dégradation du déchet en lui-même.

L'ensemble de ces essais de caractérisation ont permis de définir les valeurs que doit respecter un déchet pour être considéré comme stabilisé : VS = 18-19 %, CO = 5-6 %, Papiers-Cartons 0-1 %, Fines = 44-45 %, Composés Dégradés = 75-76 %.

Le lixiviat et le biogaz obtenus après lixiviation du déchet doivent répondre respectivement aux caractéristiques suivantes : $[DCO] = 141-155 \text{ mgO}_2/\text{L}$, $[COD] = 45-49 \text{ mgC/L}$ pour le lixiviat et $V_{\text{méthane}} = 0,9-1 \text{ m}^3/\text{tonne}$ de déchet sec pour le biogaz.

Ces valeurs seuils ont été néanmoins déterminées pour cinq déchets et demandent à être complétées et vérifiées sur d'autres échantillons.

La pollution métallique, fortement présente dans un déchet ménager a été également examinée pour conclure sur le caractère polluant d'un déchet. L'analyse de cette pollution pour les déchets de 8 ans et de 20 ans a mis en évidence des quantités importantes de métaux lourds et particulièrement en cuivre et en nickel (entre 300 et 500 mgCu/kg de déchets et entre 200 et 2100 mgZn/kg de déchets). La quantité de ces espèces polluantes semble dépendre toutefois de la composition initiale des déchets, et notamment de la part de déchets industriels présents.

Cependant, les métaux lourds restent en grande partie piégés au sein du déchet, peu sont lixiviés. Les formes associées à chaque métal lourd met en évidence notamment des formes très stables pour le déchet de 20 ans. Le cuivre et le nickel par exemple sont présents en majorité sous la forme MO-sulfures. Peu de métaux se retrouvent liés à la fraction facilement échangeable dans ce déchet, ce qui explique son faible relargage en métaux lors de sa lixiviation dans l'eau distillée. Les formes présentes dans le déchet de 8 ans mettent en évidence des associations moins stables, notamment pour celles du cuivre et du nickel. Ces métaux sont les plus lixiviés par ce déchet, alors qu'ils sont fortement retenus au déchet de 20 ans. Le type de matière organique présente dans ces déchets ne semble pas identique, apparemment beaucoup plus complexante, plus humifiée dans le déchet de 20 ans que dans celui de 8 ans.

La répartition des métaux lourds au sein d'un déchet peut servir d'indicateur de l'état de stabilisation, mais reste à valider avec d'autres analyses de déchets.

Lors des essais de lixiviation avec une solution chargée en macromolécules organiques comme un lixiviat dit stabilisé, l'impact de ce type de molécules sur le relargage de métaux lourds est mis en évidence. Cet effet est toutefois visible particulièrement sur le cuivre. L'ajout d'un tel lixiviat sur le déchet de 8 ans augmente le relargage en cuivre alors qu'il le minimise pour le déchet de 20 ans. Ces macromolécules de type substance humique se complexent fortement avec le cuivre et vont imposer le relargage de ce métal. La mise en évidence de ce type de macromolécules organiques semble ainsi inévitable pour prédire le relargage des métaux, surtout lors de la recirculation d'un lixiviat où ce n'est plus le phénomène de lessivage mais de ressolubilisation par complexation des métaux à la matière organique qui permettrait le relargage de ces espèces.

Afin de mesurer l'impact d'une recirculation du lixiviat sur la dégradation des déchets, il a été nécessaire de suivre au cours du temps cette dégradation. Le suivi analytique du lixiviat produit et la composition du biogaz ont permis de distinguer les principales phases de dégradation et surtout de mettre en évidence les paramètres les plus indicateurs de ces phases : DCO, AGV, pH, TAC, azote organique, Ca^{2+} et SO_4^{2-} , % CH_4 . Toutefois, lors de l'atteinte d'un lixiviat dit stabilisé, d'autres paramètres comme l'indice SUVA, la teneur en acides humiques et fulviques sont pris en compte pour estimer l'avancée de la dégradation pour les différents lixiviats.

A partir de l'ensemble de ces résultats et par comparaison avec ceux obtenus sur une colonne de déchets ne subissant pas la recirculation du lixiviat, il est possible de mettre en évidence les effets de la recirculation sur la dégradation.

La recirculation a été réalisée à un débit 4 à 5 fois supérieur à celui des colonnes sans recirculation, avec des déchets d'âges différents, de composition différente et a duré environ 400 jours.

Dans tous les cas étudiés, la recirculation a indiqué une accélération des processus de dégradation, surtout marquée sur les premières étapes de dégradation. La phase acidogénèse est très brève mais également très intense en terme de relargage de polluants. Les quantités de polluants relargués dans le lixiviat et la production de biogaz ont doublé.

Dans cette étude, le relargage en métaux lourds semble légèrement atténué avec la recirculation du lixiviat et particulièrement pour le cuivre, signifiant que le système est en équilibre entre la phase solide et la phase liquide.

Sur le long terme, les lixiviats issus des colonnes recirculées ont montré une accumulation de certaines espèces ioniques comme les chlorures et l'atteinte d'un état d'équilibre où la pollution apportée par le lixiviat limite le relargage par le déchet. L'accumulation des ions ammonium s'est avérée par ailleurs faible durant le temps de recirculation.

Cette étude met l'accent sur les différents travaux à accomplir pour conclure sur l'impact de la recirculation sur la dégradation, mais surtout sur la stabilisation des déchets.

Concernant les travaux réalisés sur les déchets prélevés sur site, il reste à travailler sur la caractérisation de la matière organique, en particulier sur son humification au cours du temps. L'état d'humification peut correspondre à un indicateur de la stabilisation des déchets. La caractérisation de la matière organique présente dans des lixiviats d'âge différent et d'origine différente pourrait notamment être utilisée pour définir un état d'humification.

En complément de cette étude sur la matière organique, l'estimation de la pollution métallique semble intéressante à compléter dans des déchets d'âge différent et également dans des lixiviats plus ou moins âgés. Les interactions de ces espèces vis-à-vis de la matière organique devront être en parallèle étudiées.

Les essais de recirculation en colonnes de déchets nécessitent d'être finalisés en réalisant un véritable diagnostic des déchets des colonnes. Les caractérisations physiques et chimiques de la phase solide de ces déchets après un temps de dégradation connu seront donc effectuées, ce qui permettra de positionner les valeurs des paramètres indicateurs de stabilisation (VS, CO, Papiers-Cartons, Fines et Composés Dégradés). La spéciation métallique sera réalisée pour vérifier si les métaux sont principalement sous des formes échangeables ou liées aux phases MO-sulfures. Puis, la matière organique de la phase solide sera caractérisée pour estimer son degré d'humification. De plus, des tests de lixiviation seront effectués sur ces déchets pour comparer leur potentiel de relargage à ceux obtenus pour les cinq déchets de sites étudiés.

L'ensemble de ces manipulations pourra alors permettre une véritable estimation de l'impact de la recirculation sur la dégradation et sur la stabilisation des déchets au sein des colonnes.

Références bibliographiques

- ADEME (1995) et ADEME(1998).** Site www.ademe.fr (déchets municipaux)
- ADEME (1996).** Guide méthodologique pour la remise en état des décharges d'ordures ménagères et assimilés. ADEME éditions, Paris, 108 pages et annexes.
- ADEME (1999-a).** Composition des ordures ménagères en France (données et référence), 60 pages.
- ADEME (1999-b).** Les installations de stockage de déchets ménagers et assimilés : techniques et recommandations. ADEME Editions, Paris, 106 pages + annexes.
- ADEME (1999-c).** Ecotoxicité des sols et des déchets : extraction des polluants. ADEME éditions, Paris, 138 pages.
- ADEME (2000-a).** Atlas des déchets en France 2^{ème} édition (données et références). ADEME éditions, Paris, 27 pages.
- ADEME (2000-b).** Déchets municipaux 2^{ème} édition. ADEME éditions, Paris, 11 pages.
- ADEME (2003-a).** Outils de calcul des émissions dans l'air de CH₄, CO₂, SO_x, NO_x issues des centres de stockage de déchets ménagers et assimilés. Site internet : www.environnement.gouv.fr.
- ADEME (2003-b).** Introduction de la Journée scientifique ADEME : Centres de stockage pour déchets ménagers et assimilés, "vers une gestion en bioréacteur?", 19 juin 2003, Limoges.
- ADEME-BRGM (2001).** Guide pour le dimensionnement et la mise en oeuvre des couvertures de sites de stockage de déchets ménagers et assimilés.
- AFNOR (1997).** Recueil des normes afnor. Qualité de l'Eau, méthodes d'analyses (4 tomes) 2^{ème} édition, Eds Afnor.
- AFNOR (2002).** Recueil des normes afnor. Mise en décharge des déchets, caractérisation. Eds Afnor.
- Aguilar A-J., Aran C. et Houi D. (1999).** Effects of landfill operations on temperature rise. Proceedings Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, 2, 559-566.
- Aiken G.R. et Leenheer J.A. (1993).** Isolation and chemical characterization of dissolved and colloidal organic matter. Chemical and Ecology, 8, 135-151.
- Andreas L. et Bilitewski B. (1999).** Effects of waste quality and landfill technology on the long-term behaviour of municipal landfills. Waste Management and Research, 17, 413-423.
- ANRED (1987).** L'élimination des déchets provenant de la déchloration des fumées d'incinération d'ordures ménagères en comparaison avec le mâchefer et les cendres volantes.
- Artiola J.F. (1990).** Determination of carbon, nitrogen and sulfur in soils, sediments and wastes : a comparative study. Intern. J. Anal. Chem., 41, 159-171.
- Artiola-Fortuny J. et Fuller W.H. (1982).** Humic substances in landfill leachates : I. Humic acid extraction and identification. Journal Environmental Quality, 11, 4, 663-669.
- Aulin C., Bozkurt S., Moreno L. et Neretnieks I. (1997).** The influence of humic substances on the long term mobility of toxic metals. Proceedings Sardinia 97, Sixth International Waste Management and Landfill Symposium, 267-277.
- Ayuso M., Hernandez T., Garcia C. et Pascual J.A. (1996).** A comparative study of the effect on Barley growth of Humics Substances extracted from municipal wastes and from traditional organics materials. Journal Science Food Agricultural, 72, 493-500.
- Barina G., Budka A., Matichard Y. et Lefebvre X. (2002).** Assessment of the evolution of waste biodegradability with time and operation conditions. Proceedings of the second Intercontinental Landfill Research Symposium, Asheville, 85-86.
- Barina G., Gisbert T. et Budka A. (2003).** Busta (Italie), 4 ans de recirculation des lixiviats à grande échelle. Journée scientifique ADEME : Centres de stockage pour déchets ménagers et assimilés, "vers une gestion en bioréacteur?", 19 juin 2003, Limoges.

- Barlaz M.A., Milke M.W. et Ham R.K. (1987).** Gas production Parameters in Sanitary Landfill Simulators, *Waste Management and Research*, 5, 27.
- Barlaz M.A. Ham R.K. et Schaefer D.M. (1989).** Mass balance analysis of anaerobically decomposed refuse in laboratory scale lysimeters. *Journal of Environmental Engineering.*, 115, 1088-1102.
- Barlaz M.A., Ham R.K. et Schaefer D.M. (1990).** Methane production from Municipal Refuse : A review of enhancement Techniques and Microbial Dynamics.
- Barlaz M.A. (2002).** A critical evaluation of factors required to terminate the post closure monitoring period at solid waste landfills. *Proceedings of the second Intercontinental Landfill Research Symposium, Asheville*, 109-110.
- Barlaz M.A., Rooker A.P., Kjeldsen P., Gabr M.A. et Borden R.C. (2002).** Critical evaluation of factors required to terminate the postclosure monitoring period at solid waste landfills. *Environmental Science and Technology*, (36), 16, 3457-3464.
- Beaven R.P. et Walker A.N. (1997).** Evaluation of the total pollution load of MSW. *Proceedings Sardinia 97, Sixth International Waste Management and Landfill Symposium*, 57-72.
- Belevi H. et Baccini P. (1989).** Long term behaviour of municipal solid waste landfills. *Waste Management and Research*, 7, 43-56.
- Bermond A.P. et Yousfi I. (1997).** Etude de la validité de comparaisons fondées sur l'application de procédures d'extractions séquentielles appliquées à des échantillons de sol. *Environmental Technology*, 18, 219-224.
- Bertanza G., Cavallari S., Collivignarelli C. et Avanzi P. (2001).** Characterization of waste extracted from MSW landfills : correlation between waste stabilization and characteristics of landfill emissions. *Proceedings Sardinia 2001, Eighth International Waste Management and Landfill Symposium*, 181-186.
- Blanchard C. (2000).** Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués. Thèse de doctorat, INSA de Lyon.
- Boda B. (2002).** Evaluation of stability parameters for landfills. PhD. Thesis in in Civil and Environmental Engineering, Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State university, 48 pages.
- Bogner J.E. (1990).** Controlled study of landfill biodegradation rates using modified BMP assays. *Waste Management and Research*, 8, 329-352.
- Boni M.R. et Musmeci L. (1998).** Organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) : extent of biodegradation. *Waste Management and Research*, (16), 2, 103-107.
- Bordier C. et Zimmer D. (1999).** Clogging of leachate collection systems preliminary results of a column study. *Proceeding Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium*, 261-268.
- Bouchez T., Bobe'e-Flandrois S., Munoz M.L., Moreau-Le Golvan Y., Bordier C. et Duquennoi C. (2001).** Consequences of leachate concentrate injection into municipal solid waste. *Proceedings sardinia 2001, Eighth International Waste Management and Landfill Symposium*, 133-142.
- Bozkurt S., Moreno L. et Neretnieks I. (2000).** Long term processes in waste deposits. *The Science of the Total Environment*, 250, 101-121.
- Brunner P.H. et Ernst W.R. (1986).** Alternatives methods for the analysis of municipal solid waste. *Waste management and Research*, 4, 147-160.
- Budka A. (2000).** Etat de l'art – Bioréacteur. Journée scientifique ADEME : Centres de stockage pour Déchets Ménagers et Assimilés – la vie après couverture, 20 décembre 2000, Grenoble, 53-64.

- Burton S.A.Q. et Watson-Craik I.A. (1998).** Ammonia and nitrogen fluxes in landfill sites : applicability to sustainable landfilling. *Waste Management and Research*, 16, 41-53.
- Burton S.A.Q. et Watson-Craik I.A. (2001).** On the acceleration of the decomposition of landfilled refuse. *Proceedings Sardinia 2001, Eighth International Waste Management and Landfill Symposium*, 31-39.
- Calace N., Liberatori A., Petronio B.M. et Pietroletti M. (2001).** Characteristics of different molecular weight fractions of organic matter in landfill leachate and their role in soil sorption of heavy metals. *Environmental Pollution*, 113, 331-339.
- Calmano W. et Förstner U. (1983).** Chemical extraction of heavy metals in polluted river sediments in central Europe. *The Science of the Total Environment*, 28, 77-90.
- Ceçen F. et Gürsoy G. (2000).** Characterization of landfill leachates and studies on heavy metal removal. *Journal Environmental Monitoring*, 2, 436-442.
- Chan G.Y.S., Chu L.M. et Wong M.H. (2002).** Effects of leachate recirculation on biogas production from landfill co-disposal of municipal solid waste, sewage sludge and marine sediment. *Environmental Pollution*, 118, 393-399.
- Chiampo F., Conti R. et Cometto D. (1996).** Morphological characterisation of MSW landfills. *Resources, Conservation and Recycling*, 17, 37-45.
- Chian E.S.K. et Dewalle F.B. (1977).** Characterization of soluble organic matter in leachate. *Environmental Science and Technology*, (11), 2, 158-163.
- Chin Y.P., Aiken G. et O'Loughlin E. (1994).** Molecular weight, polydispersity and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environmental Science and Technology*, (28), 11, 1853-1858.
- Christensen J.B., Jensen D., Gron C., Filip Z. et Christensen T.H. (1998).** Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater. *Water Research*, 32, 125-135.
- Christensen T.H. et Kjeldsen P. (1989).** *Basic Biochemical Processes in Landfills, Sanitary Landfilling : Process, Technology and Environmental Impact* : Academic Press.
- Christensen T.H., Kjeldsen P., Albrechtsen H.J., Bjerg P.L. et Holm P.E. (1994).** Attenuation in landfill leachate pollutants and aquifers. *Critical reviews in Environmental Science Technology*, (24), 2, 119-202.
- Christensen T.H., Kjeldsen P., Bjerg P.L., Jensen D.L., Christensen J.B., Baun A., Albrechtsen H.J. et Heron G. (2001).** Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Applied Geochemistry*, 16, 659-718.
- Chugh S., Pullammanappallil P. et Rudolph V. (1998).** Effect of recirculated leachate volume on MSW degradation. *Waste management and Research*, (16), 6, 564-573.
- CIREN (1997).** The French household waste regime. Part of a European research program named "Sustain Waste". Site internet www.centre-cired.fr
- Cossu R., Pivato A. et Raga R. (2003).** Preliminary risk assessment of old landfills in Italy. *Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Waste Management and Landfill Symposium*.
- Couturier C. (2003).** Du centre d'enfouissement au bioréacteur? Site www.solagro.fr
- Dossier TSM (2000).** La décharge a un avenir : le centre de stockage. *Techniques Sciences et Méthodes*, 1, 5-54.
- Del Fava J. (1992).** Spéciation des métaux lourds dans les ordures ménagères et leur produit de traitement par digestion anaérobie. Thèse de doctorat, Université de Montpellier II.
- Delineau T. et Budka A. (2000).** Rapport final SITA : état de l'art, le concept du bioréacteur.
- El Fadel M., Findikalis A.N. et Leckie J.O. (1997).** Environmental impacts of solid waste landfilling. *Journal of Environmental Management*, 50, 1-25.
- El Fadel M., Sadek S. et Khoury R. (1999).** Simulation of solid waste settlement in laboratory columns. *Proceeding Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium*, 521-528.

- El Fadel M. et Masoud M. (2000).** Emissions from landfills : a methodology comparative assessment. *Environmental Technology*, 21, 965-978.
- El Fadel M., Bou-Zeid E., Chanine W. et Alayli B. (2002).** Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content. *Waste Management*, (22), 269-282.
- Erses A.S. et Onay T.T. (2003).** In situ heavy metal attenuation in landfills under methanogenic conditions. *Journal of Hazardous Materials B99*, 159-175.
- Fabre B. (1990).** Influence de la nature des sols et de la matière organique sur l'adsorption des pesticides. Conséquences pour la pollution des nappes souterraines. Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- Fällman A.M. et Aurell B. (1996).** Leaching tests for environmental assessment of inorganic substances in wastes, Sweden. *The Science of the Total Environment*, 178, 71-84.
- Farquhar G.J. et Rovers F.A. (1973).** Gas production during refuse composition. *Water, Air and Soil Pollution*, 2, 483-495.
- Feuillade G., Lagier T et Matejka G. (2001).** Les métaux lourds dans les décharges d'ordures ménagères : synthèse des connaissances. Partie II : Principaux processus conduisant à la libération des métaux lourds et différents scénarii envisageables. *Tribune de l'Eau*, 611/3, 25-36.
- Flyhammar P. (1997).** Estimation of heavy metal transformations in municipal solid waste. *The Science of the Total Environment*, 198, 123-133.
- Flyhammar P. (1998).** Use of sequential extraction on anaerobically degraded municipal solid waste. *The Science of the Total Environment*, 212, 203-215.
- Flyhammar P. et Hakansson K. (1999).** The release of heavy metals in stabilised MSW by oxidation. *The Science of the Total Environment*, 243/244, 291-303.
- Fukushima M., Tanaka S., Nakamura H., Ito S., Haraguchi K. et Ogata T. (1996).** Copper (II) binding abilities of molecular weight fractionated humic acids and their mixtures. *Analytica Chimica Acta*, 173-185.
- Gachet C. Bayard R. Singh M. et Gourdon R. (2003).** Effects of water content and leachate recirculation on anaerobic biodegradation of landfilled waste. *Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Waste Management and Landfill Symposium*.
- Gourdon R., Comel C., Vermande P. et Veron J. (1989).** Fractionation of the organic matter of a landfill leachate before and after aerobic or anaerobic biological treatment. *Water Research*, (23), 2, 167-173.
- Guerin L. (2000).** Devenir des polluants inorganiques contenus dans les résidus solides issus de la combustion des déchets ménagers. Spéciation et élaboration de tests de mobilité en vue de leur stockage ou de leur valorisation. Thèse de doctorat, Université de Toulon et du Var.
- Harmsen J. (1983).** Identification of organic compound in leachate from a waste tip. *Water Research*, 17, 669-705.
- Hartz K.E. et Ham R.K. (1983).** Moisture level and movement effects on methane production rates in landfill samples. *Waste Management and Research*, 1, 139.
- Heasman L. (1997).** Leaching tests to assess the environmental impact of waste. *Proceedings sardinia 97, Sixth International Waste Management and Landfill Symposium*, 293-298.
- Heyer K-U., Hupe K., Heerenklage J., Ritzkowski M., Dalheimer F. et Stegmann R. (1999).** Aeration of old landfills as an innovative method of process enhancement and remediation. *Proceedings sardinia 99, Seventh International Waste Management and landfill Symposium*, 563-571.
- Hjelmar O. et Hansen J.G. (2002).** Long-term strategies aiming at minimising the aftercare period of landfills. *Proceedings of the second Intercontinental Landfill Research Symposium, Asheville*, 111-112.

- Hudgins M. et Harper S. (1999).** Operational characteristics of two aerobic landfill systems. Proceedings Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, 327-333.
- Jensen D.L. et Christensen T.H. (1999).** Colloidal and dissolved metals in leachates from four danish landfills. Water Research, (33), 9, 2139-2147.
- Jokela J.P.Y., Kettunen R.H., Marttinen S.K. et Rintala J.A. (1999).** Influence of waste moisture on methane production and leachate characteristics. Proceeding Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, 67-74.
- Jones K.L., Rees J.F. et Grainger J.M. (1983).** Methane generation and microbial activity in a domestic refuse landfill site. European Journal of Applied Microbiology and Biochemistry, 18, 242-245.
- Kang K-H., Shin H.S. et Park H. (2002).** Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications. Water Research, 3877, 1-10.
- Kayhanian M. (1995).** Biodegradability of the organic fraction of municipal solid waste in a high-solids anaerobic digester. Waste management and Research, 13, 123-136.
- Kelly R.J. (2002).** Solid waste biodegradation enhancements and the evaluation of analytical methods used to predict waste stability. PhD. Thesis in Environmental Science and Engineering, Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State university, 65 pages.
- Kersten M. et Förstner U. (1995).** Speciation of trace metals in sediments and combustion waste. In Ure A.M. et Davidson C.M. editors. Chemical speciation in the Environment. Glasgow : Blackie Academic Professional, 234-275.
- Kjeldsen P., Barlaz M.A., Rooker A.P., Baun A., Ledin A. et Christensen T.H. (2002).** Present and long-term composition of MSW landfill leachate : a review. Critical reviews in Environmental Science and Technology, 32(4), 297-336.
- Knicker H., Hatcher P.G. et Gonzalez-Vila F.J. (2002).** Formation of heteroatomic nitrogen after prolonged humification of vascular plant remains as revealed by Nuclear Resonance Spectroscopy. Journal Environmental Quality, 31, 444-449.
- Knox K. et Gronow J.R. (1995).** Pilot scale study of denitrification and contaminant flushing during prolonged leachate recirculation. Proceedings sardinia 1995, Fifth International Landfill Symposium, 419-434.
- Koivula N. et Hänninen K. (2001).** Concentrations of monosaccharides in humic substances in the early stages of humification. Chemosphere, 44, 271-279.
- Komilis D.P., Ham R.K. et Stegmann R. (1999).** The effect of landfill design and operation practices on waste degradation behaviour : a review. Waste Management and Research, 17, 20-26.
- Kruempelbeck I. et Ehrig H-J. (1999).** Long term behaviour of municipal solid waste landfills in Germany. Proceedings Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, 27-35.
- Kylefors K., Andreas L. Lagerkvist A. (2002).** A comparison of small-scale, pilot-scale and large-scale tests for predicting leaching behaviour of landfilled wastes. Waste management, 1148, 1-15.
- Labanowski J., Gauthier C. et Feuillade-Cathalifaud G. (2003).** Fractionation of organic matter from a stabilised MSW landfill leachate. Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Waste Management and Landfill Symposium,
- Labouyrie-Rouillier L. (1997).** Extraction et caractérisation des Matières Organiques Naturelles dissoutes d'eaux de surface : Etude comparative des techniques de filtration membranaire et d'adsorption sur résines macroporeuses non ioniques, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers.
- Lagier T. (2000).** Etude des macromolécules de lixiviat : caractérisation et comportement vis à vis des métaux. Thèse de doctorat, Université de Poitiers.

- Lagier T., Feuillade-Cathalifaud G et Matejka G. (1999).** Study of the interaction of high molecular weight compounds with copper in landfill leachate. Proceedings Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, 219-224.
- Lagier T., François V., Parlanti E., Lamotte M., Feuillade G. et Matejka G. (2000).** Comparative characteristics of humic substances and dissolved organic carbon of a sanitary landfill leachate. Proceedings IHSS, Tenth International Meeting of the International Humic Substances Society, Toulouse, 529-532.
- Lanini S. (1998).** Analyse et modélisation des transferts de masse et de chaleur au sein des décharges d'ordures ménagères. Thèse de doctorat, Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse, 148 pages.
- Le Coupannec F. (1999).** Fractionnement et caractérisation des lixiviats de centres d'enfouissement de déchets ménagers par chromatographie liquide. Thèse de doctorat, Université de Bretagne Occidentale.
- Lee J.J., Chung I.H. et Lee W.B. (1993).** Prediction of gas production from municipal solid waste using pilot-scale lysimeter. Proceedings sardinia 93, Fourth International Waste Management and Landfill Symposium, 593-603.
- Leenheer J.A. (1981).** Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. Environmental Science technology, 15 (5), 578-587.
- Legret M. et Rimbault G. (1991).** Etude de la modélisation des fonctions assurées par une décharge. Caractérisation hydrodynamique et étude du devenir des métaux lourds dans un déchet type. Bulletin de liaison Laboratoire Ponts et Chaussées, 175, 77-91.
- Legret M. (1991).** Behaviour of heavy metals in a simulated landfill. International Conference Heavy Metals in the Environment, Edinburgh, 2, 256-259.
- Legret M. (1993).** Speciation and mobility of heavy metals in a simulated landfill. International Conference Heavy Metals in the Environment, Toronto, 2, 463-466.
- Leikam K., Heyer K-U. et Stegmann R. (1999).** Aerobic in situ stabilization of completed landfills and old sites. Waste Management and Research, 17, 555-562.
- Lewin K. (1996).** Leaching tests for waste compliance and characterisation : recent practical experiences. The Science of the Total Environment, 178, 85-94.
- Lewino F. (2002).** Les décharges. Le Point, 5 juillet 2002, 1555-1556.
- Ludvigsen L., Albrechtsen H.J., Heron G., Bjerg P.L. et Christensen T.H. (1998).** Anaerobic microbial redox processes in a landfill leachate contaminated aquifer (Grindsted, Denmark). Journal of Contaminant Hydrology, 33, 273-291.
- Marquez-Benavides L. et Watson-Craik I. (2003).** Effect of intermediate soil cover on municipal solid waste decomposition. Water Science and Technology, (48), 4, 245-248.
- Martel R.M et Gelinis P.J. (1996).** Surfactant solutions developed for NAPL recovery in contaminated aquifers, Ground water, (34), 1, 143-154.
- Martensson A.M., Aulin C., Wahlberg O. et Agren S., (1999).** Effect of humic substances on the mobility of toxic metals in a mature landfill. Waste Management and Research, 17, 296-304.
- Martin-Mousset B., Croué J.P., Lefebvre E. et Legube B. (1997).** Distribution and characterization of dissolved organic matter of surface waters. Water Research, 31(3), 541-553.
- Mc Bean A., Rovers F.A. et Farquhar G.J. (1995).** Solid waste landfill Engineering and Design. Edition Lavoisier.
- Mc Carthy J.F., Peterson M.J., Malcolm R.L., Thurman E.M. (1979).** Separation of humic substances by pH gradient desorption from hydrophobic resin. Analytical Chemistry, (51), 12, 2041-2043.

- Mc Créanor (1998).** Landfill leachate recirculation systems : mathematical modelling and validation. PhD. Thesis, University of Central Florida
- M.C LO I. (1996).** Characteristics and treatment of leachates from domestic landfills. *Environmental International*, (22), 4, 433-442.
- Mehta R.C. (2000).** Comparison of refuse decomposition in the presence and absence of leachate recirculation at the Yolo County, California test cells. PhD. Thesis of the graduate Faculty of North Carolina State University, 79 pages.
- Mejbri R. (1997).** Fractionnement et caractérisation de la matière organique dissoute dans les lixiviats de décharges d'ordures ménagères : effets du traitement par lagunage aéré. Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- Meraz R.L. (1997).** Décharge contrôlée et production de biogaz : étude sur site et modélisation à l'échelle pilote. Thèse de doctorat, INP de Toulouse.
- Millot N. (1986).** Les lixiviats des décharges contrôlées. Caractérisation analytique et études des filières de traitement. Thèse de doctorat, INSA de Lyon,
- MODECOM (1993).** Méthodes de caractérisation des ordures ménagères : 2^{ème} édition, ADEME éditions, Paris, 64 pages.
- Moreau – Le golvan Y., Triquenaux C., Bogner J., Smith L. et Munoz M.L. (2003).** Methanogenesis optimisation by controlling pH and sulfate in a bioreactor – Applied research for woodlawn bioreactor (Australia). Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Waste Management and Landfill Symposium.
- Morris J.W.F., Vasuki N.C. et Baker J.A. (2002).** Evaluation of long-term monitoring data from full-scale MSW landfills with leachate recirculation. Proceedings of the second Intercontinental Landfill Research Symposium, Asheville, 83-84.
- Morvan B. (2000).** Méthode de caractérisation des déchets ménagers : analyse sur produit sec. *Dechets Sciences et Techniques*, 20, 9-11.
- Mossop K.F. et Davidson C.M. (2003).** Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils in soils and sediments. *Analytica Chimica Acta*, 478, 111-118.
- Munoz M.L. (1999).** Impact de la réinjection de concentrats de lixiviats dans un massif de déchets ménagers. Rapport de DESS Pollutions Chimiques et Environnement, Université Paris XI.
- Munoz M.L, Aran C., Drouart E., Mianowski V. et Hebe I. (2003).** Le bioréacteur de la Vergne. Journée scientifique ADEME : Centres de stockage pour déchets ménagers et assimilés, "vers une gestion en bioréacteur?", 19 juin 2003, Limoges.
- Munoz-Mélendez G., Korre A. et Parry S.J. (2000).** Influence of soil pH on the fractionation Cr, Cu and Zn in solid phases from a landfill site. *Environmental Pollution*, 109, 497-504.
- Nanny M.A. et Ratasuk N. (2002).** Characterization and comparison of hydrophobic neutral and hydrophobic acid dissolved organic carbon isolated from three municipal landfill leachates. *Water Research*, 36, 1572-1584.
- Navarro A., Bernard D. et Millot N. (1988).** Les problèmes de pollution par les lixiviats de décharge. *Techniques Sciences et Méthodes*, 3, 541-545.
- Novella P.H. (1999).** Waste management in South Africa : Can sustainability be achieved. Proceedings Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, 87.
- Novella P.H., Ekama G.A. et Blight G.E. (1997).** Effects of liquid replacement strategies on waste stabilisation at pilot scale. Proceedings Sardinia 97, Sixth International Landfill Symposium, 387-397.
- OGSI (2001).** Projet OGSI, rapport final ADEME-CReeD. Caractérisation physico-chimique des lixiviats de l'Observatoire Global des sites ONYX.

- Oremland R.S. et Polcin S. (1982).** Methanogenesis and sulphate reduction. Competitive and non competitive substrates in estuarine sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 44, 1270-1276.
- Pacey J., Augenstein D., Morck R., Reinhart D. et Yazdani R. (1999).** The bioreactive landfilling. *MSW management*, 52-60.
- Palmisano A.C. et Barlaz M.A. (1996).** *Microbiology of solid waste*. Eds Lavoisier.
- Pardes F. et Lefebvre X. (2001).** Rapport INSA. Gisement et cinétique de production de biogaz, 23.
- Perdue E.M. (1989).** Effects of humic substances on metal speciation. *American Chemical Society*, 281-295.
- Pohland F.G. (1975).** Sanitary landfill stabilization with leachate recycle and residual treatment. EPA-600/2-75-043, School of Civil Engineering, Georgia Institute of Technology.
- Pohland F.G., Deryien J.T. et Ghosh S.B. (1983).** Leachate and gas quality changes during landfill stabilization of municipal refuse. In *Aerobic Digestion, Proceedings of the third International Symposium*, Boston, 185-202.
- Prudent P., Domeizel M., Massiani C et Thomas O. (1995).** Gel chromatography separation and U.V spectroscopic characterization of humic-like substances in urban composts. *The Science of the Total Environment*, 172, 229-235.
- Prudent P., Domeizel M. et Massiani C. (1996).** Chemical sequential extraction as decision-making tool : application to municipal solid waste and its individual constituents. *The Science of the Total Environment*, 178, 55-61.
- Quevaullier P., Rauret G., Lopez-sanchez J.F., Rubio R., Ure A. et Muntau H. (1997).** Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. *The Science of the Total Environment*, 205, 223-234.
- Quevaullier P., van der Sloot H.A., Ure A., Muntau H., Gomez A. et Rauret G. (1996).** Conclusions of the workshop : harmonization of leaching/extraction tests for environmental risk assessment. *The Science of the Total Environment*, 178, 133-139.
- Ramade F. (1998).** Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau : biogéochimie et écologie des eaux continentales et littorales. Ediscience, 354-356.
- Ramon M.C. et Riquier L. (2003).** Etude de l'influence de la recirculation des lixiviats aérés sur la vitesse de dégradation des déchets au sein du Centre de Stockage du Jura (C.S.J). Journée scientifique ADEME : Centres de stockage pour déchets ménagers et assimilés, "vers une gestion en bioréacteur?", 19 juin 2003, Limoges.
- Rapport Antéa (1997).** Evaluation des flux polluants liquides générés par les décharges de déchets ménagers. Agence de l'Eau Seine-Normandie.
- Rapport Commission européenne (2002).** Heavy metals in waste. Project ENV.E.3/ETU/2000/0058, Denmark.
- Rapport Inéris (1996).** Etude des méthodes d'analyses des lixiviats. Recensement des interférences possibles.
- Rapport Sénat (1999).** Site internet www.senat.fr.
- Read A.D., Hudgins M., Harper S., Phillips P. et Morris J. (2001).** The successful demonstration of aerobic landfilling. The potential for a more sustainable solid waste management approach? *Resources, Conservation and Recycling*, 32, 115-146.
- Rees J.F. et Grainger J.M. (1982).** Rubbish dump or fermenter? Prospects for the control of refuse fermentation to methane in landfills. *Process biochemistry*, 41-44.
- Reinhart D.R. et Al-Yousfi A.B. (1996).** The impact of leachate recirculation on municipal solid waste operating characteristics. *Waste Management and Research*, 14, 337-346.

- Revans A., Ross D., Gregory B., Meadows M., Harries C. et Gronow J. (1999).** Long term fate of heavy metals in landfill. Proceedings Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Research Symposium, vol 1, 199-206.
- Rinke M. (1999).** Migration de la pollution minérale dans les sols sous les décharges d'ordures ménagères : étude de cas. Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- Robinson H.D., Barber C. et Maris P.J. (1982).** Generation and treatment of leachate from domestic wastes in landfills. *Water Pollution Control*, 81, 465.
- Robles-Martinez F et Gourdon R. (1999).** Effect of bailing on the behaviour of domestic wastes : laboratory study on the role of pH in biodegradation. *Bioresource Technology*, 69, 15-22.
- Rodriguez C., Hiligsmann S., Lardinois M., Destain J., Radu J.P., Charlier R. et Thonart P. (2001).** Cellulose enzymatic availability in solid waste. Proceedings Sardinia 2001, Eighth International Waste Management and Landfill Symposium, 69-77.
- Rodriguez Iglesias J., Castrillon Pelaez L., Maranon Maison E. et Sastre Andres H., (1999).** Biomethanization of municipal solid waste in a pilot plant. *Water Research*, (34), 2, 447-454.
- Rodriguez Iglesias J., Castrillon Pelaez L., Maranon Maison E. et Sastre Andres H., (2000).** A comparative study of the leachates produced by anaerobic digestion in a pilot plant and at a sanitary landfill in Asturias, Spain. *Waste Management and Research*, 18, 86-93.
- Röhrs L.H., Fourie A.B. et Blight G.E. (2001).** Modelling landfill leachate quality to determine long-term pollution potential of landfills. Proceedings Sardinia 2001, Eighth International Waste Management and Landfill Symposium, 169-178.
- Ronsoux C. (2000).** Synthèse bibliographique, Epuration des lixiviats de décharges, état de l'art et dimensions économiques, ENGREF de Montpellier.
- Rosqvist H., Röhrs L. et Fourie A. (2001).** Water balance and solute transport studies in three experimental solid waste columns. Proceedings Sardinia 2001, Eighth International Waste Management and Landfill Symposium, 655-664.
- Rousseaux P., Navarro A. et Vermande P. (1990).** Distribution des 7 principaux métaux lourds dans les constituants des ordures ménagères. *Tribune de l'Eau*, 42, 17-25.
- Rouyer P. (1990).** Spéciation et élimination des métaux lourds dans les résidus de digestion anaérobie des déchets urbains. Thèse de doctorat, Université de Montpellier II.
- Sahuquillo A., Lopez-Sanchez J.F., Rubio R., Rauret G., Thomas R.P., Davidson C.M. et Ure A.M. (1999).** Use of certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 382, 317-327.
- Schnitzer M. et Khan S.U. (1978).** Chemistry and reactions. Soil organic matter. Elsevier Sc. Publ. Comp. Amsterdam, 8, 1-57.
- Schwing E. et Jager J. (1997).** Assessment of landfill behaviour and environmental impact by leaching tests. Proceedings Sardinia 97, Sixth International Waste Management and Landfill Symposium, 299-313.
- Senesi N., Miano T., Brunetti G. (1996).** Humic-like substances in organic amendments and effects on native soil humic substances. In Piccolo edition, *Humic substances in terrestrial ecosystem*. Elsevier, 532-533.
- Shearer B. (2001),** Enhanced biodegradation in landfills. Master of Science in Environmental Engineering, Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State university, 50 pages.
- Shelton B.S. et Tiedje J.M. (1984).** General method for determining anaerobic biodegradation potential. *Applied and Environmental Microbiology*, 47, 850-857.
- Sigg L., Behra P. et Stumm W. (2000).** Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. 3^{ème} édition, Eds Dunod.

- Slater C.S., Uchirin C.G. et Ahlert R.C. (1985).** Ultrafiltration processes for the characterization and separation of landfill leachates. *Journal Environmental Science Health*, A20(1), 97-111.
- Soyez K. et Plickert S. (2002).** Mechanical-biological pre-treatment of waste : state of the art and potentials of biotechnology. *Acta Biotechnological*, 22, 3-4, 271-284.
- Sponza D.T. et Agdag O.N. (2004).** Impact of leachate recirculation and recirculation volume on stabilization of municipal solid wastes in simulated anaerobic bioreactors. *Process Biochemistry*, 1-9.
- Stegmann R. (1997).** Description of a laboratory scale method to investigate anaerobic degradation processes taking place in solid waste. *Proceedings sardinia 97, Sixth International waste Management and Landfill Symposium*, 37-43.
- Stegmann R., Heyer K-U., Hupe K. et Ritzkowski M. (2003).** Discussion of criteria for the completion of landfill aftercare. *Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Waste Management and Landfill Symposium*.
- Stessel R. et Murphy R. (1992).** A lysimeter study of the aerobic landfill concept. *Waste management and Research*, 10, 485-503.
- Stinson J.A. et Ham R.K. (1995).** Effect of lignin on the anaerobic decomposition of cellulose as determined through the use of biochemical methane potential method. *Environmental Science Technology*, 29, 2305-2310.
- Sutherland R.A. et Tack F.M.G. (2002).** Fractionation of Cu, Pb and Zn in certified reference soils SRM 2710 and SRM 2711 using the optimized BCR sequential extraction procedure. *Advances in Environmental research*, 1-13.
- SWANA (1996).** The verification and validation of selected modes for predicting landfill gas quality and quantity. Prepared for SWANA-SCS Engineers in association with D. Augentein, Institute for Environmental Management.
- Tessier A., Campbell P.G.C. et Bisson M. (1979).** Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytica Chemistry*, 51, 844-851.
- Theocharopoulos S.P., Wagner G., Sprengart J., Mohr M-E, Desaulles A., Muntau H., Christou M. et Quevaullier P. (2001).** European soil sampling guidelines for soil pollution studies. *The Science of the Total Environment*, 264, 51-62.
- Thomas S. (2000).** Centre de Stockage des Déchets. Géomécanique des déchets et de leur couverture. Expérimentations sur site et Modélisation. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I.
- Thonart P., Steyer E., Drion R. et Hiligsmann S. (1997).** La gestion biologique d'une décharge. *Tribune de l'Eau*, 590/591, 3-12.
- Thurman E.M. et Malcom R.L. (1981).** Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environmental Science Technology*, 15, 463-466.
- Thurman E.M. (1985).** *Developments in Biochemistry : Organic geochemistry of natural waters.* Nijhoff M. Et Junk W. Publishers, Dordrecht.
- Townsend T.G., Miller W.L., Lee H-J. et Earle J.F.K (1996).** Acceleration of landfill stabilization using leachate recycle. *Journal of Environmental Engineering*, 263-267.
- Trébouet D. (1998).** Caractérisation et traitement des lixiviats stabilisés de décharge par des procédés à membrane. Thèse de doctorat, Université de Nantes.
- Triantafillopoulos A., Skordilis A., et Konstantakopoulos K. (2001).** Landfill behaviour with leachate recirculation. *Proceedings Sardinia 2001, Eighth International Waste Management and Landfill Symposium*, 115-121.
- Ure A.M., Quevaullier P., Muntau H. et Griepink B. (1992).** Speciation of heavy metals in soils and sediments : an account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the European Communities. *Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51, 135-151.

- Van der Sloot H.A., Heasman L. et Quevaullier P. (1997).** Harmonization of leaching/extraction tests. *Studies in environmental Science* 70. Amsterdam : Elsevier editions, Chap. 2, 13-36.
- Van Hullebush E. (2002).** Contribution à l'étude du devenir, de la mobilité et de l'impact de métaux utilisés pour le traitement des plans d'eaux eutrophes : cas de l'aluminium et du cuivre. Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- Vaughan D., Lumson D.G. et Linehan D.J. (1993).** Influence of dissolved organic matter on the bio-availability and toxicity of metals in soils and aquatic systems. *Chemistry and ecology*, 8, 185-201.
- Vignerot V., Bouchez T., Duquennoi C., Maily N. et Mazeas L. et Bernet N. (2003).** Prétraitement des lixiviats avant recirculation : pertinence. Journée scientifique ADEME : Centres de stockage pour déchets ménagers et assimilés, "vers une gestion en bioréacteur?", 19 juin 2003, Limoges.
- Vincent F. (1991).** Contribution à l'étude du fonctionnement d'une décharge : modélisation du comportement hydrodynamique et biologique d'un déchet type. Thèse de doctorat, ENSP de Paris.
- Violleau D. (1999).** Intérêt du fractionnement et de l'extraction des matières organiques naturelles d'eaux de surface pour l'étude de leurs propriétés structurales et de leur pouvoir complexant vis-à-vis du cuivre. Thèse de doctorat, Université de Poitiers.
- Von Blottnitz H., Pehlken A. et Pretz T. (2001).** The description of solid wastes by particle mass instead of particle size distributions. *Resources, Conservation and Recycling*, 34, 193-207.
- Vroon R.C., Oonk H. et Van Marwijk W.G. (1999).** A lab-scale exploration of the long term behaviour of MSOR in a flushing bioreactor. *Proceeding Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium*, 305-312.
- Wagner G. et Vasel J-L. (1998).** Tests de lixiviation/percolation en colonnes sur ordures ménagères, en vue de la caractérisation des lixiviats d'un centre d'enfouissement technique. *Tribune de l'Eau*, 590/591, 35-48.
- Wackerman T.J., Finley D.R. et Kummler R.H. (1992).** Odor prediction and control study, phase II – Landfill Odor Characterization Model.
- Walkey A. et Black I.A. (1934).** An examination of Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, 37, 29-37.
- Wallman K., Kersten M., Gruber J. et Förstner U. (1993).** Artifacts in the determination of trace metal binding forms in anoxic sediments by sequential extraction. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51, 844-851.
- Wang Y.S., Byrd C.S. et Barlaz M.A. (1994).** Anaerobic biodegradation of cellulose and hemicellulose in excavated refuse samples using a biochemical methane potential assay. *J. of Industrial Microbiology*, 13, 147-153.
- Warith M.A., Zekry W. et Gawri N. (1999).** Effect of leachate recirculation on municipal solid waste biodegradation. *Water Quality Research Journal of Canada*, (34), 2, 267-280.
- Warith M. (2002).** Bioreactor landfills : experimental and field results. *Waste management*, 22, 7-17.
- Weis M., Abbt-Braun G. et Frimmel F.H. (1989).** Humic-like substances from landfill leachates-Characterization and comparison with terrestrial and aquatic substances. *The Science of the Total Environment*, 81/82, 343-352.
- Youcaï Z., Luochun W., Renhua H., Dimin X. et Guowei G. (2002).** A comparison of refuse attenuation in laboratory and field scale lysimeters. *Waste Management*, 22, 29-35.

Yuen S.T.S. (1999). Bioreactor landfilling promoted by leachate recirculation : a full scale study. PhD. Thesis, University of Melbourne. Department of civil and Environmental Engineering, 244 pages.

Yuen S.T.S., Styles J.R. et McMahon T.A. (1995). An active landfill management by leachate recirculation – a review and an outline of a full-scale project. Proceedings Sardinia 95, Fifth International Landfill Symposium, 1-17.

Yuen S.T.S., Styles J.R., Wang Q.J. et McMahon T.A. (1999). Findings from a full-scale bioreactor landfill study in Australia. Proceedings Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, 53-58.

Annexes

Annexe 1 : Caractéristiques des phases de dégradation des déchets

Les étapes de dégradation, en milieu anaérobie sont :

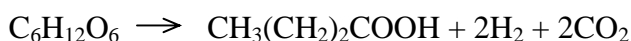
- Hydrolyse

Cette première étape consiste en l'hydrolyse de macromolécules (hydrates de carbone, protéines et matières grasses) en molécules plus petites et solubles (sucres, acides aminés et acides gras), par l'intermédiaire d'enzymes extracellulaires produites par des bactéries fermentatives (Christensen et Kjeldsen, 1989). A titre d'exemple, la réaction d'hydrolyse de la cellulose est : $(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow n C_6H_{12}O_6$

Les produits de dégradation obtenus serviront de nutriments pour les microorganismes de la phase suivante, ainsi la difficulté d'hydrolyser des molécules complexes peut devenir une étape limitante pour la suite des processus de dégradation. La flore bactérienne mise en évidence au cours de cette phase est de type aérobie-anaérobie facultative (Jones et al., 1983).

- Acidogénèse ou fermentation acide

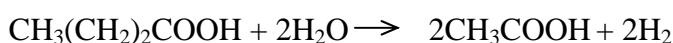
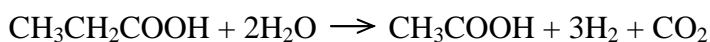
Les produits de l'hydrolyse sont bioconvertis par des bactéries acidogènes, notamment en alcools et en acides gras volatils de petite taille : acide acétique, propionique, butyrique et valérique. Les réactions de dégradation du glucose sont les suivantes :



Cette étape est caractérisée par une production d'acides organiques, d'ammoniaque, d'hydrogène et de dioxyde de carbone (Mc Bean et al., 1995). La charge organique et minérale relarguée dans le lixiviat est forte, le pH est faible (5,5-6) en raison des AGV.

- Acétogénèse

Les bactéries acétogènes produisent à partir des AGV et des alcools de l'acétate, du dioxyde de carbone, du méthane et de l'hydrogène.



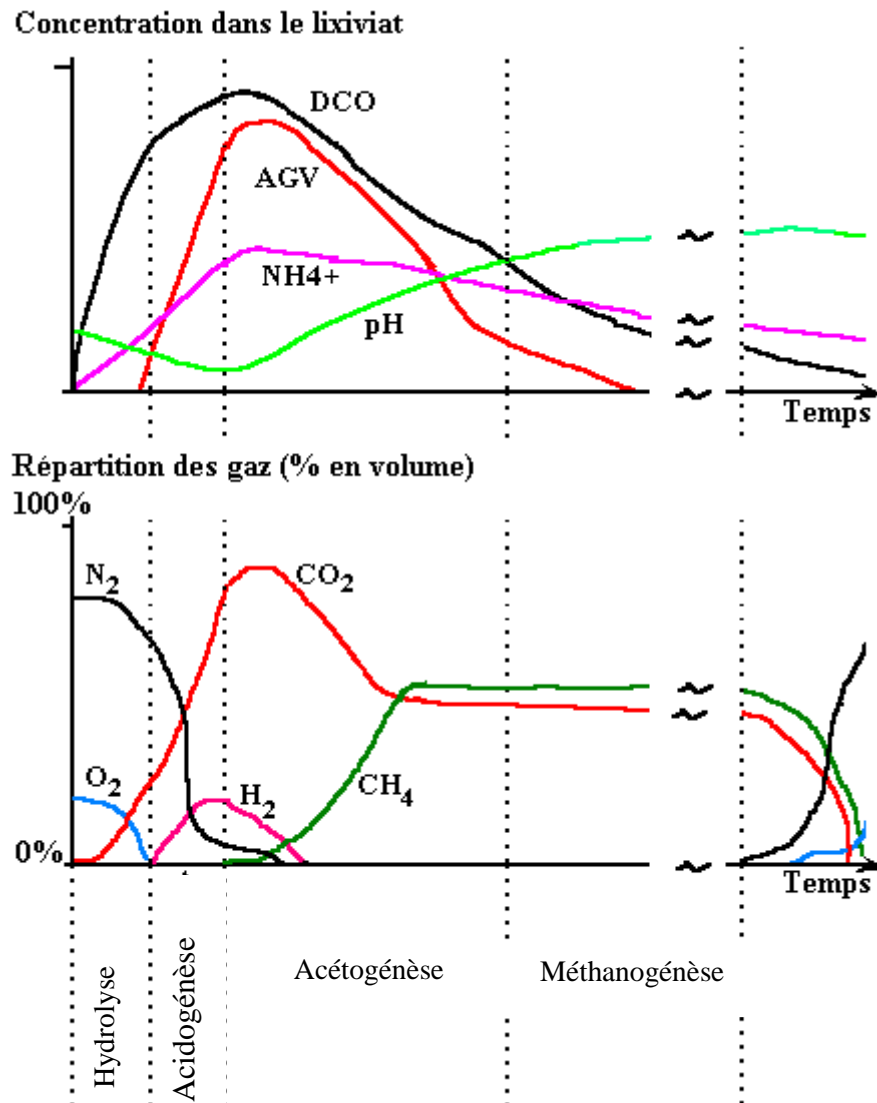
Toutefois, la conversion des acides organiques en acétate est réalisable seulement si la teneur en hydrogène est suffisamment faible, ce qui implique la présence de bactéries consommatrices d'hydrogène telles que les méthanogènes (Barlaz et al., 1990). Durant cette phase, environ 70 % de la matière organique est dégradée en acétate puis transformée en méthane au cours de la méthanogénèse (rapport Antéa, 1997). Cette étape est une phase de transition pour le développement de la phase méthanogène avec une diminution de la charge organique et du potentiel redox.

- Méthanogénèse

Les bactéries méthanogènes présentes au cours de cette étape ultime de dégradation sont anaérobies strictes. Deux groupes de population se distinguent : les bactéries hydrogénophiles qui consomment l'hydrogène et le dioxyde de carbone pour libérer du méthane, ($4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$) et les bactéries acétophiles qui à partir de l'acétate génèrent du méthane ($CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$). Cette étape est synonyme d'une diminution importante de la charge organique des lixiviats, de la formation du sulfure d'hydrogène et de la forte production de méthane. Le déroulement de cette phase est très longue en raison de la lenteur des réactions et peut à tout moment être inhibée par certaines conditions du milieu (pH acide causé par une production importante d'AGV, température trop faible (<35°C), compétition avec les bactéries sulfato-réductrices consommatrices de l'hydrogène présent, potentiel redox élevé, supérieur à -300 mV).

Annexe 2 : Evolution de la composition du lixiviat et du biogaz au cours de la dégradation des déchets

(Farquhar et Rovers, 1973 ; Christensen et Kjeldsen, 1989)



Annexe 3 : Comparaison des caractéristiques de lixiviats de plusieurs sites (données CReeD, 2001) en fonction du type de déchets et des conditions d'enfouissement

Paramètres	Site NORD (Somme) 1992 (8 ans)	Site SUD (Gironde) Casier II 1998 (2 ans)	Site EST (Aube) 1996 (4 ans)	Site OUEST (Vendée) 1996 (4ans)
<i>Composition du déchet</i>	18 % OM 82 % DIB	60 % OM 40 % DIB	81 % OM 19 % DIB	40 % OM 60 % DIB
<i>Pluviométrie</i>	3-20 mm/j	5-30 mm/j	2-20 mm/j	10-40 mm/j
<i>Caractéristiques des casiers</i>	Fond de casier: mélange de craie et de bentonite (50 cm) et 50 cm d'argile et une géomembrane (PEHD) Couverture Provisoire : couche de mâchefers	Fond de casier : géomembrane en PEHD Couverture provisoire : 30 à 50 cm de matériau sablo argileux Couverture définitive : 50 cm de terre végétale, une couche drainante, une couche de matériau argileux de 1 m	Fond de casier : géomembrane en PEHD Couverture provisoire : 30 à 40 cm d'argile et une couverture argileuse intermédiaire	Fond de casier : dispositif géosynthétique bentonitique + géomembrane
<i>Résultats des analyses des lixiviats</i>	$\chi = 14,5$ mS/cm MES = 16 mg/L pH = 7,7-8 DCO = 2925 mgO ₂ /L DBO ₅ = 188 mgO ₂ /L COT = 812 mgC/L NTK = 1165 mgN/L SO ₄ ²⁻ = 63 mg/L	$\chi = 4$ mS/cm MES = 289 mg/L pH = 6,5 DCO = 4000 mgO ₂ /L DBO ₅ = 2000 mgO ₂ /L COT = 1000 mgC/L NTK = 147 mgN/L SO ₄ ²⁻ = 100 mg/L	$\chi = 5$ mS/cm MES = 174 mg/L pH = 7-7,5 DCO = 716 mgO ₂ /L DBO ₅ = 148 mgO ₂ /L COT = 207 mgC/L NTK = 500 mgN/L SO ₄ ²⁻ = 64 mg/L	$\chi = 14,2$ mS/cm MES = 436 mg/L pH = 6,9-8,3 DCO = 4905 mgO ₂ /L DBO ₅ = 791 mgO ₂ /L COT = 1430 mgC/L NTK = 1054 mgN/L SO ₄ ²⁻ = 32 mg/L
<i>Débit lixiviat</i>	Débit produit = 67 mm/an (soit environ 10 m ³ /h)	Débit produit entre 55 mm/an et 141 mm/an	Débit faible environ de 1 m ³ /h (soit de 3 mm/an à 7 mm/an)	Débit de 322 mm/an soit entre 9 et 14,5 m ³ /h

Si l'on se réfère à la classification de Millot (1986), les sites EST et OUEST âgés de 4 ans devraient produire des lixiviats jeunes. Or, le site OUEST présente une charge organique qui se rapproche plus d'un lixiviat intermédiaire alors que le site EST a les caractéristiques d'un lixiviat stabilisé. La faible charge organique de ce site ne peut pas s'expliquer par la nature des déchets présents (majorité d'ordures ménagères). Par contre, en comparant les différentes caractéristiques du site à celui du site OUEST, la production de lixiviat est minimisée sur le site EST. Les précipitations sur le site EST sont faibles, ce qui peut entraîner une humidité plus faible à l'intérieur du massif et donc provoquer une dégradation plus lente des déchets. La présence des couches intermédiaires d'argile au sein du massif de déchet du site EST peut également être à l'origine d'une humidité plus faible.

Le site NORD âgé de 8 ans produit un lixiviat dont les paramètres DCO, NTK, MES, pH vérifient ceux d'un lixiviat intermédiaire. Toutefois, la présence encore importante des sulfates est en désaccord avec la mise en place des phases acétogènes ou méthanogènes supposée avec ce type de lixiviat. Mais si l'on tient compte de la nature des déchets de ce site, la présence importante de déchets industriels banals peut être la cause des quantités de sulfates relarguées importantes.

Annexe 4 : Exemples de modèles de prévision de biogaz sur site

Nom du modèle	Caractéristiques	Référence
EPA (Environmental Protection Agency, USA) : référence mondiale sur la prédiction des émissions de gaz Modèle qui ne tient pas compte de la qualité des déchets	$Y \text{ (m}^3\text{/an)} = 170 * Q * 0,05 * e^{-0,05t}$ Q : quantité de déchets bruts (tonne) t : temps depuis la mise en place des déchets (ans)	Delineau et Budka (2000)
SWANA (Solid Waste Association of North America)	$G = W * L_0 * (k+s) / s * (1 - e^{-s(t-t_i)}) * (k e^{-k(t-t_i)})$ Ce modèle comprend une phase ascendante et descendante de production G : production totale de gaz à un temps donné (m ³ /an), W : Quantité de déchets en place (tonnes), L ₀ = potentiel de gaz émissible par tonne de déchets (m ³ /t) t : temps écoulé depuis l'enfouissement des déchets (ans) t _i : temps de latence (fixé à 1 an) k, s : constantes cinétique de premier ordre (s=1 an ⁻¹ par défaut), k fixée à 0,03 an ⁻¹	SWANA (1996)
LOCM (Landfill Odor Characterization Model) 3 types de fraction considérées : -rapidement décomposable f ₁ -moyennement décomposable f ₂ -lentement décomposable f ₃	Modèle cinétique à 2 étapes : - Augmentation exponentielle de la production de gaz $dG/dt = K_1 * G_0 * N_x * \exp(-K_1 * (t_{1/2} - t_x)) \quad t_x < t_{1/2}$ - Diminution exponentielle de la production de gaz $dG/dt = K_2 * G_0 * N_x * \exp(-K_2 * (t_x - t_{1/2})) \quad t_x > t_{1/2}$ avec t _{1/2} = 1 an pour f ₁ ; 2 ans pour f ₂ et 20 ans pour f ₃ $G_0 = 1,868 * C_{org} * [0,014 * (T - 273) + 0,28]$ G ₀ : potentiel théorique de production (m ³ /tonne de déchets) T : température en K C _{org} : carbone organique des déchets (kg/tonne de déchets) K ₁ , K ₂ : constantes cinétiques (an ⁻¹) $K_1 = \ln 50 / t_{1/2} ; K_2 = \ln 50 / (t_{99/100} - t_{1/2})$ avec t _{99/100} = 3,5 ans pour f ₁ ; 6 ans pour f ₂ et 60 ans pour f ₃ N _x : quantité de déchets (tonne)	Wakerman et al. (1992)
IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) conseillé par l'ADEME pour estimer les émissions de méthane issues des centres de stockage	$P_{CH_4} = \sum FE_0 * (\sum A_i * \pi_i * k_i * \exp(-k_i * (t-x)))$ en m ³ /tonne de déchets FE ₀ : potentiel de CH ₄ émissible par une tonne de déchet correspondant à une dégradation totale de celui-ci $FE_0 = 0,934 * C_0 * (0,014 * T + 0,28)$ en m ³ /tonne de déchets, (FE ₀ = 100 m ³ /tonne de déchets pour un déchet fortement évolutif) C ₀ = Carbone organique biodégradable T : température lors de la dégradation, T = 30°C A _i : facteur de normalisation, A _i = (1 - exp(-k _i))/k P _i = fraction des déchets ayant une constante k _i K _i = constante de dégradation, 3 constantes de dégradation sont retenues K ₁ = 0,5 pour 15 % des déchets facilement dégradables K ₂ = 0,1 pour 55 % des déchets moyennement dégradables K ₃ = 0,04 pour 30 % des déchets faiblement dégradables x : années de mise en décharge	ADEME (2002-a)

Annexe 5 : Techniques permettant de mesurer le carbone organique total des déchets

Méthode appliquée	Type d'échantillon	Référence
Oxydation au bichromate de potassium à forte température et en milieu acide	Déchet ménager	Bertanza et al. (2001)
Méthode indirecte avec : 1-mesure du carbone total par combustion, le CO ₂ libéré est mesuré 2-acidification et purge du CO ₂ libéré pour la mesure du Carbone inorganique total 3-détermination du carbone organique total par différence entre le carbone total et le carbone inorganique total	Déchet	Norme NF EN 13137 (AFNOR, 2002)
Méthode directe : Carbonates sont éliminés par traitement à l'acide phosphorique H ₃ PO ₄ , puis CO ₂ libéré par combustion et mesuré	Déchet	Norme NF EN 13137 (AFNOR, 2002)
Méthode de Walkley Black (1934): oxydation du carbone par bichromate de potassium (1M), titrage de l'excès de sel de Mohr au bichromate	Sol, Sédiment	Artiola (1990), Van Hullebush (2002)

Annexe 6 : Protocole d'extractions séquentielles des métaux selon Tessier et al. (1979)

Ce protocole permet d'accéder à cinq associations échantillon-métal

1. ***fraction échangeable*** : les métaux sont adsorbés de manière non spécifique et échangeables ioniquement, des phénomènes d'adsorption et de désorption de surface sont mis en évidence. Les fractions solides mises en jeu sont le plus souvent des minéraux argileux, la matière organique et des matériaux amorphes. Les extractants utilisés sont des sels neutres en quantité suffisante pour assurer le déplacement des ions métalliques.
2. ***fraction liée aux carbonates ou fraction « acide »*** : les métaux précipités ou co-précipités en carbonates naturels sont relargués en milieu légèrement acide, à l'aide d'un acétate acidifié.
3. ***fraction liée aux oxydes métalliques*** : les métaux sont associés principalement à des oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium faiblement cristallisés ou amorphes. Leur mobilité augmente avec les conditions réductrices du milieu. Le réactif utilisé pour extraire les oxydes ferromanganèse est un agent réducteur acide.
4. ***fraction liée à la matière organique*** : les phénomènes mis en jeu pour cette association sont la complexation, l'adsorption et la chélation. La mobilité de ces métaux est favorisée dans des conditions oxydantes.
5. ***fraction résiduelle*** : ces métaux sont difficiles à mobiliser car piégés dans la structure cristalline, sous la forme en général de silicates.

Les protocoles d'extraction utilisés dans cette étude sont les suivants :

Fraction	Réactifs et conditions opératoires
Echangeable	8 mL de MgCl ₂ (1M) (pH=7), agitation pendant 1 h à t° ambiante
Liée aux carbonates	8 mL de CH ₃ COONa (1M) (pH=5 à l'aide de CH ₃ COOH) agitation pendant 5 h à t° ambiante
Liée aux oxydes de Fe et Mn	20 mL de NH ₂ OH,HCl (0,04 M) dans 25 % de CH ₃ COOH, 6 h à 96 °C et agitation environ toutes les 30 minutes
Liée à la matière organique et aux sulfures	3 mL HNO ₃ (0,02 M) + 5 mL de H ₂ O ₂ à 30 % Agitation 2 h à 85 °C + 3 mL H ₂ O ₂ 30 %, agitation 3 h à 85 °C + 5 mL NH ₄ Oac (3,2 M), agitation à 25 °C
Résiduelle	Attaque acide NaF (1 M)/HClO ₄ /HNO ₃

La plupart des protocoles appliqués dérivent de ce premier protocole. L'extraction des fractions métalliques au sein du déchet à l'aide de ce schéma sert de référence. Afin de comparer les résultats à un autre protocole dérivé, le fractionnement de la pollution métallique du déchet est également réalisée à l'aide du protocole de BCR (Ure et al., 1992).

Fraction	Réactifs et conditions opératoires
Echangeable	40 mL de CH ₃ COOH (0,11 M) (pH=5), agitation pendant 16 h à t° ambiante
Liée aux oxydes de Fe et Mn	40 mL de NH ₂ OH,HCl (0,04 M) (pH = 2 avec HNO ₃), agitation pendant 16 h à t° ambiante
Liée à la matière organique et aux sulfures	10 mL de H ₂ O ₂ à 30 % (pH = 2-3) Laisser 1 heure à température ambiante puis chauffer 1 h à 85 °C + 10 mL H ₂ O ₂ 30 %, chauffer 1 h à 85 °C + 50 mL de NH ₄ OAc (pH = 2), agitation pendant 16 h à t° ambiante
Résiduelle	Attaque acide NaF (1 M)/HClO ₄ /HNO ₃

Annexe 7 : Synthèse des études réalisées sur colonnes de déchets

Auteurs	Etudes
Legret et Rimbault (1991)	Caractérisation hydrodynamique d'une colonne de déchets. Etude du relargage de métaux lourds
Lee et al. (1993)	Prédiction de la production de gaz de déchets
Fallman et Aurell (1996)	Etude du relargage des espèces inorganiques du déchet
Stegmann (1997)	Compréhension des mécanismes de dégradation anaérobie de déchets
Wagner et Vasel (1998)	Mise au point d'un protocole expérimental pour stimuler les processus de dégradation
Bordier et Zimmer (1999)	Etude du colmatage de la couche drainante : analyses des dépôts minéraux
Leikam et al. (1999)	Effet de l'aération sur la dégradation des déchets
Revans et al. (1999)	Etude du relargage de métaux lourds après passage de la colonne en aérobie
Andreas et Bilitewski (1999)	Mesure du potentiel de pollution à long terme selon des qualités de déchets différentes
Robles-Martinez et Gourdon (1999)	Etude de la dégradation des ordures ménagères en conditions simulées de mise en balles enrubannées
Rohrs et al. (2001)	Modélisation de la composition du lixiviat pour déterminer la pollution à long terme des décharges
Rosqvist et al. (2001)	Estimation des bilans hydriques et détermination du temps de séjour des solutés dans la colonne avec un traceur
Kylefors et al. (2002)	Estimation du comportement à long terme de déchets à l'aide de différents tests (en batch, sur colonne, sur site)
Pohland (1975) ; Robinson et al. (1982) ; Barlaz et al. (1987) ; Chugh et al. (1998) ; El Fadel et al. (1999) ; Rodriguez Iglesias et al. (2000) ; Warith (2002) ; Kelly (2002) ; Shearer (2001)	Effet de la recirculation du lixiviat sur la dégradation des déchets : analyses du lixiviat, du biogaz

Annexe 8 : Composition de différents déchets types utilisés

Auteurs	<i>Vincent (1991)</i>	<i>Legret (1993)</i>	<i>Lanini (1998)</i>	<i>Munoz (1999), déchet français</i>	<i>Youcai et al., (2002), déchet chinois</i>	<i>Thomas (2000)</i>
Phénomènes étudiés	Suivi hydraulique	Suivi du relargage de métaux lourds au cours de la dégradation	Mesure des flux gazeux et température produite au cours de la dégradation	Suivi de la biodégradation d'un déchet ménager		Suivi mécanique
Déchet putrescible	25,0	25,0	27,5	28,8	76,7	-
Tourbe	8,0	-	-	0	0	-
Bois	-	-	-	3,3	0,2	-
Papier/carton	28,5	29,0	27,5	25,4	6,3	38,8
Textiles	-	-	-	5,7	1,6	-
Plastiques	5,5	5,0	45	11,1	12,2	15,5
Verres	8	8,0	-	13,1	1,9	-
Métaux	5,5	5,5	-	4,1	0,2	6,9
Gravats	16	23,5	-	6,8	-	38,8
Plâtre	3	-	-	-	-	-
Sels minéraux	0,5	-	-	-	-	-
Boues	-	4	-	-	-	-

Annexe 9 : Composition détaillée du déchet frais de composition ADEME (catégories et sous catégories)

Classe		Déchet	% poids humide
Déchets putrescibles	Déchets de jardin	Feuilles mortes	2,88
		Marc de café et thé	2,016
		Epluchures de légumes et fruits	14,4
	Déchets alimentaires	Féculeux cuits	2,304
		Viande	4,32
		Pain	2,88
Somme Déchets putrescibles			26,8
Papier	Emballages (sacs en papier)		1,4
Papier	Journaux, brochures		3,6
Papier	Magazines (papier glacé)		4,7
Papier	Autres papiers (enveloppes, papier ordinateur)		6,3
Somme de papiers			16,1
Cartons	Emballages cartons plats (boîtes d'œufs, cartons de yaourts)		3
Cartons	Emballages en carton ondulés		5
Cartons	Autres cartons		1,3
Somme de cartons			9,3
Composites	Emballages complexes de carton (tétra brik)		1,2
Composites	Autres emballages (sachet de café)		0,2
Somme de composites			1,4
Textiles	Emballages textiles (filets de fruits et légumes)		0,2
Textiles	Habits, chiffons, collants		2,4
Somme textiles			2,6
Textiles sanitaires			3,1
Somme textiles sanitaires			3,1
Plastiques	Films polyoléfinés (PE et PP) : sacs de supermarché		5,9
Plastiques	Bouteilles transparentes PVC (eau, huile)		1,1
Plastiques	Bouteilles PET transparentes (boissons gazeuses)		0,4
Plastiques	Bouteilles et flacons polyoléfinés : Lait, produits vaisselle		1,4
Plastiques	Autres emballages PVC (flacons opaques)		0,3
Plastiques	Bouteilles opaques PET		0,2
Plastiques	Déchets polystyrènes (boîte à œufs, barquettes)		1,1
Plastiques	Autres déchets polystyrène : alvéoles, pots de yaourts		0,3
Plastiques	Autres déchets plastiques : tuyaux, jouets		0,4
Somme en plastiques			11,1
Combustibles non classés	Emballages combustibles (boîtes de camembert)		0,8
Combustibles non classés	Autres combustibles : bois, cuir, caoutchouc		2,4
Somme combustibles non classés			3,3
Verre	Bouteilles en verre (de vins..)		13,1
Somme verre			13,1
Métaux	Objets en aluminium (canettes) et autres		0,7
Métaux	Boîtes de conserve et autres métaux ferreux et cuivre		3,4
Somme métaux			4,1
Incombustible non classé	Gravats, sables et graviers		6,8
Somme incombustibles non classés			6,8
Déchets spéciaux	Déchets spéciaux en tout genre (chiffon avec cirage, piles, mégots, éponge sale, médicament)		0,5
Somme déchets spéciaux			0,5

Annexe 10 : Protocole des tests BMP réalisés au CReeD

- masse de déchet à introduire dans les réacteurs

La quantité de déchet à introduire a été évaluée de la manière suivante : un volume total de gaz à produire a été fixé et la masse MS de déchet sec est déduite dans chaque fiole par la formule suivante :

$$MS = f \times \frac{V}{Y_{\text{biogaz}} \times MVS}$$

avec : f = facteur de sécurité = 1,5 ;

Y_{biogaz} = rendement de production de biogaz = 0,197 L/g MVS (cette valeur correspond à la moyenne des 4 valeurs issues de Cinétique et Production de Biogaz (Pardes et Lefebvre, 2001)),

MVS = teneur du déchet en matière organique = 1,55% (g/gMS).

V = volume de biogaz total désiré = 3,5 litres

On détermine une quantité de déchet sec MS à introduire, cette masse varie d'un déchet à un autre.

On notera à ce propos qu'il y a deux teneurs en MVS différentes, MVS_{inoculum} qui correspond à la teneur en MVS d'un inoculum qui a été préparé et $MVS_{\text{mélange}}$ qui correspond au mélange de cet inoculum préparé avec une boue extraite d'un méthaniseur (digesteur anaérobie) de station d'épuration d'eaux urbaines. On a donc $MVS = MVS_{\text{mélange}}$.

- L'inoculum

La quantité d'inoculum introduite doit respecter le taux de 0,1 à 0,2 g de MVS inoculum / g de MVS déchet. Selon les besoins, cet inoculum est produit sur place (mise en place d'un pilote spécifique) ou bien prélevé sur une unité de méthanisation (déchet, boue de station d'épuration).

- Les solutions nutritives

Il faut également introduire des solutions nutritives A et B (la solution C est facultative et n'a pas été utilisée dans notre cas). La solution A est constituée de : KH_2PO_4 et K_2HPO_4 ; la solution B contient NH_4Cl , CaCl_2 , $2\text{H}_2\text{O}$; MgCl_2 , $6\text{H}_2\text{O}$ et FeCl_3 , $6\text{H}_2\text{O}$ et la solution C contient les espèces suivantes : MnCl_2 ; ZnCl_2 , CuCl_2 , $2\text{H}_2\text{O}$; CoCl_2 , $6\text{H}_2\text{O}$; Na_2MoO_4 , $2\text{H}_2\text{O}$.

Les compositions de ces solutions (qui dépendent de la quantité de déchets) ont été calculées selon la formule de Pardes et Lefebvre (2001).

Cette formule est utilisée pour chacun des éléments nutritifs (P, K, N, Mg, Ca, Fe, Mn, Zn, Cu, Co et Mo) :

$$Q = \left(\left(\left(\frac{Y_{X/\text{méthano}}}{Y_{X/E}} + \frac{Y_{X/\text{acido}}}{Y_{X/E}} \right) \times f_c \right) \times r \right) \times \frac{M_{\text{sel}}}{M_E}$$

avec Q : quantité de sel à ajouter, en $\text{g}_{\text{sel}}/\text{g}_{\text{MVS}}(\text{déchets})$;

$Y_{X/\text{méthano}}$: coefficient de production des bactéries méthanogènes = $0,07 \text{ g}_{\text{biomasse}}/\text{g}_{\text{DCO}} \text{ consommée}$;

$Y_{X/\text{acido}}$: coefficient de production des bactéries acidogènes = $0,5 \text{ g}_{\text{biomasse}}/\text{g}_{\text{DCO}} \text{ consommée}$,

$Y_{X/E}$: quantité de biomasse produite par gramme de l'élément étudié,

f_c : facteur de conversion = $1 \text{ g}_{\text{DCO}}/\text{g}_{\text{MVS}}(\text{déchets})$,

r : rendement de la dégradation, estimé à 0,5,

M_{sel} : Masse molaire du sel utilisé,

M_E : Masse molaire de l'élément étudié.

Une fois la quantité de chaque sel nécessaire connue, on multiplie cette valeur par un facteur de sécurité $f_{sécu}$, égal à 2. Enfin, en fonction du volume de solution que l'on désire injecter (V_{sol} , en litres) et de la quantité de déchet utilisée ($m_{MS(déchet)}$, en g), on calcule la quantité de chaque sel à introduire par volume de solution (Q_{sel} , en $g_{sel}/L_{solution}$). On a donc la relation suivante :

$$Q_{sel} = Q \times f_{sécu} \times [MVS] \times \frac{m_{déchet}}{V_{sol}}$$

- Le tampon

Un tampon est ajouté au milieu pour limiter les risques d'acidification et le maintenir proche de la neutralité : du bicarbonate, à raison de 0,3g de $NaHCO_3$ /g de déchet sec.

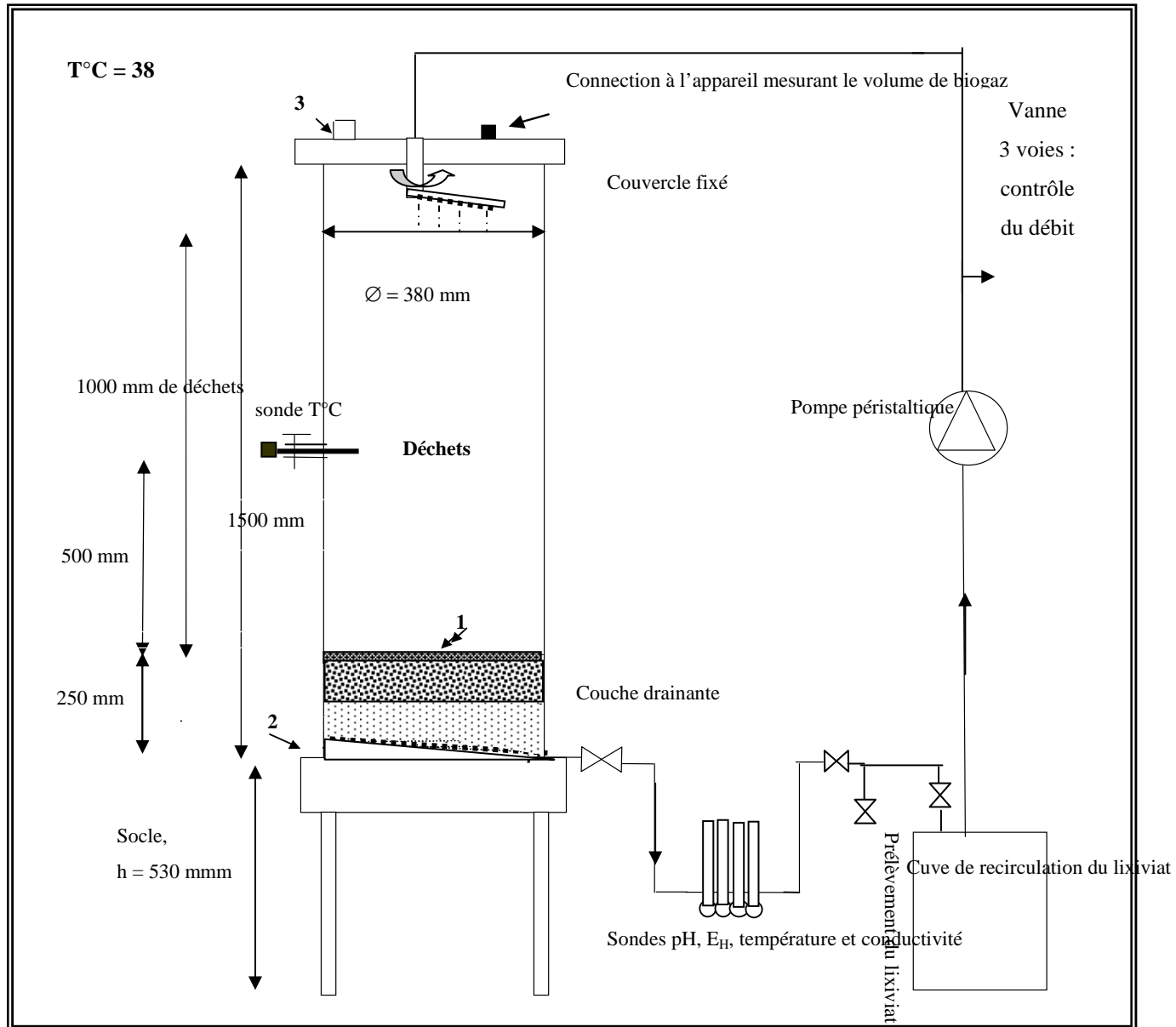
Après l'estimation des masses des différents solutions à ajouter pour une quantité de déchets donnée, les réacteurs ont été remplis de la façon suivante :

1. Ajout des solutions nutritives notées A et B (20 mL de chaque solution)
2. Ajout d'eau ultrapure jusqu'à environ 1 L
3. Agitation et dégazage du mélange à l'aide d'un courant d'azote pendant 5 minutes
4. Arrêt de l'agitation et ajout de la solution tampon ($NaHCO_3$), environ 9,11 g
5. Ajout de la masse de déchet (30 g) mélangée au volume d'inoculum
6. Valeur du pH vérifiée, qui doit être comprise entre 7-8, sinon régulation
7. Balayage du volume mort à l'azote
8. Fermeture de la bouteille

La température est fixée pour les tests à 35 °C.

Les volumes produits en CO_2 et en CH_4 sont mesurés tous les 2-3 jours jusqu'à atteindre la production maximale de biogaz. La durée d'un test varie entre 1 mois et 2 mois suivant la nature du déchet.

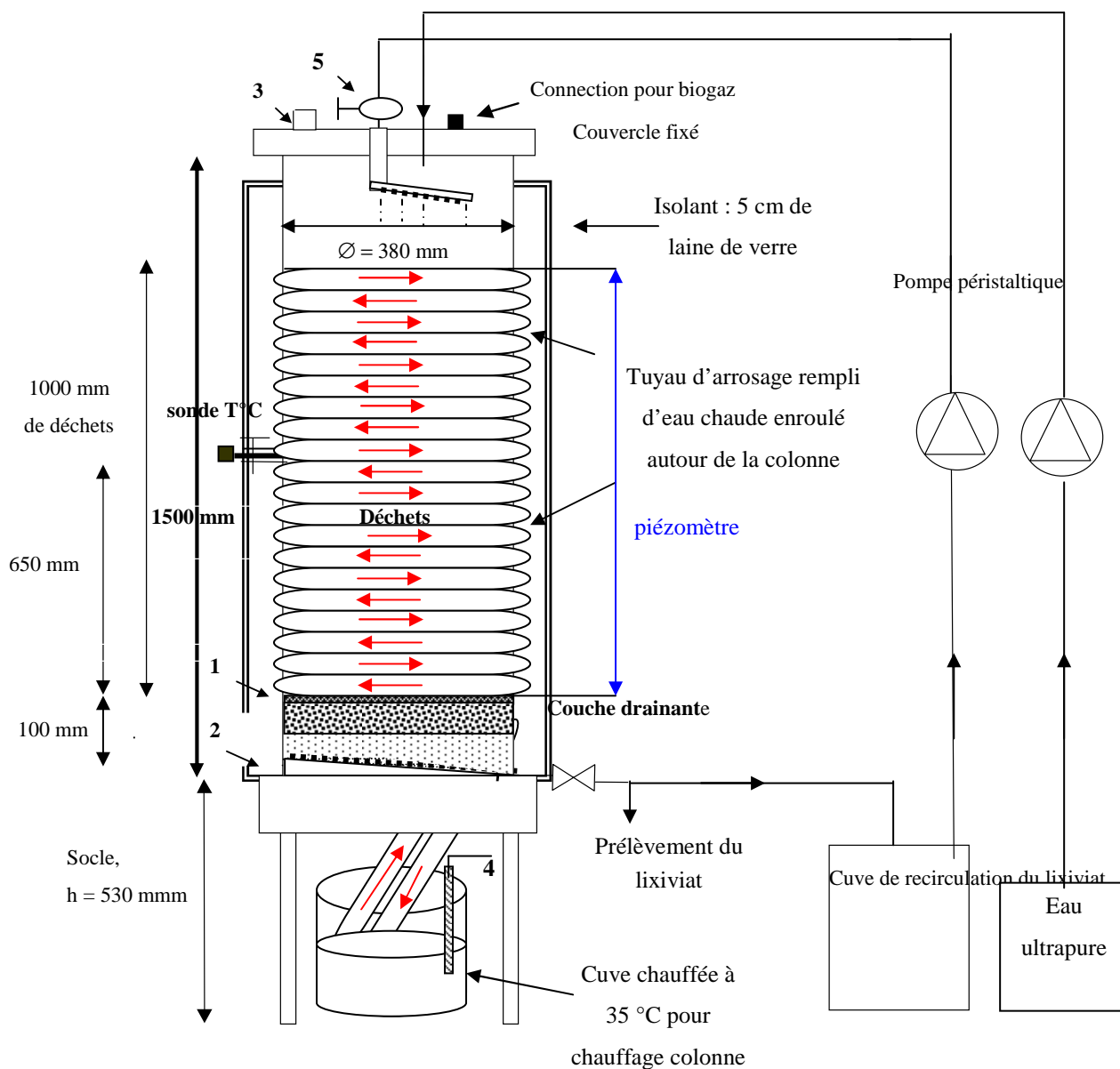
Annexe 11 : Schéma de la colonne de déchet recirculée installée au CReeD, avec des déchets ménagers de composition type ADEME



Légende

- 1 : grille en PVC ;
- 2 : grille de faible épaisseur en PVC recouverte d'une toile filtrante (500 µm-1 mm) ;
- 3 : soupape de sécurité

Annexe 12 : Schéma de la colonne de déchet recirculée installée à l'ENSIL avec des déchets ménagers de composition essentiellement fermentescible



Légende

- 1 : grille en PVC,
- 2 : grille de faible épaisseur en PVC recouverte d'une toile filtrante (500 μ m-1 mm),
- 3 : soupape de sécurité,
- 4 : résistance chauffante polystat I,
- 5 : mollette réglable permettant de tourner manuellement la tige d'injection,

Annexe 13 : Coefficients de corrélation obtenus lors de l'analyse ACP pour les différents paramètres mesurés sur l'étude des déchets

	COMP_DEG	PAP_CART	TEXTIL	CNC	VERRE	INC	VS	CO	NTK	DCO	ION	BMP	FINE	MOYEN	GROS	COD
COMP_DEG	1	-0,98618766	-0,5726469	-0,61076279	0,74724529	0,8539521	-0,99052162	-0,974522	-0,56988532	-0,8608693	-0,34362276	-0,76426773	0,99138215	0,79596112	-0,98743091	-0,84922269
PAP_CART	-0,98618766	1	0,43683486	0,47352079	-0,63668121	-0,78762634	0,95849808	0,985321	0,42596633	0,92491799	0,27184053	0,85489406	-0,97410301	-0,81259557	0,9512961	0,91787213
TEXTIL	-0,5726469	0,43683486	1	0,9912905	-0,97081384	-0,85416432	0,67510202	0,49171204	0,96712054	0,19967277	0,74257064	0,01054776	-0,6199935	-0,48717198	0,69257932	0,16884911
CNC	-0,61076279	0,47352079	0,9912905	1	-0,96794689	-0,83764022	0,70320225	0,50661401	0,99034354	0,20212663	0,65089814	0,01587968	-0,64158881	-0,44314056	0,7207533	0,1722972
VERRE	0,74724529	-0,63668121	-0,97081384	-0,96794689	1	0,94796929	-0,82948908	-0,68618846	-0,92943649	-0,42637098	-0,73431792	-0,24587617	0,78937109	0,65354726	-0,84223896	-0,39800003
INC	0,8539521	-0,78762634	-0,85416432	-0,83764022	0,94796929	1	-0,91506193	-0,85242323	-0,76658774	-0,67311852	-0,76815897	-0,51685529	0,90578269	0,85928067	-0,92050469	-0,64929036
VS	-0,99052162	0,95849808	0,67510202	0,70320225	-0,82948908	-0,91506193	1	0,96286907	0,65736198	0,81986964	0,45404838	0,70254819	-0,99488198	-0,81723167	0,99968064	0,80434507
CO	-0,974522	0,985321	0,49171204	0,50661401	-0,68618846	-0,85242323	0,96286907	1	0,43906957	0,94357355	0,41953677	0,86180967	-0,98489962	-0,89896041	0,95611015	0,93401789
NTK	-0,56988532	0,42596633	0,96712054	0,99034354	-0,92943649	-0,76658774	0,65736198	0,43906957	1	0,11921378	0,54826285	-0,06240416	-0,58580571	-0,33032676	0,67619026	0,09026255
DCO	-0,8608693	0,92491799	0,19967277	0,20212663	-0,42637098	-0,67311852	0,81986964	0,94357355	0,11921378	1	0,29725762	0,97379351	-0,87203597	-0,89011032	0,80561475	0,99949415
ION	-0,34362276	0,27184053	0,74257064	0,65089814	-0,73431792	-0,76815897	0,45404838	0,41953677	0,54826285	0,29725762	1	0,15276249	-0,45891039	-0,69912148	0,46276918	0,27177101
BMP	-0,76426773	0,85489406	0,01054776	0,01587968	-0,24587617	-0,51685529	0,70254819	0,86180967	-0,06240416	0,97379351	0,15276249	1	-0,76540255	-0,80457002	0,684795	0,97923295
FINE	0,99138215	-0,97410301	-0,6199935	-0,64158881	0,78937109	0,90578269	-0,99488198	-0,98489962	-0,58580571	-0,87203597	-0,45891039	-0,76540255	1	0,86067362	-0,99230482	-0,85828787
MOYEN	0,79596112	-0,81259557	-0,48717198	-0,44314056	0,65354726	0,85928067	-0,81723167	-0,89896041	-0,33032676	-0,89011032	-0,69912148	-0,80457002	0,86067362	1	-0,81033578	-0,87800816
GROS	-0,98743091	0,9512961	0,69257932	0,7207533	-0,84223896	-0,92050469	0,99968064	0,95611015	0,67619026	0,80561475	0,46276918	0,684795	-0,99230482	-0,81033578	1	0,78945935
COD	-0,84922269	0,91787213	0,16884911	0,1722972	-0,39800003	-0,64929036	0,80434507	0,93401789	0,09026255	0,99949415	0,27177101	0,97923295	-0,85828787	-0,87800816	0,78945935	1

Liste des tableaux et des figures

Liste des tableaux

Tableau I- 1 : Quantités d’ordures ménagères produites depuis les années soixantes, en France.....	7
Tableau I- 2 : Composition physique d’un déchet ménager de 1993 (ADEME, 2000-b)	8
Tableau I- 3 : Caractéristiques d’un déchet ménager de 1993 (ADEME, 1999-a)	9
Tableau I- 4 : Composition du biogaz produit sur site (dossier TSM, 2000 ; El Fadel et al., 1997).....	11
Tableau I- 5 : Valeurs limites des paramètres des rejets liquides acceptables dans le milieu naturel (arrêté du 9 septembre 1997 modifié par arrêté du 31 décembre 2001).....	12
Tableau I- 6 : Gammes de valeurs des lixiviats générés au cours des phases de dégradation	15
Tableau I- 7 : Classement des lixiviats selon leur âge (Millot, 1986 ; Ramade, 1998).....	16
Tableau I- 8 : Productions optimales de biogaz pour différents types de substrats (Mc Bean et al., 1995)	17
Tableau I- 9: Taux de productions de méthane sur des sites de déchets ménagers.....	17
Tableau I- 10 : Paramètres influençant la dégradation des déchets (Yuen et al., 1995)	18
Tableau I- 11 : Paramètres des tests en batch et en colonnes (ADEME, 1999-c)	24
Tableau I- 12 : Protocoles normalisés de lixiviation des déchets (ADEME 1999-c)	26
Tableau I- 13 : Techniques appliquées pour déterminer la biodégradabilité d’un déchet	27
Tableau I- 14 : Potentiels méthanogènes de déchets ménagers d’âges différents.....	28
Tableau I- 15 : Teneurs en métaux lourds d’un déchet ménager en France : synthèse de résultats	35
Tableau I- 16 : : Origine des métaux lourds des déchets ménagers.....	35
Tableau I- 17 : Concentrations en métaux lourds dans des lixiviats au cours du temps	38
Tableau I- 18 : Impact des conditions du milieu sur la mobilité des métaux (Feuillade et al., 2001)	39
Tableau I- 19 : Composition des lixiviats issus de décharges conventionnelles et de celles pratiquant la recirculation (Reinhart et Al Yousfi, 1996)	44
Tableau II- 1 : Caractéristiques des déchets extraits de décharges	47
Tableau II- 2 : Composition des déchets étudiés	49
Tableau II- 3 : Composition du déchet type d’ordures ménagères utilisé.....	49
Tableau II- 4 : Teneurs en humidité des déchets étudiés.....	50
Tableau II- 5 : Composition des mélanges de déchets étudiés.....	51
Tableau II- 6 : Caractéristiques du lixiviat de la décharge de Crézin (Haute-Vienne).....	55
Tableau II- 7 : Caractéristiques du lixiviat du site de Grand Landes (Vendée)	55
Tableau II- 8 : Analyses réalisées pour les différents tests de lixiviation	57
Tableau II- 9 : Justification des choix pour la conception des colonnes.....	58
Tableau II- 10 : Dimensions des colonnes utilisées.....	60
Tableau II- 11 : Composition des déchets frais des colonnes de l’ENSIL	65
Tableau II- 12 : Bilans hydriques des colonnes de déchets.....	67
Tableau II- 13 : Caractéristiques des colonnes de déchets remplies.....	67
Tableau II- 14 : Fréquence des paramètres analysés pour les lixiviats des colonnes du CReed.....	68
Tableau II- 15 : Limites de détection des principaux métaux lourds	70
Tableau III- 1 : Rapports COT/VS pour les différents déchets étudiés	79
Tableau III- 2 : Rapports Corganique/N des différents déchets étudiés	81

Tableau III- 3 : Paramètres DCO, COD, Absorbance UV à 254 nm et cations/anions majeurs mesurés au bout de 24 heures après lixiviation des déchets dans l'eau distillée	83
Tableau III- 4 : Paramètres DCO, COD, Absorbance UV à 254 nm et cations/anions majeurs mesurés à l'équilibre (24 h) après lixiviation des déchets dans le lixiviat de Crézin	87
Tableau III- 5 : Paramètres DCO, COD, Absorbance UV mesurés à l'équilibre après lixiviation du déchet de 8 ans dans l'eau et dans le lixiviat de Grand Landes.....	88
Tableau III- 6 : Quantité totale de matière oxydable relarguée par chaque déchet et volume d'eau nécessaire.....	90
Tableau III- 7 : Quantités totales en Carbone Organique Dissous et en ions relargués par les déchets	90
Tableau III- 8 : Pourcentages de carbone organique lessivé des déchets après les tests avec renouvellement dans l'eau.....	91
Tableau III- 9 : Quantités de chlorures, de potassium et d'ammonium relargués par les déchets après lessivage à l'eau distillée.....	91
Tableau III- 10 : Quantités de matière oxydable, de COD et d'ions relargués par les déchets après passage du lixiviat de Crézin	92
Tableau III- 11 : Pourcentages de carbone organique lessivés des déchets après les tests avec renouvellement dans l'eau et dans le lixiviat.....	93
Tableau III- 12 : Volumes de CH ₄ , CO ₂ et de biogaz produits par les différents déchets	96
Tableau III- 13 : Taux de production théorique de biogaz (G ₀) évalué pour les déchets.....	97
Tableau III- 14 : Relations utilisées pour l'estimation des caractéristiques d'un déchet stabilisé.....	103
Tableau III- 15 : Teneurs moyennes en métaux lourds présentes dans les déchets ménagers D ₈ et D ₂₀	106
Tableau III- 16: Concentrations en métaux lourds relargués dans l'eau distillée.....	111
Tableau III- 17 : Quantités de métaux lourds relargués dans l'eau distillée	111
Tableau III- 18 : Concentrations en métaux lourds relargués dans le lixiviat de Crézin	113
Tableau III- 19 : Quantités de métaux lourds relargués dans le lixiviat de Crézin.....	113
Tableau III- 20 : Caractéristiques et périodes des phases de dégradation définies par le suivi des lixiviats	121
Tableau III- 21 : Valeurs des indices SUVA des différents lixiviats durant la méthanogénèse.....	122
Tableau III- 22 : Répartition des formes azotées au cours des phases de dégradation.....	125
Tableau III- 23 : Teneurs en calcium, en sulfates, en magnésium des lixiviats des colonnes	128
Tableau III- 24 : Teneurs en chlorures, en potassium, en sodium et en ammonium des lixiviats des colonnes au cours de la méthanogénèse	130
Tableau III- 25 : Teneurs en métaux lourds des lixiviats des colonnes	130
Tableau III- 26 : Paramètres indicateurs de l'effet de la recirculation du lixiviat sur la dégradation.....	132
Tableau III- 27 : Masses relarguées lors de la désaturation des colonnes.....	132
Tableau III- 28 : Masses relarguées par les différentes colonnes de déchets lors de la recirculation.....	134
Tableau III- 29 : Pourcentages de CO ₂ et de CH ₄ à différentes étapes de dégradation	137
Tableau III- 30 : Comparaison des volumes de méthane mesurés pour les colonnes de déchets à ceux estimés par les tests BMP	138

Tableau III- 31 : Paramètres et taux de production théorique calculés à partir des caractéristiques des déchets des colonnes	138
Tableau III- 32 : Caractéristiques et périodes des phases de dégradation déterminées par le suivi des lixiviats des colonnes test et témoin.....	142
Tableau III- 33 : Teneurs en cuivre et en nickel des lixiviats des colonnes test et témoin	142
Tableau III- 34 : Quantités de matière relarguées par les déchets des colonnes test et témoin.....	143
Tableau III- 35 : Caractéristiques et résultats obtenus entre les différentes colonnes utilisées	145
Tableau III- 36 : Comparaison des teneurs en VS et en papier-carton estimées au début et à la fin du suivi	147

Liste des figures

Figure II- 1 : Réacteurs permettant de réaliser des tests BMP et d'étalonner le biosar	62
Figure II- 2 : Cloches du biosar	62
Figure II- 3 : Représentation schématique de l'extraction des acides de type humique.....	71
Figure II- 4 : Représentation schématique de la séparation des acides fulviques et des composés hydrophiles.....	72
Figure III- 1 : Répartition granulométrique des différents déchets étudiés	74
Figure III- 2 : Evolution de la composition des déchets étudiés.....	75
Figure III- 3 : Teneurs en matière organique présentes dans les déchets	76
Figure III- 4 : Teneurs en MO de différentes catégories de déchet pour des temps de dégradation différents.....	77
Figure III- 5 : Répartition de la matière organique des différents déchets.....	78
Figure III- 6 : Teneurs en carbone organique des déchets étudiés	79
Figure III- 7 : Teneurs en azote organique des différents déchets étudiés.....	80
Figure III- 8 : Evolution de la DCO relarguée par les différents déchets dans l'eau distillée.....	82
Figure III- 9 : Evolution de la DCO relarguée par les déchets dans le lixiviat de Crézin au cours du temps	85
Figure III- 10 : Relargage du déchet de 8 ans dans différents milieux.....	87
Figure III- 11 : Quantité de matière organique oxydable relarguée par les différents déchets dans l'eau distillée en fonction du nombre de renouvellements.....	89
Figure III- 12 : Potentiel de relargage des différentes fractions granulométriques	93
Figure III- 13 : Relargage en DCO des déchets papiers-cartons, textiles et bois du déchet de 20 ans.....	95
Figure III- 14 : Représentation graphique de l'ACP des déchets à partir de leurs caractéristiques évaluées dans le solide, le lixiviat et le biogaz.....	100
Figure III- 15 : Représentation graphique de l'ACP des déchets à partir de leur composition et de leurs caractéristiques du solide	100
Figure III- 16 : Représentation graphique de l'ACP des déchets à partir de leur granulométrie et de leurs caractéristiques solides.....	101
Figure III- 17 : Représentation graphique de l'ACP des déchets à partir de leur composition et de leurs caractéristiques des lixiviats et du biogaz.....	101
Figure III- 18 : Formes des métaux lourds contenus dans le déchet de 8 ans.....	107
Figure III- 19 : Formes des métaux lourds dans le déchet de 20 ans.....	108
Figure III- 20 : Formes de métaux lourds du déchet de 8 ans extraites par le protocole du BCR.....	109
Figure III- 21 : Pourcentages de métaux lourds lixiviés par les déchets de 8 ans et 20 ans dans l'eau distillée.....	111
Figure III- 22 : Pourcentages de métaux lourds lixiviés par les déchets D ₂₀ et D ₈ dans le lixiviat de Crézin	113
Figure III- 23 : Evolution du pH des lixiviats issus des colonnes de déchets au cours du temps.....	116
Figure III- 24 : Evolution de l'alcalinité des lixiviats issus des colonnes de déchets au cours du temps ...	117

Figure III- 25 : Evolution du potentiel redox des lixiviats issus des colonnes de déchets au cours du temps	118
Figure III- 26 : Evolution de la DCO des lixiviats issus des colonnes de déchets au cours du temps	119
Figure III- 27 : Evolution de l'absorbance UV à 254 nm des lixiviats issus des colonnes de déchets au cours du temps	119
Figure III- 28 : Evolution du rapport DBO_5/DCO des lixiviats des colonnes au cours du temps	120
Figure III- 29 : Evolution de l'acidité volatile des lixiviats issus des colonnes de déchets au cours du temps	120
Figure III- 30 : Evolution des MES des lixiviats issus des colonnes de déchets au cours du temps	121
Figure III- 31 : Répartition des acides humiques, fulviques et des composés hydrophiles dans les lixiviats des colonnes.....	123
Figure III- 32 : Evolution de la teneur en azote total dans les lixiviats des colonnes	124
Figure III- 33 : Evolution de la conductivité des lixiviats issus des colonnes de déchets au cours du temps	126
Figure III- 34 : Evolution des teneurs en calcium des lixiviats des colonnes	128
Figure III- 35 : Evolution des teneurs en chlorures des lixiviats des colonnes	129
Figure III- 36 : Evolution des teneurs en ammonium des lixiviats des colonnes	129
Figure III- 37 : Evolution de la production de biogaz des colonnes de déchets	135
Figure III- 38 : Evolution de la production de CO_2 des colonnes de déchets.....	135
Figure III- 39 : Evolution de la production de CH_4 des colonnes de déchets.....	136
Figure III- 40 : Quantités de matière oxydable relarguées dans les lixiviats et dans le méthane au bout de 440 jours de dégradation.....	140
Figure III- 41 : Evolution de la DCO des lixiviats des colonnes test et témoin	141