

UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole doctorale Science – Technique – Santé

Faculté des Sciences et Techniques

Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement

Année : 2006

N° 72

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Chimie et Microbiologie de l'Eau

Présentée et soutenue par

Céline BERTHE

Le 8 décembre 2006

Etude de la Matière Organique contenue dans des lixiviats
issus de différentes filières de traitement des déchets ménagers
et assimilés

Directeur de Thèse : G. FEUILLADE

Jury :

Rapporteurs : **C. MASSIANI**, Professeur – LCE, Université de Provence, Marseille

J.C. REVEL, Professeur – LAEE, ENSA Toulouse

Examineurs : **C. de BRAUER**, Professeur – LAEPSI, INSA de Lyon

T. LAGIER, Responsable pôle Stockage – Centre de Recherche de
Véolia Propreté

M. BAUDU, Professeur – LSEE, Université de Limoges

G. FEUILLADE, Maître de Conférences, HDR – LSEE, Université de
Limoges

G. MATEJKA, Professeur – LSEE, Université de Limoges

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement (LSEE) de Limoges sur le site de l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Limoges. J'exprime ma reconnaissance au Professeur Michel Baudu pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant au sein de son Laboratoire durant ces années de recherche.

J'adresse également mes plus profonds remerciements à Geneviève Feuillade, Maître de Conférences - HDR au sein du LSEE, pour avoir encadré ce travail. Merci pour ta gentillesse, ton soutien permanent et ta grande disponibilité. Ta rigueur scientifique et ton exigence ont sans aucun doute contribué au bon déroulement de cette étude.

Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait Madame Catherine Massiani, Professeur au Laboratoire Chimie et Environnement de l'Université de Provence à Marseille et Monsieur Jean-Claude Revel, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure Agronomique (ENSA) de Toulouse, pour m'avoir honoré de leur présence et avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Je tiens également à remercier Madame Christine de Brauer, Professeur au Laboratoire d'Analyse Environnementale des Procédés et des Systèmes Industriels (LAEPSI) de l'INSA de Lyon, Monsieur Thomas Lagier, Responsable du pôle Stockage au Centre de Recherche de Véolia Propreté, et Monsieur Guy Matejka pour l'intérêt qu'ils ont accordé à ce travail en acceptant de le juger.

Je remercie sincèrement Mademoiselle Estelle Redon, Ingénieur projet au Centre de Recherche de Véolia Propreté pour sa gentillesse et son aide durant ces trois années de recherche.

Je tiens également à remercier la région Limousin pour avoir financé ce travail de Recherche pendant trois ans.

Je n'oublie pas tous les membres du Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement (membres permanents, secrétaires, techniciens, étudiants et stagiaires). Merci à Monsieur Raad Al-Shukry et Madame Martine Casteignau pour leur aide précieuse. Je remercie également tous les enseignants pour leurs précieux conseils et Monsieur Gilles Guibaud pour sa disponibilité à chaque caprice du COTmètre.... Merci à tous les doctorants pour leur soutien et pour tous les bons moments passés ensemble. Un grand merci tout particulier à Mathieu, Virginie, Florence, Christophe, Nathalie, Martin, Jérôme, Floriane, Anthony, Aurélie, Audrey, David, Mostafa et tous les autres.

Je ne pourrais terminer ces remerciements sans y associer toute ma famille et mes amis qui m'ont toujours apporté leur soutien. Un grand merci à mes parents, ma sœur, Olivier, mes oncles et tantes, Nathalie, et Eric pour avoir cru en moi et pour m'avoir soutenu. Et un merci sans limite à François, pour son soutien et ses encouragements permanents, pour sa facilité à me faire sourire dans les moments difficiles et pour ces heures interminables passées au téléphone à écouter mes silences....

LISTES DES ABREVIATIONS

ADEME : Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
ADPH : Ammonium Dihydrogène-Phosphate
AF : Acide Fulvique
AF* : Acide de type Fulvique
AGV : Acide Gras Volatil
AH : Acide Humique
AH* : Acide de type Humique
BMP : BioMethanogene potential
BRS : Bioréacteur Rotatif Séquentiel
CET : Centre d'Enfouissement Technique
COD : Carbone Organique Dissous
CSD : Centre de Stockage des Déchets
CSDU : Centre de Stockage de Déchets Ultimes
DBO₅ : Demande Biologique en Oxygène au bout de 5 jours
DCO : Demande Chimique en Oxygène
DMA : Déchets Ménagers et Assimilés
DRI : Dynamic Respiration Index
DSC : Differential Scanning Calorimetry
DSOUR : Dry Specific Oxygen Uptake Rate
FFF : Fractionnement par couplage Flux-Force
HPI : Substances Hydrophiles
HPI* : Substances de type hydrophile
HPO : Substances hydrophobes
HPO* : Substances de type hydrophobe
ICPE : Installations Classées pour la Protection de l'Environnement
MH : Masse Humide
MS : Masse Sèche
MO : Matière Organique
MODECOM : Méthode de Caractérisation des Ordures Ménagères
OM : Ordures Ménagères
PEHD : PolyEthylène Haute Densité
PMA : Poids Moléculaire Apparent
PTMB : Prétraitement Mécanique et Biologique
PVC : Poly Vinyl Chloride
RDF : Refuse Derived Fuel
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
SAXS : Small Angle X-rays Scattering
SEC : Steric Exclusion Chromatography
SOUR : Specific Oxygen Uptake Rate
SRF : Solid Recovered Fuel
SRI : Static Respiration Index
SUVA : Specific Ultra-Violet Absorbance
SV : Solides Volatiles
TPH : Substances transphiliques
TPH* : Substances de type transphilique
UF : Ultrafiltration
XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy

SOMMAIRE

TABLE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE.....	1
PARTIE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	4
I-LES DECHETS MENAGERS ET ASSIMILES EN FRANCE : COMPOSITION ET EVOLUTION	5
I-1 Définition des déchets ménagers et assimilés et réglementation	5
I-1-1 Définition des déchets ménagers et assimilés	5
I-1-2 Réglementation.....	5
I-2 Production des déchets ménagers et assimilés en France	6
I-3 Composition physico-chimiques des déchets ménagers et assimilés	6
I-3-1 Composition physique.....	6
I-3-2 Composition chimique	7
I-4 Paramètres clés de la dégradation des déchets ménagers et assimilés	8
I-5 Indicateurs de l'état de dégradation des déchets ménagers et assimilés	10
I-5-1 Indicateurs physiques	10
I-5-2 Indicateurs biologiques	11
I-5-3 Indicateurs chimiques.....	12
II-ENFOUISSEMENT DES DECHETS MENAGERS ET ASSIMILES	14
II-1 Les différentes filières d'élimination des déchets ménagers et assimilés	14
II-2 L'enfouissement	15
II-2-1 Réglementations et définitions.....	15
II-2-2 Description d'une installation de stockage des déchets ménagers et assimilés	15
II-2-3 Flux polluants générés par les Centres de Stockage des Déchets	16
II-2-4 Suivi post-exploitation	21
III ACCELERATION DE LA DEGRADATION DES DECHETS : LE BIOREACTEUR	23
III-1 Notions de bioréacteurs	23
III-1-1 Principe et contexte	23
III-1-2 Bioréacteur aérobique.....	24
III-1-3 Bioréacteur anaérobique	24
III-2 Essais expérimentaux	26
III-2-1 Essais en colonne.....	26
III-2-2 Conditions opératoires optimales	28
III-2-4 Avantages et limites de la recirculation.....	30
IV-ACCELERATION DE LA DEGRADATION DES DECHETS : LE PRETRAITEMENT MECANIQUE ET BIOLOGIQUE	31
IV-1 Principe et contexte	31
IV-2 Prétraitement mécanique.....	32
IV-3 Stabilisation biologique	34
IV-3-1 Stabilisation biologique anaérobique	34

IV-3-2 Stabilisation biologique aérobie	35
IV-3-3 Essais expérimentaux	36
IV-3-4 Conditions opératoires optimales	39
IV-3-5 Avantages et limites du prétraitement mécanique et biologique.....	40
V- ETUDE DE LA STABILISATION DES DECHETS MENAGERS ET ASSIMILES: UTILISATION DE LA MO COMME INDICATEUR	41
V-1 Définition du terme « stabilisation »	41
V-2 Utilisation de la matière organique du lixiviat comme indicateur de stabilisation... 42	42
V-2-1 Processus d'humification.....	42
V-2-2 Identification des substances humiques.....	45
V-2-3 Méthode de fractionnement de la MO	47
PARTIE II: MATERIELS ET METHODES.....	54
I - MISE EN PLACE ET CARACTERISTIQUES DES CASIERS EXPERIMENTAUX	55
I-1 Origine et composition des déchets enfouis.....	55
I-2 Caractéristiques des casiers pilotes.....	56
I-3 Prétraitement des déchets.....	56
I-3-1 Prétraitement mécanique	56
I-3-2 Traitement biologique	57
I-4 Remplissage des casiers.....	58
I-5 Fonctionnement des casiers	59
II- ANALYSES DES LIXIVIATS	62
II-1 Récupération des lixiviats	62
II-2 Conservation des échantillons.....	62
II-3 Mesure des paramètres globaux	62
II-3-1 pH et conductivité	62
II-3-2 Paramètres globaux liés à la Matière Organique	62
II-3-3 Dosage des cations et des anions	64
II-3-4 Mesures d'absorbances UV – visible	64
II-3-5 Dosage des métaux lourds	64
II-4 Fractionnement de la Matière Organique	65
II-4-1 Fractionnement de la MO en fonction du PMA.....	65
II-4-2 Fractionnement de la MO en fonction du caractère hydrophobe des molécules	67
➤ Protocole de fractionnement en colonne	69
➤ Protocole de fractionnement en batch	70
PARTIE III: RESULTATS ET DISCUSSION.....	74
Chapitre 1: Etude de la charge organique, minérale et métallique dans les lixiviats issus des pilotes expérimentaux.....	75
I- ETUDE DE LA CHARGE ORGANIQUE	75
I-1 Evolution de la concentration en AGV.....	75

I-2 Evolution du pH.....	77
I-3- Evolution de la DCO et du COD.....	79
I-4- Evolution de l'indice SUVA	82
I-5 Evolution du rapport DCO/COT	84
I-6 Evolution du rapport DBO₅/DCO.....	85
II- ETUDE DE LA CHARGE MINERALE	87
II-1 Conductivité	87
II-2 Evolution de la concentration en anions	88
II-3 Evolution de la concentration en cations	89
III- ETUDE DE LA CHARGE METALLIQUE	91
III-1 Le Fer	92
III-2 Le Cuivre et le Plomb.....	92
III-3 Le Nickel et le Zinc.....	93
III-4 Interprétations des résultats.....	95
Chapitre 2: Développement d'un kit d'analyse permettant de fractionner la Matière Organique.....	99
I – POURQUOI UN KIT D'ANALYSE DE LA MO ?	99
I-1 Etat de l'art et intérêt de l'analyse.....	99
I-2 Intérêts et avantages d'un kit d'analyse.....	99
II - ETUDE DE FAISABILITE.....	99
II-1 Mise au point du protocole en colonne.....	101
II-2 Etude cinétique en batch	103
II-3 Vérification d'une correspondance entre les fractionnements en colonne et en batch	105
III - CAMPAGNE D'ESSAIS ET DE VALIDATION.....	106
III-1 Isothermes d'adsorption appliqués aux résines DAX-8 et XAD-4	106
III-2 Réalisation d'essais en colonne et en batch sur différents lixiviats.....	109
III-1-1 Cas de lixiviat en fin de méthanogénèse	110
III-1-2 Cas de lixiviat en phase de méthanogénèse.....	111
III-1-3 Cas de lixiviats en phase d'acidogénèse.....	112
IV- OPTIMISATION DU KIT EN VUE DE SA COMMERCIALISATION.....	114
IV-1 Optimisation de la technique de mesure et des conditions d'agitation.....	115
IV-1-1 Optimisation des conditions d'agitation.....	115
IV-1-2 Optimisation de la technique de quantification de la MO.....	117
IV-2 Utilisation du kit	118
IV-3 Perspectives	119
Chapitre 3: Fractionnement de la Matière Organique contenue dans les lixiviats issus des casiers expérimentaux.....	120

I- FRACTIONNEMENT DE LA MATIERE ORGANIQUE (MO) EN FONCTION DU CARACTERE HYDROPHOBE DES MOLECULES	120
I-1 Evolution de la distribution de la Matière Organique.....	120
I-1-1 Cas du lixiviat Témoin	120
I-1-2 Cas du lixiviat Bioréacteur	122
I-1-3 Cas du lixiviat PTB1	124
I-1-4 Cas du lixiviat PTB2	126
II - FRACTIONNEMENT DE LA MO EN FONCTION DU PMA.....	129
II-1 Cas des lixiviats Témoin et Bioréacteur.....	129
II-2 Cas des lixiviats PTB	131
CONCLUSION GENERALE.....	133
LISTES DES FIGURES.....	138
LISTES DES TABLEAUX.....	141
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	142
ANNEXES.....	167

**INTRODUCTION
GENERALE**

INTRODUCTION GENERALE

La production de déchets ménagers et assimilés en France est rapide et constante: plus d'un kilo de déchets par personne sont produits chaque jour. Les modes de gestion et de traitements des déchets ménagers et assimilés se sont diversifiés pour tenter de limiter le recours au stockage aux seuls déchets ultimes. Le recyclage est aujourd'hui couramment admis et la notion de déchet réutilisable s'est banalisée. Dans cette perspective, le tri sélectif s'est standardisé et le « geste écologique » s'est généralisé. En 1998, 90% des français se disaient prêts à trier leurs déchets, en 2002, ils étaient en effet plus de 50 millions à être concernés par la collecte sélective, pour au moins trois matériaux recyclables. Or si les avancées se mesurent, le bilan reste cependant encore mitigé au regard du chemin à parcourir compte tenu de l'augmentation permanente de la production des déchets. Malgré la mise en place de systèmes de gestion des déchets multifilières, **38% des ordures ménagères étaient encore stockés en 2004** (ADEME, 2004) et le Centre de Stockage des Déchets (CSD) reste l'exutoire ultime incontournable. Sur le plan technique, l'application de l'arrêté du 9 septembre 1997 a apporté des améliorations significatives de la qualité de l'exploitation des décharges de déchets ménagers et assimilés, avec un meilleur contrôle des flux potentiellement polluant tels que le lixiviat et le biogaz, mais le problème des odeurs demeure.

De plus, le confinement des sites prévu par les textes réglementaires a pour objectif d'assurer la réduction des échanges entre le site et le milieu extérieur. Cependant, le CSD confiné ne permet pas de garantir les conditions optimales de dégradation compte tenu de la mise en place de structures semiperméables qui permettent de réduire les infiltrations d'eau. Dans ces conditions de pseudo confinement, la stabilisation des déchets demande plusieurs dizaines voire plusieurs centaines d'années (Heyer *et al.*, 2003) augmentant par conséquent les coûts de gestion engendrés par le suivi post-exploitation mais aussi les risques de pollution. En effet, en cas de défaillance de la barrière de sécurité, la ré-humidification du massif de déchets peut alors entraîner un redémarrage de l'activité biologique avec le risque d'émissions incontrôlées dans l'environnement.

Aussi, la stabilisation contrôlée des massifs de déchets est un des enjeux du XXI^{ème} siècle, tant d'un point de vue économique qu'environnemental. Difficile à estimer sur le long terme, ce risque d'émissions incontrôlées a conduit ces dernières années à considérer des conditions opératoires pouvant permettre d'atteindre, à l'échelle d'une génération, la stabilisation des déchets enfouis (Knox, 2000). Une amélioration de la cinétique de stabilisation aurait pour conséquence une réduction de la durée des suivis post-exploitation des CSD et intégrerait parfaitement le concept de développement durable : « *Développement répondant aux besoins du présent sans compromettre les générations futures de répondre aux leurs* ». Pour parvenir à stabiliser des déchets en condition de stockage, il existe principalement deux options techniques (Van Den Broek *et al.*, 1995) :

- **les prétraitements mécaniques et biologiques** des déchets ménagers et assimilés avant stockage afin de réduire le potentiel polluant du déchet, c'est-à-dire la réduction de la charge organique et du potentiel biogaz. Cette méthode a pour principe d'enfouir un déchet dit « stabilisé » en lui faisant subir un traitement mécanique (tri, broyage) associé à des procédés biologiques aérobie ou anaérobie.

- **le concept du bioréacteur anaérobie** dont le but est d'optimiser les conditions de biodégradation de la charge organique contenue dans les déchets enfouis. Le principe fondamental du bioréacteur consiste à récupérer les lixiviats formés pour les réintroduire dans la masse de déchets de manière à accélérer la dégradation de la matière organique et diminuer la durée de vie des polluants (Warith, 2002).

Or pour déterminer si l'état de stabilisation est atteint, il est nécessaire de déterminer des indicateurs pertinents. Trois supports sont fréquemment utilisés pour tenter d'identifier ces indicateurs : le déchet solide, le lixiviat et le biogaz (Reinhart & Townsend, 1998). Les nombreuses études menées jusqu'à aujourd'hui ont conduit à la détermination de différents paramètres plus ou moins pertinents. Concrètement, les paramètres indicateurs obtenus à partir du déchet solide restent cependant difficiles à obtenir car leur détermination nécessite l'excavation des déchets et donc l'ouverture du site engendrant une ouverture de la couverture et des entrées d'air. De plus, il est souvent difficile de prélever un échantillon réellement représentatif de la masse de déchets. C'est pour cette raison que les critères de stabilisation sont le plus souvent déterminés à partir du lixiviat. De récentes études ont montré l'intérêt d'étudier et d'utiliser la matière organique contenue dans les lixiviats comme indicateur de dégradation et/ou de stabilisation (Labanowski *et al.*, 2003 ; François *et al.*, 2006). Cette matière organique est constituée de composés simples (acides carboxyliques, phénols...) qui ne sont pas majoritaires, mais aussi de composés moins connus tels que les matières humiques, structures macromoléculaires complexes de nature polymérique (donc de haute masse moléculaire). Cette MO évolue au cours du temps. Elle est soumise à un processus d'humification qui est un processus de polymérisation lent et qui permet d'obtenir la formation d'acides fulviques, d'acides humiques et d'humines dont les poids moléculaires sont croissants. Ces macromolécules organiques sont présentes en grande quantité dans les lixiviats issus des décharges d'ordures ménagères et représentent en moyenne 80% du carbone organique dissous. Plusieurs auteurs ont comparé le pourcentage en substances dites humiques dans des lixiviats résultant de déchets d'âge et de composition différentes (Artiola-Fortuny & Fuller, 1982; Castagnoli *et al.*, 1990; Christensen *et al.*, 1998; Kang *et al.*, 2002; Labanowski *et al.*, 2003 ; Fan *et al.*, 2005). Plus le déchet est âgé, plus le pourcentage en substances de type humique est élevé donc plus l'état d'humification est avancé et donc plus le déchet est stabilisé.

L'objectif de ce travail est donc d'étudier l'impact du prétraitement mécanique et biologique et de la recirculation du lixiviat sur l'accélération de la dégradation des déchets en utilisant principalement la matière organique comme indicateur de dégradation et/ou de stabilisation. Pour ce faire, quatre pilotes expérimentaux ont été mis en place à l'échelle semi-industrielle : un casier témoin exploité selon l'arrêté du 9 septembre 1997 c'est-à-dire sans aucun prétraitement, un casier bioréacteur avec recirculation du lixiviat, un casier nommé PTB1 contenant des déchets prétraités en conditions aérobies pendant 12 semaines et un casier nommé PTB2 contenant des déchets prétraités, également en conditions aérobies, mais pendant une période de 25 semaines. La présence des casiers PTB1 et PTB2 ayant reçus des déchets prétraités permettra d'étudier l'impact de la durée du prétraitement mécanique et biologique sur l'état de dégradation des déchets. L'impact de ces différents modes de gestion est déterminé en utilisant le lixiviat comme principal support. Des analyses de paramètres très globaux (DCO, COD, etc...) ainsi qu'une étude des pollutions minérales et métalliques sont effectuées sur les lixiviats issus de chaque casier et celles-ci sont complétées par des fractionnements de la matière organique à la fois en fonction des poids moléculaires apparents et en fonction du caractère hydrophobe des molécules contenues dans les lixiviats. Toutes ces analyses ont été réalisées de manière régulière tout au long de l'étude de manière à pouvoir

observer l'évolution de la dégradation des déchets dans les différents casiers. Or les analyses de fractionnement de la MO en fonction du caractère hydrophobe des molécules étant très longues, le développement d'un kit d'analyse rapide de la MO a également fait l'objet de ce travail de manière à pouvoir effectuer un plus grand nombre d'analyses.

Ce mémoire est composé de trois parties :

La première est une synthèse bibliographique qui se décompose en cinq sous-parties. La première fait état de la problématique des déchets ménagers et assimilés en France en rappelant dans un premier temps la réglementation encadrant la gestion de ces déchets, puis dans un second temps leur composition physico-chimique et enfin les paramètres clés de leur dégradation et les principaux indicateurs. Dans une deuxième sous-partie, les différents modes d'élimination des déchets existants seront présentés en insistant plus particulièrement sur le thème de l'enfouissement. Les troisième et quatrième sous-parties abordent la notion d'accélération de la dégradation des déchets en décrivant respectivement le concept du bioréacteur et le prétraitement mécanique et biologique. Après un rappel du principe de chacune de ces deux méthodes et une synthèse des principales études menées jusqu'à ce jour, les conditions optimales de fonctionnement ainsi que les avantages et limites des deux techniques sont présentés. Dans la dernière sous-partie, la notion de « stabilisation » d'un massif de déchet est abordée en insistant plus particulièrement sur le thème de la matière organique utilisée comme indicateur de cette stabilisation.

La seconde partie « matériels et méthodes » décrit dans un premier temps la mise en place des pilotes expérimentaux, leurs caractéristiques ainsi que la préparation des déchets et les stratégies adoptées pour la gestion des différents casiers. Dans un second temps, les protocoles de détermination des paramètres globaux du lixiviat sont présentés ainsi que les protocoles de fractionnement de la matière organique contenue dans les lixiviats, protocole de fractionnement selon le caractère hydrophobe des molécules et selon leur poids moléculaire apparent. Les caractéristiques des échantillons utilisés au cours du développement du kit d'analyse y sont également présentées.

La troisième partie de ce mémoire reprend l'ensemble des résultats obtenus tout au long de cette étude. Un premier chapitre présente les résultats concernant le suivi des paramètres globaux et l'étude des pollutions minérales et métalliques, ces données ayant permis d'estimer, dans un premier temps, le potentiel polluant émis par chaque casier et d'estimer l'état de dégradation des différents déchets. Pour approfondir ces résultats l'étude de la MO est nécessaire et notamment une séparation par famille de composés en fonction de leur caractère hydrophobe. Or l'analyse actuellement utilisée étant longue et fastidieuse, nous avons souhaité développer un kit d'analyse permettant d'accéder plus simplement et plus rapidement aux informations souhaitées. Le développement de ce kit est présenté dans le chapitre 2 qui comprend à la fois une étude de faisabilité, une campagne de validation ainsi qu'une étape d'optimisation en vue de son développement industriel. Le troisième chapitre concerne quant à lui les résultats des fractionnements de la MO en fonction du caractère hydrophobe des molécules, fractionnements réalisés en colonne et avec l'aide du kit, et les résultats des fractionnements en fonction des poids moléculaires apparents.

**PARTIE I : SYNTHÈSE
BIBLIOGRAPHIQUE**

I-Les déchets ménagers et assimilés en France : composition et évolution

I-1 Définition des déchets ménagers et assimilés et réglementation

I-1-1 Définition des déchets ménagers et assimilés

Dans la loi du 15 juillet 1975, un déchet est défini comme « *tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien nuisible abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon* ». Le terme de Déchets Ménagers et Assimilés (DMA) englobe les Ordures Ménagères (OM) qui sont issues de l'activité domestique des ménages ainsi que les déchets provenant des industries, artisans, commerçants, écoles, services publics, hôpitaux ou encore les services tertiaires qui sont collectés dans les mêmes conditions que les OM (ADEME, 2000a).

I-1-2 Réglementation

La question des déchets fait l'objet depuis les années 1990 d'une attention croissante qui s'est traduite par l'adoption de lois et de directives aux objectifs ambitieux. Cette réglementation a hiérarchisé les mesures nécessaires pour assurer la valorisation et l'élimination des déchets ménagers et assimilés. La législation nationale et européenne sur les déchets s'articule autour de l'objectif de réduction des déchets à la source, des principes de proximité (limitation des exportations de déchets), de transparence et de planification, de la promotion du compostage, du recyclage, de l'encadrement de l'incinération avec production énergétique et de l'enfouissement où seuls les déchets ultimes devraient être enfouis. L'application pratique de ces outils législatifs avait pour but de provoquer, à l'horizon 2000, un bouleversement des modes de gestion des déchets. Le texte de base est la directive communautaire du 15 juillet 1975 relative à l'élimination des déchets et à la récupération des matériaux, codifiée aux articles L.541-1 et suivants du code de l'environnement.

Contexte européen :

La Directive Européenne 1999/31/CE, du 26 avril 1999, fixe des objectifs de réduction progressive de la quantité de matière organique entrant en Centre de Stockage de Déchets ménagers (CSD). Cette directive vise à encourager la collecte séparée des déchets organiques, le tri et le recyclage. Cette directive prévoit notamment que la quantité de déchets municipaux biodégradables mis en CSD, fixée par rapport à la totalité des déchets municipaux biodégradables produits en 1995 pour laquelle les données existent, soit réduite de 35% en 15 ans. Cette directive encourage également la mise en place de procédures d'admission des déchets sur la base de la composition et de l'origine des déchets, le comportement du déchet à la lixiviation, son contenu en polluants organiques et inorganiques. Différentes classes de décharges ont ainsi été identifiées ; pour chaque classe de décharge (déchets dangereux, déchets non dangereux et déchets inertes) et pour chaque critère d'admission, des valeurs limites ont été définies.

Contexte national

La loi n°92-646 du 13 juillet 1992 modifiant la loi du 15 juillet 1975 a mis en évidence la notion de déchet ultime, défini comme « *résultant ou non du traitement d'un déchet, qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment,*

notamment par extraction de sa part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux ». Ce texte 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 il exigeait qu'au 1^{er} juillet 2002, les décharges ne soient plus que des Centres de Stockage de Déchets Ultimes (CSDU). Cependant force est de constater que l'objectif n'est pas encore atteint même si un net recul des installations hors normes a été noté et si des efforts en matière de recyclage et de tri sélectif ont été faits.

L'arrêté du 9 septembre 1997 modifié le 31 décembre 2001 et modifié par l'arrêté du 19 janvier 2006, relatif aux sites existants et aux nouvelles installations de stockage des déchets ménagers et assimilés, s'inscrit dans la logique de la politique de modernisation de la gestion des déchets menée depuis 1992. Ces installations classées pour la protection de l'environnement sont soumises au régime administratif de l'autorisation préfectorale d'exploiter. Ce texte vise l'ensemble des dépôts de déchets ménagers et assimilés, c'est-à-dire tout site où le temps de séjour des déchets est supérieur à 1 an.

I-2 Production des déchets ménagers et assimilés en France

La production de déchets subit une constante augmentation depuis 1960. Ceci est dû à la fois à l'évolution démographique, à l'amélioration du niveau de vie et à l'évolution des modes de vie avec notamment une impressionnante augmentation des déchets d'emballage (biscuits, plats cuisinés ou encore lingettes nettoyantes). D'une production organique, déchets alimentaires, nous sommes passés à une production plus complexe avec des produits en fin de vie et des emballages. La production annuelle d'ordures ménagères de chaque français a doublé en 40 ans. Plus d'un kilo de déchets par personne sont produits chaque jour. La production d'OM et de DMA en 2002 serait respectivement d'environ 24 et 140 millions de tonnes (ADEME, 2002a).

I-3 Composition physico-chimiques des déchets ménagers et assimilés en France

I-3-1 Composition physique

La connaissance de la composition des ordures ménagères est un préalable indispensable à une bonne gestion des déchets ménagers. Elle aide aux choix techniques et d'organisation permettant ainsi des gains d'efficacité et une meilleure maîtrise des coûts. En 1993, une campagne nationale de caractérisation des déchets ménagers et assimilés a été effectuée par l'ADEME, grâce à l'utilisation de la procédure MODECOM, dans le but de préciser la nature du gisement de déchets. Ces déchets sont répartis selon différentes catégories et sous catégories telles que les plastiques, les papiers-cartons, les putrescibles, les Combustibles Non Classés (CNC), les Incombustibles Non Classés (INC), les textiles, etc... . La composition moyenne des DMA en France est donnée *Tableau I*. Les déchets de taille inférieure à 20 mm représentent 20% de la masse moyenne humide des déchets ménagers. 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, 1999b). Ces valeurs ont été prises en compte lors de la détermination de la composition globale des ordures ménagères.

Tableau I : Composition physique moyenne des déchets ménagers et assimilés en France en 1993 (ADEME, 2000b)

Catégories	% masse humide (MH)	% masse sèche (MS)	kg/hab/an
Déchets putrescibles	28,8	15,9	130
Papiers - cartons	25,3	26,9	115
Complexes (Tétra brick)	1,4	1,6	14
Textiles (emballages textiles, autres...)	2,6	3,0	12
Textiles sanitaires (couches, coton hygiénique...)	3,1	1,9	51
Plastiques	11,1	12,7	6
CNC (bois, caoutchouc...)	3,2	3,9	15
Verres	13,1	19,1	60
Métaux	4,1	5,6	19
INC (pierres, gravats...)	6,8	8,9	31
Déchets spéciaux	0,5	0,7	2

Les déchets ménagers sont principalement constitués de putrescibles et de papiers-cartons. Ces derniers représentent 55% du poids humide des déchets. Cette composition est variable selon les pays, le site, la période de l'année, le type d'habitat, voire même d'un jour à l'autre sur un même site. De plus, la campagne de caractérisation a été effectuée par l'ADEME il y a maintenant 13 ans et la composition moyenne déterminée en 1993 a certainement évolué compte tenu de l'évolution des modes de vies, de l'évolution des produits de consommation mais aussi compte tenu de la mise en place du tri sélectif à la source. On pourrait effectivement s'attendre à une diminution significative du pourcentage de plastiques, verres et papiers-cartons. C'est pour cette raison que l'ADEME a prévu de lancer une nouvelle campagne de caractérisation des OM en 2007.

Des études plus récentes mais plus ponctuelles ont été réalisées. Un rapport sur l'élimination des déchets à Paris donne la composition de la « poubelle parisienne » en 2003. Cette caractérisation a été effectuée selon le MODECOM sur la part d'ordures ménagères (bac vert) c'est-à-dire en tenant compte de la part de déchets recyclés. Contrairement à ce que l'on pouvait attendre, peu de différences sont observées avec la composition nationale de 1993. Seule la part de verre est plus faible (-43%). Concernant les plastiques et les papiers-cartons, leurs pourcentages sont supérieurs à ceux de 1993. La part des papiers-cartons reste dominante du fait de la collecte d'une partie des déchets de professionnels avec les ordures ménagères. Il faut tout de même prendre cette comparaison avec précaution car il ne s'agit que d'une étude ponctuelle qui ne reflète pas obligatoirement la composition moyenne nationale des déchets. Cette tendance devra donc être confirmée par la prochaine campagne de caractérisation de l'ADEME.

I-3-2 Composition chimique

Lors de la campagne nationale de tri des déchets ménagers et assimilés de 1993, une caractérisation chimique a également été réalisée (Annexe 1). La pollution contenue dans ces déchets est d'origine organique, minérale et métallique. La matière organique est apportée en grande partie par les déchets putrescibles et papiers-cartons (Matière organique non synthétique) et par les plastiques (Matière organique synthétique).

I-4 Paramètres clés de la dégradation des déchets ménagers et assimilés

Le massif de déchets enfouis est un réacteur biologique où se déroule une multitude de réactions chimiques. La dégradation des déchets s'effectue en plusieurs étapes métaboliques, sous l'action de micro-organismes spécifiques, où les produits d'une étape deviennent les substrats de l'étape suivante. La succession de ces étapes aboutit à la minéralisation partielle de la matière organique et à sa transformation en molécules plus complexes. Deux phases majeures sont à distinguer, une première phase courte qui a lieu en aérobiose et une seconde beaucoup plus longue en anaérobiose. Les différentes phases de dégradation sont présentées en Annexe 2. Plusieurs facteurs, présentés dans le *Tableau II*, sont susceptibles d'influencer la dégradation des déchets.

Tableau II : Facteurs d'influence de la biodégradation des déchets en conditions d'enfouissement

	Facteur	Influence	Références
Facteurs favorisant la dégradation	Humidité	<u>Optimale</u> -si > 10-20% -si > 25-30% -si = 55% -si > 60% <u>Critique</u> -si = 25% -si saturation : accumulation des AGV	Palmisano & Barlaz, (1996) Noble <i>et al.</i> , (1988) ; Gurijala & Sulfito, (1993) Gachet, (2005) DeWalle <i>et al.</i> , (1978) ; Rees, (1980) ; Yuen <i>et al.</i> , (1995) Reinhart & Townsend, (1998) Barlaz, 1996 ; Purcell <i>et al.</i> , (1997)
	Température	<u>Optimale</u> -entre 30 et 35°C -entre 35 et 40°C <u>Critique</u> -conditions thermophiles = accumulation d'AGV au cours des premières phases de dégradation	Kotze <i>et al.</i> , (1969) Peres <i>et al.</i> , (1992) ; Yuen <i>et al.</i> , (1995) Mata-Alvarez, (2003)
	pH	<u>Optimal pour acidogénèse</u> - ≤ 6 <u>Optimal pour méthanogénèse</u> -entre 6 et 8 -entre 6,4 et 7,4 -entre 6,8 et 7,5 -entre 6,4 et 7,2	Gourdon, (1987) ; Graindorge, (1990) Ehrig, (1983) ; Yuen <i>et al.</i> , (1995) Barlaz, (1996) ; Farquhar & Rovers, (1997) Williams, (1998) Chugh <i>et al.</i> , (1998)
	Teneur en Oxygène	Bactéries méthanogènes - > -100 mV - > -200 mV - entre -200 et -300 mV	Pohland & Al-Yousfi, (1994) Farquhar & Rovers, (1973) François, (2004) ; Yuen <i>et al.</i> , (1995)
	Nutriments	-mal adapté à cause de l'hétérogénéité des déchets	Yuen <i>et al.</i> , (1995)

	Facteur	Influence	Références
	Compactage et broyage	<u>Broyage</u> -augmentation surface de contact -homogénéisation du déchet et de l'humidité \Rightarrow augmentation biodégradation mais risque d'inhibition par accumulation d'AGV <u>Compactage</u> -baisse de la perméabilité du déchet et augmentation du volume de stockage -meilleur contact entre substrat et micro-organismes	Williams, (1998) ; Sponza & Agdad, (2005) Palmowski & Müller, (1999) Yuen <i>et al.</i> , (1995)
	Aération	-diminution de la charge organique facilement hydrolysable \Rightarrow mise en place de la méthanogénèse favorisée -augmentation de la température des déchets	Barlaz <i>et al.</i> , (1990) Aguilar-Juarez, (2000)
Facteurs inhibant la dégradation	Acides Gras Volatils	<u>Concentrations inhibitrices</u> -6000 mg/L - > 10000 mg/L	Kugelmann & Chin, (1971) Chynoweth & Pullammanappallil, (1996) ; Aguilar <i>et al.</i> , (1995)
	Dihydrogène	-pression partielle > 10^{-6} atm -pression partielle = 10^{-4} atm	Yuen <i>et al.</i> , (1995) Pohland & Kim, (1999)
	Les ions et métaux	-sodium : 3500-5500 mg/L -potassium : 2500-4500 mg/L -calcium : 2500-4500 mg/L -magnésium : 1000-1500 mg/L - <u>ammonium</u> -1500-3000 mg/L -6000 mg/L : pas d'inhibition -adaptation des micro-organismes aux fortes concentrations en azote ammoniacal	Yuen <i>et al.</i> , (1995) Yuen <i>et al.</i> , (1995) Chen <i>et al.</i> , (1997) Burton & Watson-Craik, (1998)

L'humidité, le pH, la température ainsi que les autres paramètres cités précédemment influent sur la croissance des micro-organismes et leur développement dans le milieu. Une carence en eau, des températures trop faibles et un fort compactage sont susceptibles de bloquer les processus biochimiques. La méthanogénèse est sensible à différents inhibiteurs comprenant les cations, les métaux lourds, les sulfates, l'ammoniaque et les acides gras volatils pour lesquels les effets inhibiteurs sont encore très controversés. Selon certains auteurs, il faudrait 10 g/L de chaque acide pour avoir une inhibition significative (Aguilar *et al.*, 1995) alors que pour d'autres auteurs, une concentration totale d'AGV supérieure à 3 g/L pourrait suffire à inhiber la méthanogénèse (Yuen *et al.*, 1995). Le suivi de ce paramètre est essentiel lors de la dégradation anaérobie pour la détection d'un problème de stabilité du processus (Bolzonella *et al.*, 2003). De nombreux auteurs ont montré que lors d'une inhibition du système, les AGV s'accumulaient (Ahring *et al.*, 1995 ; Wens *et al.*, 2001).

I-5 Indicateurs de l'état de dégradation des déchets ménagers et assimilés

De nombreux auteurs se sont intéressés aux méthodes d'évaluation de la dégradation des déchets et les ont comparées entre elles (Morel *et al.*, 1986 ; Godden, 1986 ; Francou, 2003 ; Avnimelech *et al.*, 1996 ; François *et al.*, 2006 ; Kelly *et al.*, 2006). Aucune n'a été retenue comme la méthode de référence car bien souvent plusieurs analyses biologiques, chimiques ou physiques complémentaires sont préconisées.

I-5-1 Indicateurs physiques

- La granulométrie des déchets

La séparation par taille est souvent réalisée avant toute autre analyse, permettant ainsi de séparer les fractions spécifiques. Plusieurs fractions sont distinguées : Les fines (< 20 mm), les moyens (entre 20 mm et 100 mm), et les gros (> 100 mm) (MODECOM, 1993). Les fines sont les plus étudiées, notamment pour leur caractère biodégradable. François, (2004) a déterminé un pourcentage de fines égal à 26% dans un déchet de 3 ans contre 46% pour un déchet de 30 ans. En revanche, la granulométrie du déchet ne peut être considérée comme un indicateur majeur de l'état de dégradation du déchet car cette dernière est trop dépendante de la technique de tri utilisée et à l'heure actuelle aucune norme n'existe pour déterminer la granulométrie des déchets.

- La composition des déchets

Les principales familles de déchet rencontrées 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). 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) alors que Barlaz *et al.* (1990) et Boda (2002) séparent les déchets d'alimentation des déchets verts, le cuir du bois et du caoutchouc. Or 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 ; François *et al.*, 2006). François *et al.*, (2006), estiment que parmi les principaux constituants d'un déchet, la quantité de papiers-cartons semble être le paramètre le plus pertinent pour déterminer facilement l'état de stabilisation des déchets.

- Le tassement des déchets

Selon Warith *et al.*, (1999), l'évaluation des tassements est un bon indicateur de l'état de dégradation des déchets. De manière générale, les éléments subissant une dégradation voient leur comportement mécanique évoluer et ceci s'accompagne d'une réduction de la taille des éléments constitutifs. La décomposition de la MO du déchet entraîne un transfert de masse depuis la phase solide vers les phases liquides ou gazeuses. Cette perte de masse solide se traduit par une désagrégation partielle de la structure particulière (Olivier, 2003).

I-5-2 Indicateurs biologiques

Les tests biologiques d'évaluation de l'état de stabilité des déchets sont divers. Certains sont basés sur la présence des différentes formes de la MO dans le déchet, d'autres sont basés sur la détermination de l'activité respiratoire des micro-organismes dans le déchet par la mesure de l'oxygène consommé ou du dioxyde de carbone produit. Pour déterminer la réactivité ou la stabilité d'un déchet, il est nécessaire de déterminer son potentiel de production de biogaz dans des conditions anaérobies, conditions retrouvées en CSD. Les principaux tests utilisés sont présentés *Tableau III*.

Tableau III : Principaux tests indicateurs de la biodégradabilité des déchets

Tests	Méthode de quantification	Avantages et inconvénients	Références
GB₂₁ et GB₂₈	-évaluation de la biodégradabilité ultime -suivi de la composition du biogaz	-dilution des éléments toxiques dans la solution -bien corrélé au COT et au test AT ₄ -durée du test trop courte (GB ₂₀₀) -difficulté à réaliser ce test sur des déchets frais - cher	Ehrig <i>et al.</i> , (1998) ; Binner & Zach, (1999) ; Soyez & Plickert, 2002
AT₄ AT₇	-évaluation d'une partie de l'activité aérobie -piègeage du CO ₂ formé -quantification de l'oxygène consommé -identique au test AT ₄	-durée trop courte. -tests réalisés en conditions aérobies -augmentation du temps d'incubation : acclimatation de la microflore au milieu	Bidlingmaier & Scheelhaase, (1999) Cossu <i>et al.</i> , (1999) Binner & Zach, (1998) Cossu <i>et al.</i> , (1999)
DRI SRI	-indices de biodégradation	-durée des essais plus courte en aérobie qu'en anaérobie -approprié pour évaluer la stabilité biologique	Bertanza <i>et al.</i> , (2001) Cossu <i>et al.</i> , (2001) Adani <i>et al.</i> , (2004)
		-durée des essais plus longue car pas d'aération	Bertanza <i>et al.</i> , (2001)
SOUR	-détermination du taux de consommation de l'O ₂ -suivi de la concentration en O ₂ dissous	-aération homogène du déchet -phase de latence due à la lente acclimatation de la microflore	Vorkamp <i>et al.</i> , (2001)
BMP	-évaluation de la biodégradabilité ultime -suivi de la composition du biogaz	-facile à mettre en œuvre et peu coûteux -réalisation de plusieurs duplicats -durée importante des essais -phase de latence réduite, dilution des AGV dans la solution	Owen <i>et al.</i> , (1979) Shelton & Tiedje, (1984) Harries <i>et al.</i> , (2001)

D'autres indicateurs sont retrouvés dans la littérature comme le **GPR₉₀** qui permet d'estimer la production de biogaz en conditions anaérobies.

I-5-3 Indicateurs chimiques

Contrairement aux paramètres physiques, les caractéristiques chimiques du déchet mettent davantage en évidence l'état de dégradation du déchet. Ces caractéristiques plus intrinsèques sont déterminées sur un échantillon de déchet uniforme, obtenu après séchage et broyage.

I-5-3-1 Indicateurs chimiques dans le solide

- La teneur en matière organique et teneur en carbone organique

La mesure de la perte au feu apporte une indication sur la charge organique présente dans un déchet. La teneur en solide volatil présente dans un déchet ménager de composition ADEME est de 59% (ADEME, 1999a). 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 le taux de MO varie selon les catégories de déchets et 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 qui sont peu biodégradables (Kelly, 2002). Ceci peut surestimer la valeur réelle de la matière organique directement reliée à l'état de dégradation du déchet. La teneur en matière organique semble diminuer avec l'âge du déchet (Kelly, 2002), 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 contre 43% pour un déchet de 11 ans étudié par Kelly, (2002). 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 et durée de chauffe différentes), ce qui peut générer des erreurs dans les valeurs obtenues. La teneur en carbone organique contenue dans le déchet est fonction de l'état de dégradation de celui-ci. Cette valeur diminue au cours de la dégradation sachant qu'une partie du carbone est lixiviée et une autre relarguée sous forme de biogaz.

- L'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).

- La teneur en cellulose

Le rapport lignine sur (cellulose+hémi-cellulose) est un bon indicateur de l'état de décomposition d'un déchet et du potentiel méthanogène résiduel (Wang *et al.*, 1994). 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 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 le potentiel méthanogène du déchet sont fortement corrélés, la cellulose et l'hémicellulose représentant 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. Toutefois Kelly, (2002) indique que la lignine, composé peu dégradé présent dans les papiers mais surtout dans les branches, peut inhiber la dégradation de la cellulose. La lignine peut jouer un rôle de barrière physique vis-à-vis de la cellulose, ce qui limite sa biodisponibilité.

- Le rapport C/N

Le rapport C/N est le paramètre le plus communément mesuré pour évaluer la maturité d'un compost. Il peut être déterminé en phase solide comme en phase liquide lors d'une mise en contact avec de l'eau (Bernal *et al.*, 1998). Un rapport C/N inférieur à 12 en phase solide est considéré comme un indicateur de maturité pour le compost (Iglesias-Jimenez *et al.*, 1993) sachant qu'un rapport C/N proche de 10 correspond à des sols humiques. Actuellement, ce rapport seul n'est plus suffisant pour déterminer la maturité d'un compost, il est nécessaire de le combiner avec d'autres paramètres physico-chimiques tels que le pourcentage de MOT, ou des tests de phyto-toxicité (Goyal *et al.*, 2005 ; Domeizeil *et al.*, 2004 ; Eggen & Vethe, 2001 ; Ranalli *et al.*, 2001). Ce rapport est également utilisé par extension lors du compostage d'ordures ménagères.

- L'analyse thermique et par Infra-Rouge

Des auteurs utilisent également l'analyse thermique comme indicateur de dégradation (Melis & Castaldi, 2004 ; Smidt & Meissl, 2006) Ces méthodes apparaissent prometteuses depuis qu'elles peuvent être utilisées pour intégrer des informations obtenues à partir de paramètres chimiques utilisés pour caractériser la matière organique du compost, et du sol (Lasaridi & Stentiford, 1998 ; Leinweber & Schulten, 1992). Les résultats des analyses thermiques montrent une progressive stabilisation thermique de la matière organique avec notamment une stabilité thermique des acides humiques au cours du processus de compostage.

L'analyse à infra-Rouge, non destructive et rapide, caractérise quant à elle les principaux groupes fonctionnels de matrices complexes (Castaldi *et al.*, 2005 ; Melis & Castaldi, 2004 ; Ranalli *et al.*, 2001 ; Hsu & Lo, 1999). Les spectres infrarouges d'un échantillon solide fournissent des informations sur la stabilité du déchet (Prantl *et al.*, 2006). La présence ou l'absence de bandes indicatrices et la détermination de la hauteur de certaines bandes peuvent être utilisées comme critère de stabilité et de nombreux auteurs utilisent cette technique comme indicateur de dégradation et /ou de stabilité (Huang *et al.*, 2006 ; Amir *et al.*, 2006 ; Fakharedine *et al.*, 2006).

- Indice lipidique

Les lipides sont présents en quantités importantes dans les déchets ménagers et représentent environ 7 à 15% de la matière sèche pour des déchets frais. La biodégradation des déchets est généralement marquée par une diminution de la teneur en lipides (Ait Baddi *et al.*, 2004) et certains auteurs l'utilisent comme indicateur de dégradation (Dinel *et al.*, 1996 ; Pichler & Kögel-Knaber, 2000 ; Achour *et al.*, 2005). En revanche, certains auteurs ne mettent pas en évidence d'évolution de la teneur en lipides au cours de la dégradation (Pichler

& Kögel-Knaber, 2000) à cause sans doute de la présence de lipides plus complexes et de la resynthèse microbienne de lipides.

Il faut noter que toutes ces analyses sur solide, bien qu'elles soient pertinentes, demandent une excavation des déchets enfouis. Or ces dernières ne sont que très rarement effectuées car elles sont difficiles à réaliser et posent de nombreux problèmes (perforation de la couverture, entrée d'air...). Il est de plus difficile d'obtenir un échantillon réellement représentatif du massif de déchets. De plus, bien que le nombre d'indicateurs semble plus important sur le support solide, il s'avère que seules les parties liquides et gazeuses sont analysées sur site lors du suivi post exploitation impliquant la nécessité de déterminer des paramètres indicateurs pertinents à partir de ces supports.

II–Enfouissement des Déchets Ménagers et Assimilés

II-1 Les différentes filières d'élimination des déchets ménagers et assimilés

La mise en CSD représente, avec la valorisation énergétique, le mode d'élimination des déchets ménagers et assimilés qui prédomine actuellement en France. En effet, en 2002, sur 24 millions de tonnes d'ordures ménagères, 41% ont été stockées (ADEME, 2002b). Les autres modes d'élimination tels que le traitement biologique, le tri de matériaux recyclables, l'incinération avec ou sans récupération d'énergie ne concernent au final que 14 millions de tonnes d'ordures ménagères (*Figure 1*).

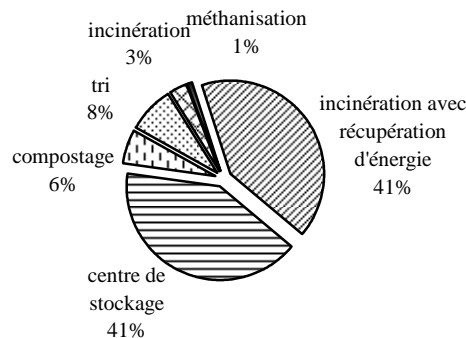


Figure 1 : Répartition des modes de traitement des OM en France (ADEME, 2002b)

Suite à la loi du 13 juillet 1992 (n°92-646) relative à l'élimination des déchets, un net recul du stockage des ordures ménagères et une hausse importante de la valorisation énergétique ont pu être observés même si la mise en centre de stockage reste le mode de traitement le plus simple et surtout le moins coûteux. Cette loi prévoit la valorisation des déchets par réemploi, tri et recyclage avec pour objectif d'obtenir des matériaux réutilisables ou de l'énergie. De plus la gestion et le traitement des déchets ne se limitent pas à la mise en œuvre d'une seule technologie. Les différentes étapes, depuis la source de production jusqu'à leur enfouissement, ne peuvent accepter la totalité des déchets et sont elles même sources de résidus. Le centre de stockage constitue l'étape finale de la gestion des DMA (Novella, 2001) et la qualité et la quantité des déchets enfouis dépendent étroitement des conditions de collecte et de prétraitement avant stockage. C'est pourquoi la mise en place de collecte sélective pour créer des familles plus homogènes de déchets ainsi que la mise en place de traitements spécifiques à chaque catégorie de déchets permet la réduction des quantités de

déchets enfouis et la réduction de la Matière Organique (MO) contenue dans ces derniers (Palmisano & Barlaz, 1996 ; Allen *et al.*, 1997).

II-2 L'enfouissement

II-2-1 Réglementations et définitions

A ce jour, la mise en décharge est encore la principale voie d'élimination des déchets. Le terme « décharge » a longtemps désigné les anciens centres d'enfouissement non contrôlés du fait de l'absence d'infrastructures garantissant la maîtrise des émissions polluantes liquides (lixiviats) et gazeuses (biogaz) et de l'absence d'un contrôle rigoureux de la nature des déchets enfouis. L'évolution de la réglementation - loi n° 75-663 et loi n°76-663- relatives aux Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE) - ainsi que les progrès techniques en terme de gestion et de traitement des déchets ont cependant permis d'améliorer la sécurité des installations de stockage en terme d'impacts environnementaux.

Suite à cette législation des ICPE, les Centres de Stockages des Déchets ont progressivement remplacés les décharges contrôlées de DMA ou les Centres d'Enfouissement Techniques (CET). Ces CSD sont dits de classe II ou centres de stockage pour déchets non dangereux, et sont habilités à recevoir des déchets ménagers et assimilés. Les conditions d'implantation, d'aménagement, d'exploitation et de surveillance sont imposées en raison des nombreux risques pouvant être causés sur la santé et l'environnement. La loi du 13 juillet 1992 puis l'arrêté du 9 septembre 1997 modifié par l'arrêté du 19 janvier 2006 fixent les prescriptions concernant les normes d'émissions (lixiviat et biogaz), l'aménagement du site et son exploitation ainsi que la mise en place d'un programme de surveillance. Les CSD sont ainsi de véritables sites confinés grâce à la mise en place de barrières de sécurité assurant l'étanchéité des alvéoles, limitant les entrées d'eau et minimisant les émissions de biogaz et de lixiviats.

II-2-2 Description d'une installation de stockage des déchets ménagers et assimilés

L'exploitation du CSD est généralement facilitée par la subdivision de la zone d'exploitation en casiers eux-mêmes subdivisés en alvéoles. D'après l'arrêté du 9 septembre 1997, le système d'étanchéité du fond et du flanc d'un CSD de classe II est décrit comme étant formé d'une barrière de sécurité active et d'une barrière de sécurité passive. La barrière active, constituée par une géomembrane ou tout autre dispositif équivalent, permet de rendre les casiers hydrauliquement indépendants en favorisant la collecte et le drainage des liquides pour éviter de solliciter la barrière passive normalement constituée par le substratum du site (ADEME, 1999a).

De façon simplifiée, les déchets sont mis dans le casier ou l'alvéole en exploitation par couches successives compactées de manière à assurer une cohésion mécanique du massif et limiter les nuisances olfactives et d'envols. Les déchets sont recouverts périodiquement par des matériaux inertes, la fréquence dépendant des arrêtés préfectoraux. Dès qu'un casier est comblé, une couverture finale semi-perméable ou imperméable est mise en place sur les déchets de manière à réduire les volumes de lixiviats produits, à faciliter le suivi post-exploitation et à contrôler la migration du biogaz. Cette barrière active isole les déchets de l'environnement extérieur (ADEME, 1999a).

II-2-3 Flux polluants générés par les Centres de Stockage des Déchets

II-2-3-1 Le biogaz

Le biogaz est un mélange composé essentiellement de méthane et de dioxyde de carbone (le rapport CH_4/CO_2 est d'environ 60/40 en phase de méthanogénèse) (Cf Annexe 2). D'autres produits minoritaires sont également présents tels que le sulfure d'hydrogène, les mercaptans et des composés organiques volatils (Chiriach, 2004). La production de biogaz liée à la phase de stabilisation des déchets, en système anaérobie, dépend de plusieurs paramètres dont la nature du déchet, la teneur en humidité, la température, le pH, la disponibilité des nutriments et la présence d'inhibiteurs (El-Fadel, 2000). Le biogaz représente une source d'énergie et de chaleur mais il a cependant un impact non négligeable sur l'environnement. En effet, le méthane participe activement à l'effet de serre et l'émission issue des décharges d'ordures ménagères est l'une des sources anthropogéniques les plus importantes (El-Fadel, 2000). La réglementation européenne et française impose, comme pour le lixiviat, la collecte et le traitement du biogaz afin de protéger l'environnement par la réduction des nuisances olfactives et des émissions de gaz à effet de serre, afin d'assurer la sécurité du site en évitant les risques d'explosion liés à l'accumulation de biogaz et afin de réduire les coûts d'exploitation du site par valorisation du biogaz produit (Williams, 1998).

II-2-3-2 Le lixiviat

Le lixiviat est défini comme étant l'eau qui percole à travers les déchets en se chargeant bactériologiquement et chimiquement de substances minérales et organiques. Ce « jus de décharge » résulte donc de la solubilisation de composés lors de la percolation non uniforme et intermittente de l'eau à travers la masse de déchets. La genèse du lixiviat est donc la conséquence de l'infiltration dans la masse de déchets d'eaux de pluie, d'eaux de ruissellement, d'eaux souterraines (dans le cas où les déchets sont enfouis sous la nappe phréatique), mais elle est aussi due, en plus faible partie, à la présence d'humidité dans les déchets au moment de leur enfouissement (El-Fadel *et al.*, 1997). Ce percolat est donc un effluent complexe caractéristique de la décharge dont il est issu. Les principaux paramètres influençant la composition du lixiviat sont la composition des déchets enfouis, leur degré de décomposition, leur taux d'humidité, leur température, le taux d'infiltration de l'eau dans les déchets, les conditions climatiques et l'âge de la décharge (Leclerc *et al.*, 1982). Malgré sa complexité, quatre groupes de polluants caractérisent le lixiviat (Christensen *et al.*, 1994 ; Matejka, 1995) :

- La matière organique dissoute,
- Les composés organiques anthropiques (hydrocarbures aromatiques, phénols, composés aliphatiques chlorés...) – concentration inférieure à 1 mg/L,
- Les composés minéraux majeurs : Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} ...,
- Les métaux lourds (Zn, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb...) – à l'état de traces.

Les principales mesures caractérisant un lixiviat sont la Demande Chimique en Oxygène (DCO), la Demande Biologique en Oxygène (DBO), le Carbone Organique Dissous (COD), l'azote Kjeldhal (NTK), le pH, la conductivité, les métaux, etc... Le *Tableau IV* donne les valeurs extrêmes qui peuvent être retrouvées dans un lixiviat.

Tableau IV : Caractéristiques des lixiviats d'ordures ménagères (Christensen *et al.*, 1994)

	Paramètres	Valeurs limites
Paramètres globaux	pH	4,5 - 9
	Conductivité	2500 - 25000 μ S/cm
	COD	30 - 27700 mg C/L
	DBO ₅	20 - 57000 mg O ₂ /L
	DCO	140 - 90000 mg O ₂ /L
	NTK	14 - 2500 mg N/L
Principaux ions (mg/L)	Ammonium	50 - 1800
	Calcium	10 - 7200
	Fer	1 - 5
	Manganèse	0,03 - 1400
	Potassium	50 - 3700
	Sodium	70 - 7700
	Carbonate	610 - 7320
	Chlorure	150 - 4500
Sulfate	8 - 7750	

La réglementation européenne (Directive 1999/31/CE du 26 avril 1999) et la réglementation française (Arrêté ministériel du 9 septembre 1997) fixent l'obligation de collecter et de traiter les lixiviats avant leur rejet dans le milieu naturel. Au cours de l'exploitation du site, la fréquence du suivi de la composition du lixiviat (DCO, DBO, pH, métaux, etc...) est trimestrielle. Les analyses réalisées sur le lixiviat permettent de suivre son évolution et d'autre part de vérifier sa traitabilité. Les procédés de traitement appliqués aux lixiviats dépendent de la nature de ces derniers. Ils sont de types biologiques pour les effluents jeunes et biodégradables (lagunage, aération etc...) et physico-chimiques pour les effluents vieux et peu ou pas biodégradables (coagulation-floculation, électrocoagulation, oxydation, précipitation, adsorption et filtration etc...) (Millot, 1986 ; Mac Bean *et al.*, 1995 ; ADEME, 1999a). L'utilisation des traitements physico-chimiques peut intervenir soit pour compléter un traitement biologique, soit pour épurer un lixiviat peu biodégradable.

II-2-3-3 Composition et évolution du lixiviat au cours du temps

Le lixiviat est produit tout au long de la dégradation des déchets. D'après Wagner & Vasel (1998), la composition du lixiviat est une photographie de l'état de l'évolution des déchets. Bon nombre d'auteurs ont étudié la composition d'un lixiviat en phases d'acidogénèse et de méthanogénèse sur des déchets enfouis en CSD classiques et n'ayant subi aucun prétraitement. Les gammes de valeurs correspondantes sont données *Tableau V*.

Tableau V : Composition moyenne d'un lixiviat en phase acidogène et méthanogène
(unités en mg/L sauf pour le pH)

paramètres	Acidogénèse (Ehrig, 1989 Robinson & Gronow, 1993)	Méthanogénèse (Ehrig, 1989 Robinson & Gronow, 1993)	Acidogénèse (Kjeldsen <i>et al.</i> , 2002)	Méthanogénèse (Kjeldsen <i>et al.</i> , 2002)
pH	4,5-7,8	6,8-9	4,5-7,8	6,4-9
DBO ₅	4000-68000	20-1770	500-68000	0,5-1770
DCO	6000-152000	500-8000	400-152000	1-8000
COT	1010-29000	184-2270	350-29000	14-2270
AGV	963-22414	5-146	/	/
SO ₄ ²⁻	5-1750	5-420	4-2800	1-1190
Ca	10-6240	20-600	/	/
Mg	25-1150	40-478	/	/
Fe	20-2300	1,6-280	0,1-2300	0,2-330
Mn	0,3-164	0,03-45	/	/
Zn	0,1-140	0,03-6,7	0,02-200	0,005-9
Cu	0,13	0,13	0,003-1,1	0,007-0,6
Cd	0,02	0,015	0,002-0,10	0,0001-0,9
Cr	0,13	0,090	0,01-1,5	0,0001-0,7
Ni	0,4	0,17	/	0,036-0,6
Pb	0,28	0,2	/	0,0001-1,9

/ : Données manquantes

Les concentrations en AGV sont très élevées en début de dégradation. Ils représentent à elles seules environ 80% de la charge organique totale contenue dans le lixiviat. Harmsen, (1983) estime quant à lui que les AGV peuvent représenter jusqu'à 95% du carbone organique total dans un lixiviat jeune. Des différences entre les études sont notées pour une même phase de dégradation. Des facteurs liés au site (condition d'enfouissement, climat) et aux déchets (composition, quantité) ont de forts impacts sur la production et la qualité des lixiviats (El-Fadel *et al.*, 2002). C'est aussi pour cette raison que les gammes de valeurs données par chaque auteur sont larges et qu'il est difficile d'attribuer une durée à chaque étape de dégradation car les vitesses de dégradation sont très variables d'une décharge à une autre, en raison notamment des caractéristiques de chaque site. Cependant de nettes différences entre la phase acidogène et méthanogène sont observées notamment en ce qui concerne la charge organique et la teneur en métaux. Les lixiviats issus de déchets en phase méthanogène ont une charge organique plus faible que les lixiviats issus de déchets en phase acidogène. L'analyse de certains paramètres renseigne sur l'état de dégradation des déchets. Le pH et la concentration en AGV sont de bons indicateurs pour différencier la phase d'acidogénèse (pH<7) et la phase de méthanogénèse (pH>7). En ce qui concerne les métaux des concentrations plus faibles sont retrouvés dans les lixiviats en phase méthanogène. Le fer est un bon exemple de composé dont la concentration évolue avec la phase de dégradation. D'autres éléments tels que le sodium et les chlorures ne sont pas dépendants des changements de phase de dégradation (Ehrig, 1989 ; Christensen *et al.*, 2001). En revanche, les sulfates, qui sont réduits en sulfures au cours de la méthanogénèse, sont de bons indicateurs de cette phase.

De nombreux auteurs ont comparé la composition des lixiviats de décharges aux stades d'acidification et de fermentation méthanique (Harmsen, 1983 ; Ragle *et al.*, 1995). Ces études ont permis de suivre l'évolution de la matière organique enfouie et ont révélé que la composition des lixiviats peut être reliée à la biodégradabilité des déchets. Kang *et al.*, (2002) ont étudié la matière organique de lixiviats d'âges différents et il semblerait que le

degré d'humification augmente lorsque l'âge de la décharge augmente. François (2004) a défini, comme indicateur de stabilisation d'un déchet, le degré d'humification de la matière organique qui le compose. Lagier (2000) a mis en évidence que plus de 80% de la MO contenue dans un lixiviat dit stabilisé était constituée de macromolécules « type humique » avec majoritairement des acides fulviques. La seule utilisation de paramètres globaux ne suffit pas à définir l'état de stabilisation d'une décharge cependant les auteurs se réfèrent toujours aux travaux de Millot (1986) et Ramade (1998) qui ont proposé une classification des lixiviats selon l'âge de la décharge en utilisant des paramètres physico-chimiques globaux et notamment en introduisant la notion de biodégradabilité avec le rapport DBO_5/DCO (Tableau VI).

Tableau VI : Classement des lixiviats selon l'âge de la décharge
(Millot, 1986 ; Ramade, 1998)

	Lixiviats jeunes	Lixiviats intermédiaires	Lixiviats stabilisés
Age de la décharge	< 5 ans	5 à 10 ans	> à 10 ans
pH	< 7	= 7	> 7
DCO (g O₂.L⁻¹)	> 20	3 à 15	< 2
Biodégradabilité (DBO₅/DCO)	Moyenne > 0,3	Assez faible 0,1 à 0,3	Très faible < 0,1
Concentrations en acides organiques	Forte > 80% du COD	Moyenne 20 à 30% du COD	Nulle
Charge organique	Prédominance des acides gras volatils	Réduction des acides gras volatils	Prédominance des macromolécules
Profil en GLC (chromatographie liquide sur gel)	Rareté des composés de haut poids moléculaire (PM)	Mélange de composés organiques de PM > 500Da et de faible PM	Prédominance comp. organiques de PM élevés (>5000Da)

D'après les différents paramètres donnés par Millot (1986) et Ramade (1998), un lixiviat jeune âgé de moins de 5 ans se situerait encore en phase d'acidogénèse, un lixiviat intermédiaire dont l'âge serait compris entre 5 et 10 ans correspondrait à la mise en place des phases d'acétogénèse et de méthanogénèse alors qu'un déchet d'âge supérieur à 10 ans, dit « stabilisé » appartiendrait aux phases de méthanogénèse et de maturation.

Cependant la qualité du lixiviat n'évolue pas toujours de la même façon et l'âge du lixiviat n'apparaît pas comme un facteur déterminant pour définir l'état de dégradation d'un déchet. François (2004) a notamment montré l'impact du type de couverture sur la vitesse de dégradation d'un déchet. Un déchet âgé de 8 ans provenant d'un site avec une couverture à base de compost a atteint un état de dégradation proche d'un déchet âgé de 20 ans provenant d'un site avec une couverture d'argile. De ce fait il est difficile d'attribuer une durée à chaque phase de dégradation car les vitesses de dégradation sont variables en fonction de la nature des déchets et du mode d'exploitation du site. Mac Bean *et al.* (1995) estiment que la méthanogénèse peut débuter au bout de six mois, alors que Irene & Lo (1999) pensent qu'elle peut débuter au bout d'un an et que l'ADEME (1999b) estime que la phase de méthanogénèse ne se met en place qu'après 10 ans d'enfouissement.

II-2-3-4 Indicateurs chimiques dans le lixiviat

Les différents indicateurs chimiques utilisés peuvent être mesurés sur le lixiviat lui-même ou sur des lixiviats issus de tests de lixiviation. En plus du pH et de la concentration en

AGV qui constituent de bons indicateurs de dégradation, d'autres paramètres peuvent être utilisés.

- Le carbone organique dissous

Le carbone organique dissous correspond à la fraction inférieure à 0,45 µm. Il peut être utilisé pour caractériser le carbone dissous disponible pour la biodégradation dans le lixiviat et pour estimer l'impact potentiel des déchets sur l'environnement. C'est le paramètre indicateur du degré de stabilisation le plus adapté pour le compost (Castaldi *et al.*, 2005). C'est en effet le paramètre le plus facilement actif dans le compost étant donné que le carbone organique extrait de déchets frais est constitué de sucres, hémicellulose, substances phénoliques, acides aminés, peptides ou d'autres substances facilement biodégradable (Hsu & Lo, 1999). Les valeurs de COD et les mesures AT₄ et GB₂₁ sont généralement bien corrélées. Une très bonne corrélation est observée avec le test GB₂₀₀ (Soyez & Plickert, 2002).

- Le rapport DBO₅/DCO

Le rapport DBO₅/DCO permet d'estimer la biodégradabilité de la matière organique (Reinhart & Grosh, 1998) (*Tableau VII*). Ce ratio est généralement corrélé à l'âge des lixiviats et donc au degré d'avancement de la stabilisation du massif. Une diminution de ce rapport et donc de la biodégradabilité est observée avec l'âge du déchet (Qasim & Chiang, 1994 ; Kang *et al.*, 2002).

Tableau VII : Biodégradabilité et stabilité des déchets en fonction du rapport DBO₅/DCO

Rapport DBO₅/DCO	Biodegradabilité (Milot, 1986)	Rapport DBO₅/DCO	Stabilité (Swana, 1997)
> 0.3	Biodegradabilité moyenne	> 0.5	CSD jeune et instable
0.1-0.3	Biodegradabilité faible	0.1-0.5	CSD modérément stable
< 0.1	Biodegradabilité très faible	< 0.1	CSD vieux et stable

En revanche, ce paramètre n'est pas toujours 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.

- L'indice SUVA

L'indice SUVA traduit l'absorbance UV spécifique correspondant au rapport de l'absorbance UV à 254 nm sur le COD. Cet indice est caractéristique de l'aromaticité et du caractère hydrophobe des molécules organiques. Il augmente avec l'aromaticité et le poids moléculaire des molécules (Weishaar *et al.*, 2003 ; François *et al.*, 2006 ; Labanowski, 2004).

- Le rapport E₄/E₆

Le rapport E₄/E₆ correspond au rapport de l'absorbance à 465 nm sur l'absorbance à 665 nm. Il apporte également des informations sur l'aromaticité des molécules, leurs poids moléculaires et leur degré d'humification (Thurman, 1985 ; Croué, 2001). Ce rapport diminue lorsque le poids moléculaire et le taux d'humification augmentent. L'absorbance entre 460 et 480 nm reflète la matrice organique au début de l'humification alors que l'absorbance entre 600 et 670 nm serait l'indicateur d'une matière organique fortement humifiée avec un degré

élevé de groupes aromatiques et condensés (Gieguzyska *et al.*, 1998 ; Zbytniewski & Buzszewski, 2005).

Une grande variété de méthodes analytiques existe, fournissant une multitude d'indicateurs physiques, biologiques et chimiques. Chaque auteur développe une technique d'évaluation de la stabilité et avec elle ses indicateurs. Il devient alors très difficile de choisir une référence parmi tous ces indicateurs. Bien souvent plusieurs paramètres sont nécessaires à la détermination de l'état de dégradation et/ou de stabilisation d'un déchet. Prantl *et al.*, (2006) l'ont montré en utilisant des indicateurs issus des phases solides, liquides et gazeuses. L'un des problèmes majeurs rencontrés aujourd'hui, est qu'il n'existe aucune référence et aucun document légal définissant réellement les indicateurs de stabilisation et les valeurs qui doivent être atteintes pour qu'un déchet soit considéré comme stable.

II-2-4 Suivi post-exploitation

Après fermeture du site, la production de biogaz et de lixiviat se poursuit sur de nombreuses années. Les textes réglementaires imposent aux exploitants de CSD la mise en place d'un suivi post-exploitation, aussi longtemps que la décharge est susceptible d'entraîner un danger pour l'environnement (Directive Européenne 1999/31/CE). L'arrêté ministériel du 9 septembre 1997 fixe ce suivi post exploitation à une période minimum de 30 ans. Certains auteurs estiment qu'il faut plusieurs centaines d'années pour atteindre un état dit « stabilisé » (Belevi & Baccini., 1989 ; Heyer *et al.*, 2003). Pendant cette période, l'exploitant est responsable de l'entretien, de la surveillance, du contrôle du CSD, de l'analyse des gaz, des lixiviats et des nappes d'eaux souterraines (Directive Européenne 1999/31/CE). Le suivi reste relativement identique à celui réalisé pendant l'exploitation du site mais avec une fréquence d'analyses moindre, en général une analyse tous les six mois. L'arrêté du 9 septembre 1997, modifié par l'arrêté du 19 janvier 2006, donne les critères minimaux applicables aux rejets liquides dans le milieu naturel (Annexe 3).

A l'heure actuelle l'arrêt du suivi post exploitation correspond au moment où il n'y a plus de production de biogaz et où la pollution relarguée par le lixiviat est inférieure aux normes de rejets. Les analyses effectuées au cours du suivi post-exploitation sont des analyses de paramètres très globaux et aucune caractérisation de l'évolution intrinsèque des déchets n'est imposée par la réglementation. Or les paramètres analysés lors du suivi peuvent rester constants alors qu'au sein même des déchets le système est encore évolutif. De plus le confinement des décharges, visant à contrôler les flux polluants, entraîne à plus ou moins long terme le dessèchement du massif de déchets. Or l'eau étant le principal vecteur de dégradation, celle-ci se trouve très ralentie voire bloquée et en cas de défaillance de la barrière de sécurité, la ré-humidification du massif de déchets peut alors entraîner un redémarrage de l'activité biologique avec le risque d'émissions incontrôlées dans l'environnement, c'est pourquoi la stabilisation contrôlée des massifs de déchets est devenu un enjeu du XXI^{ème} siècle et l'un des objectifs actuels est de parvenir à atteindre la stabilisation des massifs de déchets à l'échelle d'une génération en condition de stockage. Cette problématique d'accélération de la dégradation des déchets est d'autant plus importante que les installations de traitement (décharges, incinérateurs) sont proches de la saturation. Dans un rapport rendu public en septembre 2003 à l'occasion des Assises nationales sur les déchets, le Commissariat général au Plan estime que 75 départements français ne seront plus capables de traiter tous leurs déchets d'ici 2010. Aujourd'hui, selon l'ADEME, une dizaine de départements sont en situation de saturation. C'est donc pour limiter les risques environnementaux mais également pour pallier au manque d'installations de traitements des déchets, que depuis plusieurs années

sont étudiées et développées des techniques permettant d'accélérer la dégradation des déchets. Les principaux moyens mis en œuvre pour accélérer la dégradation sont listés ci-dessous :

- **Le broyage** permet l'homogénéisation du déchet, facilite le mélange et augmente la surface spécifique du déchet pour sa biodégradation. La circulation de l'eau au sein du massif se trouve alors favorisée (Yuen, 1999). Sponza & Agdad., (2005) ont également montré les effets positifs du broyage sur le taux de dégradation biologique de déchets cependant cette étude était un cas particulier puisque le déchet étudié était constitué de 90% de matières organiques. L'effet du broyage sur la biodégradation des déchets reste encore controversé. En effet d'autres auteurs suggèrent que le broyage peut induire un effet négatif sur la dégradation des déchets en favorisant une hydrolyse initiale excessive et la formation d'acides qui bloquent la méthanogénèse (Christensen *et al.*, 1989).
- **Le compactage** des déchets permet une meilleure distribution des nutriments et un meilleur contact entre les substrats et les micro-organismes (Yuen *et al.*, 1995). En revanche, une augmentation de la densité pour un déchet humide peut ralentir la production de méthane car la présence d'humidité stimule la phase acide pouvant ainsi provoquer une production massive d'AGV (Yuen *et al.*, 1995). Yuen, (1999) estime donc que le compactage du déchet est favorable à la dégradation du déchet lorsque celui-ci est effectué sur le déchet sec.
- **L'addition de solution tamponnée** favorise la méthanogénèse qui dépend des conditions du milieu (Yuen, 1999). Sponza & Agdad., (2005) ont étudié l'impact de l'ajout de NaHCO_3 sur la dégradation des déchets et en ont montré les effets positifs. L'ajout de cette solution tampon, à une concentration comprise entre 3 et 6 g/L, empêche l'accumulation d'acides gras volatils ce qui favorise le développement des bactéries méthanogènes avec un pH autour de 7. Ceci implique qu'une plus grande quantité de composés organiques sont transférés dans la phase gazeuse.
- **L'addition de boues de station d'épuration** augmente l'humidité, la quantité de nutriments et le nombre de bactéries anaérobies au sein du déchet (Yuen, 1999). Une étude de Lefebvre *et al.*, (1996) montre que l'addition de boue permet une production rapide de microorganismes méthanogènes ainsi que des nutriments directement disponibles cependant leur migration vers le déchet dépend du type de boue et de son processus de stabilisation avant enfouissement. Sponza & Agdad., (2005) ont quant à eux montré que l'ajout de boues avait un effet positif sur la réduction de la DCO et des acides gras volatils grâce à l'ajustement du pH.
- **L'ajout de cendres** peut permettre une accélération de la biodégradation des déchets (Cossu *et al.*, 1991). Ces cendres ont pour caractéristiques d'être alcaline permettant ainsi d'avoir un pH plus élevé. Cossu *et al.*, (1991) ont montré que l'ajout de cendres, à hauteur de 12,5% en poids sec de déchets, permettait également d'avoir une DCO plus faible et d'augmenter la qualité du biogaz.
- **L'ajout de mâchefers** peut améliorer la qualité des lixiviats (Sue-Huai Gau *et al.*, 1996) mais une quantité trop élevée de mâchefers produit l'effet inverse.
- **Le prétraitement mécanique et biologique** (PTMB) d'une partie des déchets peut permettre de dégrader les composés organiques plus facilement biodégradables par des processus aérobies impliquant une réduction voire une disparition de la phase d'acidogénèse au cours de la dégradation anaérobie (Komilis *et al.*, 1999).

- **L'injection d'air** est très utilisée dans les pays asiatiques (Read *et al.*, 2001) et appliquée avec succès dans certains pays comme l'Allemagne. Heyer *et al.*, (2005) estime que pour atteindre la stabilisation en condition de stockage il est possible d'utiliser la méthode de l'aération lorsque les déchets sont enfouis depuis déjà plusieurs années ou lorsque les déchets sont constitués d'une faible proportion de substances organiques biodisponibles et lorsque la production de biogaz est faible. Certains auteurs ont montré son effet bénéfique sur l'accélération de la stabilisation (Delineau & Budka., 2000 ; Ritzkowski *et al.*, 2003 ; Heyer *et al.*, 2005) mais la technique reste encore très controversée.
- **La recirculation du lixiviat** augmente le taux de décomposition des déchets et la production de méthane (Komilis *et al.*, 1999). Elle permet de maintenir une teneur en humidité optimale permettant ainsi un meilleur développement des microorganismes et donc une accélération de la dégradation des déchets.

III Accélération de la dégradation des déchets : Le bioréacteur

Le Bioréacteur anaérobie est l'une des techniques les plus étudiées en France. Cette technique d'accélération de la biodégradation a été introduite dans la réglementation suite à l'arrêté du 19 janvier 2006. Elle n'était auparavant utilisée qu'à titre expérimental.

III-1 Notions de bioréacteurs

III-1-1 Principe et contexte

Différents pays comme les Etats-Unis, le Royaume-Uni, l'Australie ou encore la France, se sont engagés au cours des vingt dernières années dans une nouvelle approche de la conception et de la gestion des centres de stockage : le Bioréacteur (Barber & Maris., 1984 ; Yuen *et al.*, 1995 ; Reinhart & Townsend., 1998 ; Pacey *et al.*, 1999). Le concept de décharge bioréacteur considère le massif de déchets comme un réacteur biologique dans lequel se produisent des réactions chimiques et biologiques complexes (Bookter & Ham., 1982 ; Barlaz *et al.*, 1990). Il doit être basé sur le principe de la décharge confinée, c'est-à-dire avec une parfaite maîtrise des émissions liquides et gazeuses mais où les processus microbiologiques sont stimulés pour minéraliser, transformer et stabiliser plus rapidement la fraction organique contenue dans les déchets enfouis (Reinhart *et al.*, 2002 ; Warith, 2002). Or la mise en œuvre d'une étanchéité totale a pour conséquence de rendre quasiment nulle l'infiltration d'eau dans le massif de déchets ce qui conduit rapidement au dessèchement des déchets. On parle alors de « tombe sèche » souvent considérée comme pouvant être une véritable bombe à retardement pour les générations futures (Delineau & Budka., 2000). Les temps de stabilisation sont alors très longs et en cas de rupture des barrières d'étanchéités, une réalimentation en eau pourrait rapidement relancer les processus de dégradation dans des conditions non contrôlées (ADEME, 1999a). L'un des principaux avantages recherchés en utilisant le concept du bioréacteur est d'atteindre la stabilisation du massif de déchets dans un délai relativement court de l'ordre de la génération (Van Der Broek *et al.*, 1995 ; Williams., 1998 ; Knox, 2000). Le concept de Bioréacteur englobe différentes techniques : le bioréacteur aérobie et le bioréacteur anaérobie.

III-1-2 Bioréacteur aérobie

Cette technique consiste à injecter de l'air dans le massif de déchets afin de les dégrader en conditions quasi aérobie ; ces procédés sont basés sur le principe de la réaction d'oxydation biologique et exothermique de la matière organique dans des conditions proches de celles du compostage. En présence d'oxygène apporté en quantité suffisante, la matière organique fermentescible est partiellement minéralisée sous forme de dioxyde de carbone et d'eau, et transformée en produits organiques stables tels que les substances humiques. Le maintien d'une humidité importante est nécessaire pour garantir des conditions optimales de dégradation. Ce taux d'humidité est assuré par l'ajout d'eau ou par l'ajout de boues de station d'épuration ou encore par la recirculation des lixiviats générés (Stessel & Murphy, 1992). Cette technique est très utilisée dans les pays asiatiques et en Allemagne (Read *et al.*, 2001). De nombreux auteurs ont étudié l'impact de l'injection d'air sur la stabilisation des déchets (Hantsch *et al.*, 2003 ; Heyer *et al.*, 2005 ; Cossu *et al.*, 2006 ; Stegmann & Ritzkowski, 2006). Selon Heyer *et al.*, (2005), cette notion de bioréacteur aérobie n'est applicable que sur d'anciens CSD contenant de vieux déchets et la stabilisation, en utilisant l'aération à basse pression, serait atteinte dans une période probablement comprise entre 2 et 4 ans. Le bioréacteur aérobie permettrait également de dégrader des composés organiques difficilement biodégradables en conditions anaérobies, tels que la lignine, et de minimiser la production de méthane. D'après Hantsch *et al.*, (2003), l'aération est efficace pour abattre les concentrations en azote kjeldahl et en azote ammoniacal mais un abattement plus faible, de l'ordre de 10-15%, est observé pour le COD. Cette option technique présente également des inconvénients techniques majeurs à savoir la difficulté de maintenir un taux d'humidité optimal et d'assurer une aération homogène dans le massif de déchets (Reinhart & Townsend., 1998 ; Reinhart *et al.*, 2002). Elle entraîne de plus une consommation d'énergie sans pour autant en générer. L'injection d'air dans la décharge peut également entraîner une montée en température provoquant des risques d'incendies mais également des risques de réoxydation et de remobilisation des métaux. De plus cette technique entraîne une consommation en énergie alors que la technique du bioréacteur anaérobie permet quant à elle une production d'énergie. C'est pourquoi le bioréacteur aérobie est actuellement peu utilisée et la plupart des essais in situ de gestion de décharge en bioréacteur considèrent l'option du bioréacteur anaérobie, technique la plus couramment utilisée qui consiste à recirculer les lixiviats générés en conditions anaérobies.

III-1-3 Bioréacteur anaérobie

Une alternative aux « tombes sèches » est aussi le concept du bioréacteur anaérobie qui consiste à maintenir à la fois des conditions anaérobies et un taux d'humidité assez important pour maintenir l'activité biologique. En effet, le principe fondamental du bioréacteur consiste à récupérer les lixiviats formés pour les réintroduire dans la masse de déchets de manière à accélérer la dégradation de la matière organique et diminuer la durée de vie des polluants (Warith, 2002). L'humidité est en effet le principal paramètre affectant la dégradation de la matière organique par les populations microbiennes (Reinhart & Al-Yousfi, 1996 ; Gachet, 2005), cette recirculation du lixiviat permettant d'apporter l'humidité nécessaire à la dégradation. Le bioréacteur anaérobie doit permettre d'atteindre plusieurs objectifs:

- optimiser les conditions de biodégradation des déchets pour arriver à un état stabilisé de la décharge en moins de 30 ans (notion de développement durable) contre des siècles dans un site confiné (Pohland, 1975 ; Pacey *et al.*, 1999).
- optimiser la production de biogaz et réduire la quantité de lixiviat à traiter (Warith, 2002).
- réduire la charge organique contenue dans les lixiviats.

- réduire les coûts de maintenance ainsi que les coûts du suivi post-exploitation.

La principale difficulté de cette option technique réside dans la conception, le dimensionnement et la mise en place du réseau de circulation du lixiviat (Reinhart & Townsend., 1998) sachant que l'étape critique pour qu'un bioréacteur soit efficace est la conception du système de recirculation (Mehta *et al.*, 2002). La réinjection du lixiviat doit permettre une répartition spatiale et temporelle uniforme de l'humidité au sein du massif de déchets tout au long de la biodégradation de manière à éviter les zones de saturation ainsi que les zones sèches (Mac Creanor., 1998 ; Reinhart & Townsend., 1998 ; Reinhart *et al.*, 2002). Or d'après Mehta *et al.*, (2002), ce phénomène peut difficilement être évité.

De nombreux auteurs ont étudié l'impact de la réintroduction du lixiviat dans la masse de déchets (Reinhart *et al.*, 1996 ; San & Onay, 2001 ; Warith, 2002 ; François, 2004 ; Sponza & Agdad, 2004) et plus récemment, des travaux de recherche sur le bioréacteur anaérobie se sont principalement focalisés sur la stabilisation des déchets en CSD sous l'effet de la recirculation (Augenstein *et al.*, 1999 ; Knox *et al.*, 1999 ; Yuen, 1999 ; Munoz *et al.*, 2003 ; François, 2004 ; Sponza & Agdad., 2004). Ces études ont été réalisées sur des pilotes à l'échelle du laboratoire mais aussi sur sites aux Etats-Unis, au Royaume Unis et en France (sites de Lavergne, Montech, Drambon et site du Sydrom du Jura). La plupart des essais réalisés à ce jour sont des essais à l'échelle laboratoire, la mise en œuvre importante, difficile et coûteuse d'une étude sur site limitant le nombre d'expérimentations à grande échelle. Des pilotes, des colonnes de déchets de tailles variables ou des lysimètres sont souvent utilisés pour simuler la dégradation des déchets dans une décharge (Youcaï *et al.*, 2002). L'emploi de ces pilotes permet la prévision de certains effets de la recirculation sur la dégradation des déchets, notamment ceux des facteurs influençant cette dégradation (Kylefors *et al.*, 2003). Ces colonnes sont employées par de nombreux auteurs (Pohland, 1975 ; Robinson *et al.*, 1982 ; Barlaz *et al.*, 1987 ; Chugh *et al.*, 1998 ; El-Fadel *et al.*, 1999 ; Warith, 2002 ; Sponza *et al.*, 2004 ; Wang *et al.*, 2005) mais la disparité de ces études 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 en effet réalisées avec de petites colonnes dont la hauteur peut être égale à 30 cm (Sponza & Agdad., 2005) ou des colonnes plus grandes pouvant atteindre 3 m (Wang *et al.*, 2005). Certains auteurs comme Youcaï *et al.* (2002) et Gachet (2005) ont suivi la dégradation de déchets à l'aide de colonnes et d'essais sur site. D'après Youcaï *et al.* (2002), la charge organique relarguée par le lixiviat provenant de l'essai sur site est plus importante que celle relarguée par les lixiviats issus des colonnes mais les évolutions sont cependant les mêmes. Toujours d'après Youcaï *et al.* (2002), il serait 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. En revanche, Gachet (2005) précise que la composition du lixiviat semble être fortement influencée par les conditions climatiques alors que ces dernières ne sont pas ou peu prises en compte lors des essais en colonnes. La dégradation des déchets sur site se fait dans des conditions beaucoup moins optimisées et maîtrisées que dans le cas des études en colonnes (Kylefors, 2002). On peut ainsi se demander si les essais colonnes reflètent vraiment la réalité de ce qui se passe sur site. Les masses de déchets utilisées sont-elles suffisantes pour prendre en compte l'hétérogénéité des déchets enfouis? Les problèmes de chemins préférentiels sont-ils pris en compte lors des essais colonnes ? N'est-il pas préférable de réaliser des études avec des pilotes à une échelle semi-industrielle pour une meilleure représentativité ?

III-2 Essais expérimentaux

III-2-1 Essais en colonne

Compte tenu de la mise en œuvre importante, difficile et coûteuse des essais sur site, la plupart des études réalisées pour déterminer l'impact de la recirculation sont effectuées à l'échelle du laboratoire. Bien que ces essais ne soient pas toujours le reflet exact de ce qui se passe sur site, ils permettent néanmoins la prévision de certains effets de la recirculation sur la dégradation des déchets (Kylefors *et al.*, 2003) et permettent d'évaluer au préalable le potentiel effet bénéfique de la recirculation vis-à-vis de la production de biogaz et de la stabilisation des déchets. Le principe de ces colonnes est identique à celui des tests de percolation et tient compte des processus biologiques. Elles se composent d'un système d'évacuation des gaz et de récupération de biogaz, d'une couche drainante en bas de colonne, d'un système de collecte du lixiviat, d'un système d'injection d'eau et d'un système de chauffage permettant de maintenir une température optimale de dégradation (entre 35 et 40°C). Ces essais de laboratoire sont également utiles pour faire varier différents paramètres pouvant influencer la dégradation et qui sont difficilement maîtrisables sur site, tels que la nature du déchet, le volume de lixiviat recirculé, la nature de la source d'humidité (eau, lixiviat, boue, etc...). Les essais colonnes présentent l'avantage d'être peu coûteux et faciles à mettre en œuvre. Ils permettent d'expliquer les phénomènes entrant en jeu et d'identifier les facteurs d'influence afin de pouvoir optimiser la gestion d'essais de dimensions plus importantes.

Les nombreuses expérimentations menées jusqu'à ce jour en colonnes ont démontré l'effet bénéfique de la recirculation des lixiviats sur la biodégradation des déchets et sur l'accélération de la production de biogaz. Quelques exemples, parmi les études les plus récentes, sont présentés en Annexe 4.

Les études menées en colonne proposent des conditions opératoires très diverses. La taille des colonnes, la température, l'humidité ainsi que la nature des déchets sont différents d'une étude à l'autre ce qui rend les comparaisons parfois difficiles, cependant l'effet bénéfique de la recirculation a largement été démontré grâce aux essais de laboratoire. Les principales conclusions sont les suivantes :

- la recirculation accélère la vitesse de production du biogaz en accélérant les premières phases de dégradation (hydrolyse, acidogénèse et acétogénèse). Il en résulte une charge organique élevée avec une possible accumulation en AGV qui a pour conséquence d'inhiber la phase de méthanogénèse. Il paraît donc indispensable de tamponner le lixiviat recirculé ou le milieu, avec de la boue par exemple, de manière à favoriser le développement des bactéries méthanogènes.
- l'apport de boues de station d'épuration des eaux usées lors de l'enfouissement des déchets constitue une source d'humidité, de nutriments et de micro-organismes qui favorise la mise en place de la dégradation des déchets stimulant la production de biogaz.

L'inconvénient de ces essais de laboratoire est qu'ils ne permettent pas de reproduire le milieu complexe et hétérogène qu'est un CSD et dans tous les cas, les résultats obtenus grâce aux études en colonnes demandent à être validés et confirmés par des essais sur site.

III-2-2 Essais sur site

Etant donné le contexte réglementaire actuel, la recirculation du lixiviat est principalement pratiquée aux Etats-Unis, au Royaume-Uni et en France. Ils permettent d'évaluer la faisabilité de la décharge-bioréacteur en identifiant les bénéfices apportés par ce mode de gestion. Ils servent également de référence pour les projets futurs en terme d'optimisation des conditions de réinjection du lixiviat, d'optimisation des structures de recirculation des lixiviats, de définition des paramètres de suivi et de contrôle des facteurs d'influence tels que l'humidité, l'oxygène ou encore la température. Plusieurs synthèses bibliographiques présentent les essais de recirculation sur site (Mac Creanor, 1998 ; Reinhart & Townsend, 1998 ; Yuen, 1999). Les principaux résultats concernant les effets du bioréacteur anaérobie sur site proviennent en grande partie des Etats-Unis avec les sites de Mountain View, Alachua County, Yolo County et Nanticoke, et dans une moindre mesure du Royaume-Uni, de l'Italie, de l'Australie ou encore de la France (La Vergne). Un suivi qualitatif et quantitatif du biogaz et du lixiviat, de la température, de l'humidité et du tassement est souvent effectué. Ce suivi permet de vérifier le bon fonctionnement du bioréacteur (Augenstein & Yazdani., 1995 ; Munoz *et al.*, 2003 ; Reinhart *et al.*, 2003).

La composition des lixiviats est souvent considérée comme un indicateur pertinent de la dégradation des déchets. Reinhart & Al-Yousfi (1996) ont comparé les caractéristiques de lixiviats obtenus sur des décharges classiques et sur 5 sites avec recirculation (

Tableau VIII).

Tableau VIII : Comparaison de la composition des lixiviats dans les décharges conventionnelles et celles pratiquant la recirculation (d'après Reinhart & Townsend, 1998)

Paramètre	Décharge conventionnelle	Avec recirculation
Fer (mg/L)	20 - 2 100	4 - 1 095
DBO₅ (mg O₂/L)	20 - 40 000	12 - 28 000
DCO (mg O₂/L)	500 - 60 000	20 - 34560
Ammoniaque (mg/L)	30 - 3 000	6 - 1 850
Chlorures (mg/L)	100 - 5 000	9 - 1 884
Zinc (mg/L)	6 - 370	0,1 - 66

Le suivi des concentrations des différents paramètres du lixiviat indique une diminution du relargage de polluants. La recirculation réduit de moitié la charge organique. Ce phénomène a également été observé sur les sites de Montech en France (Pouech *et al.*, 1999) ainsi que sur le site de Busta en Italie (Barina *et al.*, 2003). Sur un site en Grèce, la recirculation a permis d'atteindre la méthanogénèse en 6 ans, cependant Triantafillopoulos *et al.*, (2001) estiment que l'effet de la recirculation a pu être optimisé par la forte teneur en déchets organiques (45%).

Le suivi quasi-systématique du biogaz a mis en évidence une augmentation de la production de biogaz sur plusieurs sites (Pacey, 1997; Knox *et al.*, 1999 ; Barina *et al.*, 2003). Le taux de production de biogaz d'un bioréacteur peut aller jusqu'à 20 m³/tonne de déchets/an contre, en moyenne, 10 m³/tonne de déchets/an sur une décharge conventionnelle (Budka, 2000). Une augmentation de la cinétique de production de biogaz a également été constatée sur le site de Drambon (France) (Legueult *et al.*, 2006) et sur le site du Sydrom du Jura (France), mais l'absence de cellule témoin et les faibles taux de recirculation rendent difficile l'interprétation quant à l'influence véritable de la recirculation. Ce problème de comparaison

avec un casier témoin est souvent rencontré d'autant plus que certains casiers témoins semblent déjà dans des conditions optimales de température et d'humidité (Couturier, 2003) ce qui a vraisemblablement été le cas sur le site de Lyndhurst en Australie, où un faible contraste entre la cellule témoin et la cellule test a été observé avec notamment une bonne production de biogaz pour la cellule témoin qui peut s'expliquer par une accumulation d'eau au cours du remplissage (Yuen, 1999).

D'une manière générale les études sur site ont démontré que la recirculation avait pour effet :

- d'augmenter et d'accélérer la production de biogaz
- d'accélérer la biodégradation et de réduire la charge organique
- d'accélérer la vitesse des tassements (Pacey, 1997)

Ces études sur sites ont également permis de mettre en évidence les problèmes de gestion et de conception engendrés par le bioréacteur anaérobie qui n'avaient pas été envisagés lors des essais en colonne. Les principaux problèmes rencontrés sur site sont les suivants :

- des présences importantes de fuites de biogaz et d'infiltrations d'eau (Pacey, 1997 ; Mehta *et al.*, 2002)
- il est difficile d'isoler convenablement les zones témoins des zones recirculées (Miller & Townsend., 1995).
- l'humidité est répartie au sein du massif de déchet de façon très hétérogène (Scrudato & Pagano., 1999 ; Yuen, 1999). Morris *et al.*, (2003) évoquent en effet des problèmes de chemins préférentiels.
- Beaucoup de données sont souvent manquantes telles que la composition des déchets, l'historique de remplissage, ou encore le tonnage (Aran *et al.*, 1999).
- La composition des lixiviats est fortement influencée par les conditions météorologiques (Gachet, 2005).

Actuellement le concept du Bioréacteur s'avère encore difficile à mettre en œuvre et à gérer et de nombreux auteurs s'intéressent maintenant à l'optimisation de la technique (Chugh *et al.*, 1998 ; San & Onay, 2001 ; Sponza & Agdad., 2004 ; Sponza & Agdad, 2005 ; Sanphoti *et al.*, 2006). Quels sont les moyens à mettre en œuvre pour atteindre des conditions optimales de fonctionnement ?

III-2-2 Conditions opératoires optimales

• Volume à recirculer

Les quantités de lixiviat injectées varient en fonction des sites. Selon une étude effectuée sur différents sites recirculant les lixiviats aux Etats-Unis, les quantités recirculées varient entre 2 et 13 m³/ha/j avec un nombre plus important de sites autour de 4 à 8 m³/ha/j. Les quantités injectées représentent en moyenne 40 à 70% des lixiviats générés.

L'Institute of Waste Management (Royaume-Uni), se basant sur une approche essentiellement théorique, considère que la lixiviation des éléments conservatifs tels que les sels ou l'ammoniaque pourrait être le facteur limitant pour parvenir à une véritable stabilisation des déchets. C'est pour cette raison qu'il propose des taux de recirculation plus élevés que ceux pratiqués couramment : c'est le concept du « flushing bioreactor ». Cette approche vise à éliminer toute la fraction solubilisable des déchets. Beaven & Walker (1997) a déterminé expérimentalement que 5 à 7,5 m³ d'eau/t de déchets humides étaient nécessaires au lessivage de l'ensemble de la fraction relargable des déchets. Nguyen *et al.*, (2006), estiment quant à

eux, que le « flushing » réalisé sur une courte durée de 5 jours, est en partie bénéfique pour éliminer une partie de la matière organique contenue dans les déchets et pour préparer la phase de méthanogénèse.

Cependant, des travaux menés par Chugh *et al.*, (1998) ont montré que le volume de lixiviat recirculé ne devait pas excéder 30% du volume initial des déchets enfouis. En effet, Sponza & Agdag (2004) ont montré que des volumes trop importants entraînaient une augmentation de la quantité de carbone organique dissous dans le lixiviat, l'accumulation d'acides gras volatils et la diminution de la production de méthane. Ceci s'explique par le fait que de trop grands volumes de lixiviat recirculés réduisent la capacité tampon de la masse de déchets et éliminent l'activité des micro-organismes responsables de la méthanogénèse (Sponza & Agdag, 2004). D'après Gachet (2005), un taux de recirculation trop important pourrait créer un léger retard sur la production de biogaz. De plus la recirculation des lixiviats ne permettrait pas d'obtenir une meilleure biodégradation des déchets lorsque ces déchets présentent des conditions d'humidité optimales pour la dégradation ; en revanche la recirculation des lixiviats influencerait de manière importante sur la cinétique de production de biogaz (Gachet, 2005).

- Fréquence de recirculation

Mac Creanor, (1998) préconise une alternance des phases de recirculation avec des phases sans injection de lixiviat afin d'augmenter la dispersion latérale, d'éviter la saturation et donc les risques de fuite et de faciliter la libre circulation du biogaz accumulé. Il est de même recommandé de pratiquer de faibles taux de recirculation au début afin d'éviter une trop grosse production d'acides gras volatils qui pourraient inhiber la phase de méthanogénèse. Les taux d'injection peuvent ensuite être augmentés lorsque la méthanogénèse est installée.

- Type de lixiviat à recirculer

Yuen *et al.*, (1995) ont mis en évidence l'intérêt de recirculer un lixiviat en phase méthanogène sur le déchet. Ce lixiviat possède en effet un fort pouvoir tampon qui va faciliter le développement de la méthanogénèse. Novella *et al.*, (1997) ont également montré l'effet de la nature du lixiviat recirculé sur un déchet à différents stades de dégradation. Ainsi la recirculation d'un lixiviat dit stabilisé sur un déchet en phase acidogène stimule le développement des bactéries méthanogènes et accélère la dégradation des déchets.

L'utilisation de lixiviats prétraités est également très fréquente. He *et al.*, (2005) ont montré qu'en utilisant un lixiviat traité, une grande quantité de matière organique contenue dans les déchets pouvait être rapidement convertie en méthane et en dioxyde de carbone. Bouchez *et al.*, (2001), ont quant à eux mis en évidence l'effet positif de la recirculation d'un lixiviat traité par osmose inverse sur la dégradation des déchets. En revanche, à partir de 250 jours et jusqu'à 400 jours de dégradation, on note un effet inhibiteur de la recirculation qui peut s'expliquer par la forte acidité du concentrat et par la présence d'espèces métalliques, tel que le cuivre, qui vont réduire le développement des bactéries méthanogènes.

Le traitement du lixiviat avant sa recirculation est très souvent utilisé comme moyen de réduire l'accumulation de l'azote ammoniacal qui est le principal polluant non biodégradable en conditions anaérobies (Burton & Watson-Craik, 1997). Or son accumulation peut être la cause d'une inhibition de la dégradation des déchets ménagers et assimilés (Wens *et al.*, 2001). De nombreux auteurs ont ainsi étudié l'impact de la recirculation d'un lixiviat préalablement nitrifié (Knox & Gronow., 1995 ; Onay & Pohland., 1998 ; Jokela *et al.*, 2002 ; Price *et al.*, 2003 ; Vigneron *et al.*, 2004). En utilisant le massif de déchets comme réacteur

anoxie, cela permettrait de réduire les formes oxydées de l'azote en azote moléculaire et l'azote serait alors éliminé du système.

- Ajout de boues, solutions tampon et nutriments

Warith (2002) précise que la dégradation des déchets peut encore être accélérée par l'ajout de nutriments, de tampons ou de boues d'épuration. De nombreux auteurs ont étudié l'impact de l'ajout de boue dans les déchets sur la biodégradation dans des bioréacteurs anaérobies (Rintala & Jarvinen, 1996 ; Chan *et al.*, 2002 ; Sponza & Agdad., 2005). L'ajout de boues permet l'enrichissement de la masse de déchets en micro-organismes anaérobies mais aussi l'apport de nutriments (azote, phosphore) permettant d'accélérer la croissance de la population microbienne (San & Onay, 2001). L'augmentation des capacités tampon du lixiviat avant sa recirculation permet la mise en place de conditions environnementales favorables aux bactéries responsables de la méthanogénèse (San & Onay, 2001), favorisant ainsi leur développement. Sponza & Agdad, (2005) et Sanphoti *et al.*, (2006) ont également montré que l'ajout de NaHCO_3 , à une concentration comprise entre 3 et 6 g/L, empêche l'accumulation d'AGV ce qui favorise le développement des bactéries méthanogènes avec un pH autour de 7. San & Onay, (2001) estiment quant à eux que l'ajout de nutriments tels que le phosphore et l'azote, favorise le développement de la population microbienne.

D'autres paramètres, d'ordre plus technique, mais tout aussi important demandent aussi à être optimisés, comme par exemple le système d'injection des lixiviats dont le but est de permettre une bonne homogénéité de l'humidité au sein des déchets. L'utilisation de drains horizontaux, verticaux voire même d'une combinaison des deux reste encore très discutée.

III-2-4 Avantages et limites de la recirculation

Les nombreuses études menées à ce jour, en colonne ou sur site, ont permis de mettre en évidence les avantages et les limites du concept du bioréacteur anaérobie (Annexe 5). Les aspects risques, hygiène et sécurité sont pratiquement de même nature que sur un CSD moderne typique mais ils seront amplifiés durant la phase d'exploitation et réduits durant le suivi post-exploitation (Budka, 2000). En terme d'économie, les surcoûts liés à la construction du système sembleraient être amortis rapidement par les économies de transport et de traitement de lixiviat réalisées à court terme (Budka, 2000). Les coûts d'exploitation dépendent de plusieurs facteurs tels que les contraintes réglementaires imposées, les objectifs de stabilisation recherchés et/ou imposés et les caractéristiques du site. Les principaux surcoûts, par rapport à une installation traditionnelle, tiennent à la mise en place du système d'injection du lixiviat et aux coûts liés aux analyses et au suivi. En revanche, compte tenu de la stabilisation plus rapide des déchets, les coûts du suivi post-exploitation sont donc réduits.

Les effets bénéfiques de la recirculation du lixiviat sur l'accélération de la dégradation et/ou stabilisation des déchets ont été, à ce jour, mis en évidence malgré une conception et des conditions de fonctionnement difficiles à mettre en œuvre. De plus, la mise en évidence dans certains cas, de l'accumulation de composés polluants non biodégradables, peut amener à se poser plusieurs questions : Est-il acceptable de ré-injecter un lixiviat chargé en polluants dans un massif de déchets contenant lui-même une quantité importante de polluants ? N'y a-t-il pas finalement un paradoxe dans cette stratégie de gestion ? N'existe-t-il pas un mode de gestion aussi voire plus efficace en terme d'accélération de la dégradation des déchets, avec une mise en œuvre simple et permettant d'éviter l'accumulation de polluants?

Un autre mode de gestion possible est le prétraitement mécanique et biologique dont l'objectif est de pouvoir enfouir un déchet dit « stabilisé ».

IV-Accélération de la dégradation des déchets : le Prétraitement mécanique et biologique

Avec la technique du Bioréacteur, le prétraitement mécanique et biologique est une des options possible qui commence à être envisagée et étudiée en France.

IV-1 Principe et contexte

Le prétraitement mécanique et biologique s'inscrit parfaitement dans la logique de la gestion intégrée des déchets qui est de réduire les quantités de déchets enfouis (Novella, 2001). L'enfouissement de déchets bruts, compte tenu de leur importante humidité et de leur forte teneur en fraction organique, contribue à la formation de lixiviat et de biogaz. Ces effluents doivent être traités sur le long terme de manière à éviter tous risques pour l'environnement et pour la santé humaine. La composition des déchets ménagers varie considérablement en fonction des conditions socio-économiques, de la saison, du mode de gestion et de nombreux autres facteurs (Tchobanoglous *et al.*, 1993). Malgré cette importante hétérogénéité, la fraction organique reste majoritaire et cette fraction est un des plus importants vecteurs de pollution en raison du caractère évolutif de la matière organique. Les différentes étapes de la gestion des déchets ménagers et assimilés (collecte, tri, traitement et stockage) ont une influence sur la quantité et la qualité des déchets enfouis et donc sur l'impact environnemental. La Directive Européenne 1999/31/EC, du 26 avril 1999, fixe comme objectifs la réduction progressive de la quantité de matière organique entrant en CSD. Cette directive prévoit notamment que la quantité de déchets municipaux biodégradables mis en CSD soit réduite de 35% en 15 ans par rapport à la production de 1995. Le prétraitement mécanique et biologique constitue, avec le compostage, une voie possible pour réduire la fraction organique entrante dans les CSD. Le prétraitement mécano-biologique est une option technologique en fort développement notamment dans certains pays de la communauté européenne. Il s'est développé depuis une quinzaine d'années en Allemagne et en Autriche où il est obligatoire depuis 1999 (Heerenklage & Stegmann, 1995). La réglementation Allemande et Autrichienne est très stricte et impose à ces pays le type de procédés et de filières à utiliser dans le but de stabiliser biologiquement les déchets et aucune flexibilité n'est possible. D'autres pays comme la Suède vont progressivement dans ce sens tandis que la Norvège a purement et simplement interdit le stockage de déchets organiques. Compte tenu des faibles coûts engendrés et de sa grande flexibilité, le prétraitement mécanique et biologique gagne de l'importance. D'après Heerman (2002), il y a plus de 70 sites qui utilisent cette technique en Europe. En France, cette stratégie n'a que peu retenu l'attention malgré l'échéancier imposé par la Directive Européenne de 1999 mais l'intérêt pour cette technique grandit car elle constitue une véritable alternative aux traitements conventionnels. A l'heure actuelle, il y a 4 sites où le Prétraitement Mécanique et Biologique (PTMB) est utilisé et étudié : Mende, Carpentras, Lorient, Lille.

Les objectifs du PTMB des déchets avant leur stockage ultime sont différents d'un pays à l'autre et sont étroitement liés aux réglementations en vigueur. Ils visent, d'une part, la valorisation des fractions de déchets potentiellement recyclables tels que le verre, les plastiques et les métaux et, d'autre part, la stabilisation biologique de la matière organique biodégradable ou la réduction de la quantité de matière organique biodégradable. Ces opérations de prétraitement ont aussi pour objectif de réduire les quantités et volumes de

déchets à enfouir (Münnich *et al.*, 2006). La biostabilisation de la MO doit également dans certains cas permettre de réduire :

- les émissions de gaz à effet de serre, pendant et après la période d'exploitation (Bone *et al.*, 2003).
- les mauvaises odeurs lors du remplissage des alvéoles.
- la pollution des eaux de percolation et limiter le colmatage et la maintenance des systèmes drainants (Bone *et al.*, 2003 ; Robinson *et al.*, 2005)
- les phénomènes de tassements dans les casiers suite à la dégradation biologique des déchets.

Il existe un grand nombre de configurations possibles de PTMB (Müller *et al.*, 2003) et le choix du traitement appliqué est étroitement dépendant de ce que l'on souhaite faire des déchets en sortie du procédé. Plusieurs options sont possibles (Annexe 6):

- soit on souhaite produire un déchet biostabilisé en vue de l'enfouir sachant que la quantité de déchets enfouis représente entre 24 et 40% de la quantité de déchets entrants en usines de PTMB (Kuelhe-Weidemeier, 2005).

- soit on souhaite produire un déchet que l'on destine à être utilisé comme compost : l'utilisation des déchets sortants comme compost va dépendre de plusieurs facteurs : le temps de séjour et de contrôle du procédé de compostage, la durée de maturation et le degré de raffinage en sortie. Les processus de PTMB configurés pour produire du compost sont conçus pour réduire au minimum la teneur en verre et en métaux en sortie à l'aide de tamis, trommels ou de dispositifs qui facilitent la séparation des composants des déchets en se servant de leurs différences de densité. Cette option technique est utilisée en Allemagne. En revanche ce n'est pas le cas en France où l'on estime que les filières de stabilisation biologique sont différentes des filières de compostage.

- soit on souhaite produire du biogaz pour générer de la chaleur et de l'énergie et dans ce cas là on utilise une digestion anaérobie, cette dernière étant la seule technique capable de produire du biogaz.

- soit on souhaite produire des combustibles solides : dans une usine moderne de PTMB, environ 35 à 40% des déchets entrants sont utilisés comme « Refuse Derived Fuel » (Soyez & Plickert, 2003). Généralement les RDF subissent un traitement thermique par incinération avant d'être enfouis car leur capacité d'utilisation en tant que combustibles de substitution reste limitée (Soyez & Plickert, 2003). Ils sont notamment utilisés dans les cimenteries, les industries minières, les haut-fourneaux, ou encore dans les fonderies. Cependant les problèmes concernant la qualité de ces RDF sont souvent soulignés avec notamment la présence de chlorures issus du PVC (Pretz & Onasch, 2003).

IV-2 Prétraitement mécanique

Le prétraitement mécanique a lieu en amont du traitement biologique. Il a pour principal objectif de séparer les éléments qui ne sont pas susceptibles d'être dégradés biologiquement, en maximisant le pourcentage de composés biodégradables arrivant en entrée de l'étape de stabilisation biologique.

Plusieurs configurations sont possibles. Une première méthode consiste à séparer le déchet entrant en deux fractions, les fines et les fractions plus grossières. La fraction fine

caractérisée par une fraction organique importante est envoyée directement à l'étape de stabilisation biologique après passage par l'étape du traitement mécanique de manière à éliminer les matériaux recyclables alors que la fraction grossière est directement enfouie après l'étape du tri mécanique (Figure 2).

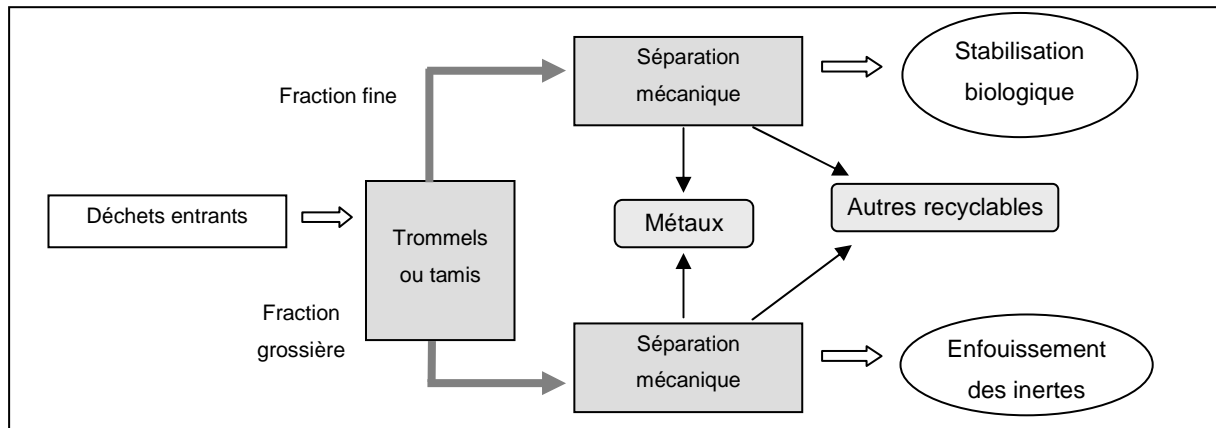


Figure 2 : Procédé de séparation des déchets entrants (Source : Juniper, 2005)

La deuxième méthode consiste à effectuer un tri mécanique permettant de séparer et trier les matières recyclables et les encombrants avant d'envoyer les déchets en phase de stabilisation biologique. La séparation en différentes fractions (fines et grossières) ne s'effectue qu'après. L'étape du tri mécanique permet de séparer, trier et éliminer :

- les éléments indésirables comme les encombrants, les batteries de voitures, etc... par une simple méthode visuelle.
- la fraction hautement calorifique, principalement grâce à l'utilisation de tamis. Cette fraction est ensuite utilisée comme « refuse derived fuel ». C'est notamment le cas en Allemagne et en Autriche où le prétraitement mécanique vise en grande partie à récupérer la fraction hautement calorifique qui est ensuite brûlée et dont l'énergie est récupérée.
- les matériaux recyclables comme par exemple les métaux, le plastique et le verre. Des séparateurs magnétiques (Fe-métal) et quelquefois des séparateurs à courant de Foucault peuvent être utilisés au cours de cette étape.

Selon les besoins locaux et les demandes légales, plusieurs éléments peuvent être utilisés au cours du traitement mécanique : trommel, tamis, aimant, séparateur à courant de Foucault, tri manuel, etc... Ce tri initial permet une réduction de volume de la quantité de déchets à enfouir car certaines fractions vont pouvoir être réutilisées, brûlées ou compostées. L'extraction de matériaux nuisibles est également effectuée dans le but de protéger les machines et d'éviter des phénomènes bloquants sur les processus biologiques qui se déroulent en aval. Les traitements mécaniques simples séparent juste les encombrants pour protéger les machines et effectuent un broyage du déchet. Cependant Münnich *et al.*, (2006) estiment que pour atteindre la stabilisation désirée, un traitement mécanique intense est nécessaire pour rendre la matière organique disponible pour la stabilisation biologique.

En effet le prétraitement mécanique a également pour but de préparer les déchets pour que la stabilisation biologique se déroule dans des conditions optimales (Soyez & Plickert, 2003). Les déchets sont alors broyés de manière à avoir une meilleure homogénéisation sachant que plus le déchet est broyé fin, plus le procédé de stabilisation est efficace (Sponza & Agdad, 2004). Le broyage, en rendant le déchet plus homogène, favorise les transferts de

chaleur et de masse (Juniper, 2005). Dans bon nombre d'usines, la totalité des déchets entrants est broyée ce qui peut engendrer une dispersion de la pollution métallique et donc contaminer la fraction de déchets destinée à la stabilisation biologique. Dans d'autres cas le broyage est effectué après séparation des éléments indésirables et recyclables. La teneur en humidité est également ajustée par addition d'eau ou de boues de manière à avoir une teneur en eau optimale entre 30 et 60% (Noble *et al.*, 1988 ; Gurijala & Sulfita, 1993 ; Gachet, 2005 ; DeWalle *et al.*, 1978 ; Rees, 1980 ; Yuen *et al.*, 1995) lors de la dégradation biologique (Münnich *et al.*, 2006).

Dans certains pays, comme l'Allemagne et l'Autriche, un deuxième traitement mécanique est nécessaire après la stabilisation biologique de manière à respecter les valeurs limites fixées par la stricte réglementation concernant le dépôt de déchets ayant subi un prétraitement mécanique et biologique (Ordonnance on Environmentally Compatible Storage of Waste from Human Settlements) (Kuelhe-Weidemeier, 2005). Cette réglementation fixe notamment des valeurs limites de carbone organique total dans les déchets enfouis (Annexe 6). Le traitement mécanique utilisé est souvent un simple tamisage < 60 mm voire moins.

IV-3 Stabilisation biologique

Différents procédés peuvent être utilisés lors de la stabilisation biologique : les procédés aérobies (compostage à ciel ouvert, compostage dans un hall, compostage en tunnel) ou des procédés anaérobies (Münnich *et al.*, 2006). Le choix du traitement appliqué est étroitement dépendant de ce que l'on souhaite faire des déchets en sortie du procédé.

IV-3-1 Stabilisation biologique anaérobie

La digestion anaérobie est principalement utilisée dans le but de récupérer de l'énergie. Elle permet en effet, une production de biogaz et donc une production d'énergie (Kuelhe-Weidemeier, 2005). Plusieurs cas de figures de PTMB utilisant la digestion anaérobie peuvent être rencontrés. Soit toute la digestion se déroule au sein d'un même réacteur, soit on utilise un réacteur pour les premières phases de dégradation et un second réacteur pour la phase méthanogène. Cette dernière option permettrait d'augmenter les performances globales de la digestion mais à des coûts plus élevés et avec un contrôle du procédé plus complexe (Juniper, 2005). De même, des procédés traitant des déchets avec une faible teneur en solide généralement <15% MS correspondant à la « digestion anaérobie humide » et des procédés traitants des déchets avec une forte teneur en solide comprise entre 15 et 40% MS correspondant à la « digestion anaérobie sèche » peuvent être utilisés. Cependant cette dernière présente plusieurs avantages qui sont : des coûts moins élevés compte tenu du nombre de prétraitements nécessaires et des phénomènes de flottation ou de sédimentation qui sont évités. Ces procédés peuvent avoir lieu en conditions mésophiles (35°C) ou thermophiles (55°C) sachant que des conditions thermophiles permettent une meilleure hygiénisation et donc une meilleure destruction des pathogènes (Juniper, 2005). En revanche, une grande quantité d'énergie est nécessaire pour maintenir la température durant tout le procédé.

D'après Kuelhe-Weidemeier, (2005), la digestion anaérobie peut être totale ou partielle. Dans le premier cas le procédé est appliqué à l'ensemble des déchets avec pour avantage l'utilisation de la totalité de la production potentielle de méthane. Dans le second cas, la digestion s'effectue uniquement sur les fines (<40 mm) alors que les déchets de taille supérieure non susceptibles d'être dégradés en anaérobie sont directement envoyés au

traitement aérobie. En effet bien que les procédés de traitement anaérobie permettent une réduction de la fraction organique comprise entre 50 et 55%, il s'avère que la digestion anaérobie seule est inadéquate (Münnich *et al.*, 2006) et ne permet pas d'atteindre des résultats satisfaisants. C'est pourquoi dans bon nombre d'usine de PTMB, le traitement anaérobie est combiné avec un traitement aérobie. Kahle *et al.*, (2005) et Schalk, (2005) ont en effet montré l'intérêt d'appliquer successivement les deux méthodes sur le taux de dégradation des substances organiques. Les valeurs limites imposées par la réglementation peuvent être atteintes avec une étape supplémentaire de traitement aérobie de post-décomposition d'une durée de 4 à 6 semaines. D'après Fricke *et al.*, (2005), les procédés anaérobies se déroulent en deux temps : une première phase de digestion anaérobie de 1 à 3 semaines et une deuxième phase aérobie de 3 à 6 semaines.

IV-3-2 Stabilisation biologique aérobie

La stabilisation biologique en conditions aérobies est la technique la plus répandue, c'est pourquoi nous insisterons plus particulièrement sur ce procédé dans la suite de ce rapport. C'est actuellement la seule technique qui permet de biostabiliser suffisamment les déchets entrants en vue de leur enfouissement en tenant compte des valeurs imposées par la réglementation en Allemagne, Italie et Autriche (Juniper, 2005). Selon les conditions économiques du pays, le niveau de technicité du procédé est plus ou moins élevé.

Les procédés de traitement biologique les plus simples consistent à mettre en place des andains passivement aérés sous un toit ou à mettre en place des andains statiques à ciel ouvert, recouvert d'un biofiltre qui permet de maintenir la température et l'humidité des déchets et d'éviter la présence d'oiseaux et de rats. La technique d'aération par dôme avec un système de ventilation passive peut également être utilisée. Elle est particulièrement adaptée pour les pays en développement (Vorster & Magongwa, 2005) et peut être directement appliquée à la surface du centre de stockage. Ces procédés de faible technicité demandent un temps de traitement plus long, entre 16 et 20 semaines, et un espace plus important (Kuelhe-Weidemeier, 2005). D'après Münnich *et al.*, (2006), la dégradation peut durer entre 4 et 9 mois avec ce type d'installation contre 4 à 6 semaines avec un niveau de technicité élevé. Le contrôle du procédé est difficile et/ou pas très précis, mais il est néanmoins possible d'obtenir une nette diminution de la quantité de déchets enfouis à l'aide de faibles investissements (Kuelhe-Weidemeier, 2005).

Compte tenu de l'évolution de la réglementation qui devient de plus en plus stricte dans certains pays comme l'Allemagne ou l'Autriche, des efforts sont effectués pour la mise en place d'usines ayant un haut niveau technique de manière à répondre aux exigences élevées vis-à-vis du contrôle des émissions de gaz des usines de prétraitement mécanique et biologique et vis-à-vis de la qualité et de l'homogénéité du produit sortant (Kuelhe-Weidemeier, 2005). Dans ces cas là, la stabilisation biologique s'effectue dans des andains activement aérés, fréquemment retournés, grands et plats situés dans des halls ou en utilisant le compostage en tunnel, ce dernier permettant un meilleur contrôle du procédé et une meilleure gestion des émissions de gaz. La stabilisation biologique se déroule en deux étapes : une étape de traitement intensif et une étape dite de finition. Le traitement intensif est caractérisé par une forte aération et dure entre 2 et 6 semaines selon la conception de l'usine de traitement. C'est durant cette phase que la majeure partie de la dégradation a lieu ainsi que le relargage de gaz. Compte tenu de la dégradation intensive et des émissions importantes, le traitement aérobie doit être réalisé de préférence dans des tunnels de compostage qui sont adaptés à cette étape à la fin de laquelle un AT_4 de 20 mg O_2/g peut être atteint. Fricke *et al.*,

(2005) estiment que 80% de la matière organique peut être dégradée en 4 à 6 semaines à l'aide d'un traitement intensif en aérobie avec une bonne aération, ainsi qu'un contrôle de la teneur en eau, de la température et de la teneur en oxygène. Au cours de l'étape de finition, le taux de dégradation est plus faible ce qui permet de réduire les intervalles de retournements et l'aération. Pour cette dernière étape un hall peut être un bon environnement.

La grande quantité d'énergie nécessaire au procédé aérobie est souvent perçue comme un désavantage compte tenu du fait que cette demande ne peut être assurée par l'énergie produite lors du traitement (Fricke *et al.*, 2005). Au contraire le traitement anaérobie s'auto-alimente grâce à la production de biogaz. En règle générale, les usines de traitement anaérobie produisent un surplus d'énergie électrique de 40-170 kWh/t de déchets entrants et un surplus de chaleur compris entre 180-380 kWh/t de déchets entrants. En revanche, les procédés anaérobies peuvent générer des quantités d'eaux usées supérieures à 170 l/t de déchets et ces importantes émissions sont souvent considérées comme un inconvénient majeur (Fricke *et al.*, 2005).

IV-3-3 Essais expérimentaux

IV-3-3-1 Essais en colonne

Compte tenu de la simplicité de mise en œuvre des traitements mécaniques et biologiques sur site, le nombre d'essais effectués en colonne est nettement moins important que dans le cas des études concernant les bioréacteurs. Ceci est d'autant plus vrai que le PTMB est largement appliqué dans plusieurs pays et qu'il est même parfois imposé par la réglementation. Seuls quelques essais colonnes sont retrouvés dans la littérature. Leikam & Stegmann, (1999) ont étudié le devenir de déchets organiques compostés et de déchets organiques non traités. La phase d'acétogénèse est évitée dans le cas des déchets traités et au bout de 250 jours de tests la DCO est inférieure à 1000 mg/l et la concentration en azote est inférieure à 200 mg/l contre une valeur de 1000 mg/l pour les déchets non prétraités. Cette tendance est confirmée par Kuruparan *et al.*, (2003) dont les résultats ont montré des concentrations de DCO et NTK respectivement 25 et 5 fois plus faibles que dans le cas de déchets non traités. Münnich *et al.*, (2006) ont également effectué un suivi de biogaz et de lixiviat pendant 1 an sur deux 2 réacteurs de 120 L avec des déchets frais non traités et des déchets prétraités en andains. Ils ont mis en évidence que la DCO du réacteur contenant les déchets prétraités représentait 2,5% de la DCO résultant des déchets frais non traités. De plus, une diminution de la DCO des déchets prétraités a été observée avec un abattement de la DCO d'environ 50% alors que la DCO des déchets frais est restée constante pendant un an. Bockreis & Steinberg (2005) ont également étudié l'impact du PTMB sur la formation du biogaz à l'aide de réacteurs de différentes tailles. Les mêmes profils de dégradation sont observés pour des déchets non traités et pour des déchets issus de PTMB mais les concentrations émises sont deux fois plus faibles dans le cas des déchets prétraités.

D'autres études visant à étudier l'impact du co-enfouissement de cendres d'incinération avec des déchets issus de PTMB ont également été réalisées en colonne (Boni *et al.*, 2003).

IV-3-3-2 Essais sur site

Compte tenu de sa simplicité de mise en œuvre, de sa flexibilité mais également de la réglementation en vigueur dans certains pays européens, le nombre d'essais sur site (réalisations industrielles) est très important. Les principaux résultats concernant les effets du

PTMB sur site proviennent en grande partie de l'Allemagne et dans une moindre mesure du Royaume-Uni, de l'Italie, de l'Australie, de pays en développement ou encore de la France. Les paramètres utilisés comme paramètres de suivi sont généralement les mêmes sur tous les sites. En effet, un procédé de compostage optimal correspond à une fermentation réalisée dans les conditions les plus propices au développement de la flore bactérienne. Pour vérifier ces conditions et pour que le procédé de stabilisation aérobie se déroule dans des conditions optimales, plusieurs paramètres doivent être suivis sur site :

- le pH qui est un indicateur du degré de décomposition biologique et biochimique. La première phase acidogène est difficilement observable comme l'indiquent les études de Canet & Pomares (1995) ou celles de Sanchez-Monedero *et al.* (2001).
- la température qui est un bon indicateur de l'intensité de dégradation (Barton, 1979). Son suivi renseigne sur la qualité du processus de dégradation : un épuisement en oxygène peut ainsi être décelé puis corrigé. De plus, ce suivi caractérise au début du processus la qualité du mélange. Les variations des montées en température sont fonction de l'aération et de la composition du substrat.
- la teneur en oxygène qui est utilisée par les micro-organismes comme récepteur terminal d'électrons lors de la respiration aérobie et de l'oxydation des substances organiques (Waas *et al.*, 1996). Ce taux est fonction de la granulométrie et de l'humidité du déchet. Au fur et à mesure de la dégradation du substrat, le besoin en oxygène diminue (Mustin, 1987 ; Haug, 1993). Les systèmes d'aération sont divers et variés : retournements mécaniques, aération pilotée ou forcée, avec ou sans recirculation (Bari & Koenig, 2001). L'apport d'oxygène réduit l'humidité initiale lorsqu'elle est trop forte, améliore l'homogénéité du substrat et diminue une éventuelle élévation de température.
- la teneur en humidité qui conditionne l'activité des micro-organismes. En fin de procédé, un produit sec ou presque facilite la finition mécanique du compost en évitant un colmatage des équipements.

L'identification de ces paramètres est nécessaire pour optimiser puis améliorer l'efficacité du procédé. De la caractérisation physico-chimique du substrat va découler le réajustement des conditions du procédé : ajout d'eau et fréquence des retournements.

Le premier site français appliquant le PTMB est le site de Rédoundel, situé à proximité de Mende et mis en place en juillet 2003. L'installation comporte une zone de contrôle des déchets entrants avec pont bascule, une plateforme de PTMB comprenant entre autres deux trommels de criblage et un Bioréacteur aérobie Rotatif Séquentiel (BRS), 12 casiers de stabilisation aérobie avec aération contrôlée, une plateforme de maturation en andains et un CSD composé de trois casiers de stockage des déchets. Les déchets réceptionnés sont tout d'abord séparés en trois fractions granulométriques par un premier trommel muni de couteaux et de grilles de mailles 70 et 450 mm. La fraction > 450 mm est évacuée vers le casier de stockage réservé aux « encombrants », la fraction < 70 mm est évacuée vers un casier de stabilisation aérobie où elle subit pendant 5 à 6 semaines une aération forcée et deux brassages, la fraction comprise entre 70 et 450 mm est introduite (avec ajout de lixiviat et de boues de STEP) dans le BRS où elle séjourne 2 à 3 jours. En sortie de BRS, un deuxième trommel, muni d'une grille de 50 mm, effectue une nouvelle séparation granulométrique en deux fractions. La fraction > 50 mm subit un déferrailage et une mise en balles pour ensuite être orientée vers un casier de stockage destiné aux déchets mis en balle et la fraction < 50 mm est évacuée vers un casier de stabilisation aérobie suivie d'une maturation en tas avec

ventilation. Les deux fractions fines sont ensuite disposées en andains où elles subissent une phase de maturation pendant 8 à 12 semaines puis elles sont orientées vers le casier de stockage réservé aux déchets stabilisés. Les premiers résultats ont montré que 54% des déchets entrants arrivent à l'étape de stabilisation biologique (de Araujo Morais *et al.*, 2005). L'étude du bilan massique a montré l'effet bénéfique du traitement biologique sur les deux fractions fines. En effet, le taux de biodégradation de la matière organique est de 57% pour la fraction < 70 mm et de 67% pour la fraction < 50 mm.

Les principaux résultats obtenus sur site sont les suivants:

- **une diminution du volume de déchets à enfouir** : Bezama *et al.*, (2006) ont montré une réduction de volume comprise entre 55 et 60% et une réduction de la masse de déchets de 50%. Cette diminution a également été notée par Norbu *et al.*, (2005).

- **la majeure partie de la dégradation a lieu durant le traitement intensif**. Fricke *et al.*, (2005) estiment que 80% de la matière organique peut être dégradée en 4 à 6 semaines à l'aide d'un traitement intensif en aérobie avec une bonne aération, et un contrôle de la teneur en eau, de la température et de la teneur en oxygène. La durée totale nécessaire du traitement est de 10 à 12 semaines pour atteindre les valeurs limites imposées par l'ordonnance stipulée par la réglementation allemande sachant que les 3-6 dernières semaines du traitement peuvent se dérouler dans des andains ouverts sans contrôle des émissions étant donné que la majeure partie de la dégradation a lieu durant les premières semaines de traitement. Norbu *et al.*, (2005) estiment quant à eux, que le maximum du prétraitement a lieu durant la phase thermophile quand la température de l'andain atteint 55°C et lorsque le taux de réduction des solides volatils est le plus grand. Le maximum de la dégradation de la masse de déchets s'effectue pendant les dix premiers jours en fonction des profils de température, d'humidité et d'autres paramètres. D'après Kuelhe-Weidemeier, (2005), la majeure partie de la dégradation a lieu durant les quatre premières semaines et contrairement à ce qui se passe dans un CSD classique, la dégradation est homogène et les zones mortes n'existent pas. Les composés restants sont des composés plus difficilement biodégradables qui demandent donc un temps de dégradation plus long.

- **une diminution de la charge organique** Selon Münnich *et al.*, (2006), la contamination organique peut être 100 fois moins importante que dans un lixiviat issu d'un déchet frais. Dias Pereira, (2005) a montré une réduction de 90% de la charge organique après 31 mois de traitement avec une DCO inférieure à 400 mg O₂/L, une DBO₅ inférieure à 70 mg O₂/L, un pH de 7 et une concentration en NH₃ inférieure à 50 mg/L. Vorster & Magongwa (2005) ont montré qu'un lixiviat issu de déchets ayant été prétraités peut atteindre en 18 mois des caractéristiques similaires à un lixiviat résultant de déchets ayant été enfouis il y a entre 12 et 15 ans dans un CSD classique. Cette tendance est confirmée par les travaux de Bone *et al.*, (2003) et de Robinson *et al.*, (2005) qui estiment qu'un PTMB efficace peut réduire considérablement la charge organique d'un lixiviat en évitant l'étape d'acétogénèse et en produisant rapidement des lixiviats ayant des caractéristiques similaires à des lixiviats résultant de CSD classiques en phase méthanogène. Cependant les quantités de DCO dure, c'est-à-dire peu ou pas biodégradables par des traitements aérobies et anaérobies, retrouvées dans ces lixiviats sont typiquement au moins aussi importante et bien souvent supérieure à celles retrouvées dans des lixiviats en phase méthanogène. La concentration en azote ammoniacal dans les lixiviats issus de procédés PTMB peut être de manière significative inférieure à celle retrouvée dans des lixiviats résultant de CSD classique. D'après Tränkler *et al.*, (2002), les pollutions carbonée et azotée peuvent être respectivement réduite de 77% et de

89% avec un simple traitement aérobie. Münnich *et al.*, (2006) ont également montré que les émissions de gaz pouvaient être réduites de 90% après l'enfouissement. Adani *et al.*, (2004) ont quant à eux mis en évidence une réduction des émissions de biogaz de 82%.

IV-3-4 Conditions opératoires optimales

L'ensemble des études réalisées jusqu'à maintenant a permis de déterminer les conditions à remplir pour effectuer un PTMB de façon optimale (*Tableau IX*).

Le pH, la température et l'humidité sont des paramètres interdépendants et difficilement dissociables. Les auteurs s'accordent pour donner des valeurs optimales de ces paramètres. Liang *et al.*, (2003) étudient plus spécifiquement les effets de deux paramètres, l'humidité et la température de dégradation des biodéchets. L'humidité semble être le paramètre ayant la plus grande influence. Cela suggère un contrôle du procédé par l'humidité et non comme habituellement par la température. D'autres études insistent sur les valeurs de pH et de température au cours du procédé ou sur le compost lui-même (Smars *et al.*, 2002 ; Sundberg *et al.*, 2004). Ces paramètres sont optimaux lorsqu'ils permettent une hygiénisation du produit, une vitesse de dégradation rapide et une humidification suffisamment active. Ils sont fonction de la nature du substrat et des conditions particulières de mise en œuvre du procédé.

Concernant le degré de prétraitement, Boni *et al.*, (2003) précisent que le degré de compostage obtenu ainsi que l'efficacité des procédés de compostage ne peuvent pas être déterminés simplement en fonction de la durée de la phase intensive et secondaire. D'après Boni *et al.*, (2006), le co-enfouissement de déchets partiellement prétraités et de cendres d'incinération est aussi efficace que l'enfouissement de déchets totalement prétraités.

Tableau IX : Conditions optimales de fonctionnement d'un PTMB

Paramètres	Conditions optimales et influence	Références
Hauteur de l'andain	- ≤ 2,5m pour ne pas limiter l'infiltration d'eau et pour limiter les zones anaérobies	Münnich <i>et al.</i> , (2006)
pH	- vers 7 en fonction de la nature du substrat	Damien, (2004)
Température	- optimale entre 45 et 55°C -inhibition si < 20°C ou > 82°C	Venglovsky <i>et al.</i> , (2005) Mähl, (2005) Liang <i>et al.</i> , (2003)
Humidité	-inhibition de la décomposition de la MO si humidité < 20% -inhibition si humidité >70% car l'eau remplit les espaces lacunaires et empêche les échanges d'oxygène -optimale entre 40 et 60% -optimale entre 45 et 65%	Haug, (1993) Haug, (1993) Tiquia & Tam., (1998) ; Haug, (1993); Mustin, (1987) Mähl, (2005)
Teneur en oxygène	-concentration minimale de 18% en O ₂ est nécessaire pour limiter les zones anaérobies -fonctionnement optimal avec une quantité de 0,8 à 2 g O ₂ /kg de déchets organiques secs/heure	Soyez & Plickert (2002) Mähl, (2005)

Paramètres	Conditions optimales et influence	Références
Rapport C/N	-optimal entre 25 et 45 pour les OM -optimal entre 20 et 25 pour les déchets urbains -ne doit pas dépasser 35 pour les déchets urbains car sinon les micro-organismes passent par plus de cycles d'oxydation pour atteindre la valeur optimale	Sadaka <i>et al.</i> , (2003) ; Eggen & Verthe, (2001) Tchobanoglous <i>et al.</i> , (1993)
Ajout de cendres	-réduction importante de la DCO et de la quantité totale d'azote -possible remobilisation des métaux en conditions aérobies	Gau & Chow, (1998) ; Catalani & Cossu, (1999) ; Boni <i>et al.</i> , (2001) ; Cossu <i>et al.</i> , (2003)

Il reste très difficile de définir avec précision les valeurs optimales pour chaque paramètre. En effet, ceux-ci dépendent de la composition intrinsèque du substrat, variant en fonction des conditions socio-économiques et du mode de vie de chaque pays. Ces paramètres s'équilibrent au cours du procédé : le dépassement de la valeur de l'un sera compensé par la valeur de l'autre. Certains paramètres comme la température, ou l'humidité sont également fonction de la technologie du procédé. En pratique, il est nécessaire de trouver un compromis entre la théorie et les contraintes de terrain.

IV-3-5 Avantages et limites du prétraitement mécanique et biologique

Les nombreuses études menées à ce jour, principalement sur site, ont permis de mettre en évidence les avantages et les limites du concept du PTMB (Annexe 7).

Toutes les études menées jusqu'à présent ont mis en évidence des avantages comme la réduction du volume de déchets enfouis et la réduction de la charge organique ainsi que la concentration en azote ammoniacal contenue dans les lixiviats (Bone *et al.*, 2003). En revanche c'est une technique qui est coûteuse en comparaison avec l'incinération ou encore l'enfouissement. Les coûts sont variables selon les moyens techniques utilisés. Sur le site de Mende, ces coûts sont en moyenne de 80 € HT/tonne (Tauvel, 2006).

Les CSD recevant ces déchets prétraités continueront à présenter des risques pour l'environnement et devront nécessiter un suivi post-exploitation, comme dans le cas des CSD ayant reçu des déchets non traités, et même si ce temps de suivi peut être réduit, il reste encore à en déterminer la durée (Robinson, 2005). En effet, bien que la biodégradabilité des déchets résultant des procédés MBT soit fortement réduite, les résidus ne peuvent pas pour autant être considérés comme étant inertes (Strategy Unit, 2002). Des recherches supplémentaires sont donc nécessaires pour déterminer et évaluer la qualité des émissions, à long terme, des lixiviats de déchets prétraités. En effet, des études ont montré que même si la charge organique de lixiviats issus de déchets prétraités pouvait être fortement réduite, il s'avère que la part de DCO dure est souvent identique voire même supérieure à celle de lixiviats issus de déchets non prétraités et en phase de méthanogénèse (Robinson *et al.*, 2005). Il est donc important d'identifier plus précisément cette MO.

V- Etude de la stabilisation des déchets ménagers et assimilés: utilisation de la MO comme indicateur

A la fin du suivi post-exploitation de 30 ans, la qualité finale du déchet enfoui est un paramètre essentiel à estimer pour s'assurer que son potentiel polluant est bien négligeable. De nombreux auteurs ont tenté de mieux caractériser un déchet dit « stabilisé » à l'aide de caractéristiques intrinsèques à ce dernier (Kelly, 2002 ; François *et al.*, 2006) mais aujourd'hui la définition même de l'état stabilisé et l'estimation qualitative d'un déchet sont deux critères qui demandent encore à être mieux définis (Hjelmar & Hansen, 2002). La principale question est actuellement de savoir quand et sous quelles conditions le suivi post-exploitation peut-il être arrêté ? Des études sont aujourd'hui menées dans l'optique de cibler les paramètres pertinents qui permettraient de définir cet état stabilisé du déchet.

V-1 Définition du terme « stabilisation »

D'après Delineau & Budka (2000), une décharge est considérée stable physiquement, chimiquement et biologiquement dès lors qu'elle ne perturbe plus le milieu environnant, c'est-à-dire lorsque la probabilité que le contenu du site provoque une pollution de l'environnement ou touche la santé publique soit négligeable. Mais concrètement sur quels critères doit-on se baser pour le vérifier ? D'autres auteurs comme Knox, (2000), Warith, (2002) ou encore la Directive européenne 1999/31/CE ont également tenté de définir cette notion de stabilité comme suit :

- le site n'est plus susceptible d'entraîner un danger pour l'environnement,
- les effluents liquides et gazeux ne nécessitent pas de traitement avant leur rejet dans l'environnement,
- la stabilisation physique, chimique et biologique des déchets est à un degré tel que les systèmes de contrôle après exploitation, de gestion des lixiviats et d'élimination du biogaz ne sont plus nécessaires,
- les effluents de la décharge ont une composition et un taux de production stables qui ne sont pas susceptibles d'augmenter en cas de défaillance des structures de confinement.

Cette dernière définition suscite des questions importantes à savoir quels sont les paramètres à prendre en compte dans la composition des effluents ? Ces paramètres sont-ils vraiment représentatifs d'un état stabilisé ? N'est-il pas possible que le système soit toujours en évolution bien que ces paramètres semblent stables dans le temps ? Toutes ces questions sont encore en suspens et ce d'autant plus que la plupart du temps l'état dit de « stabilisation » du massif de déchets est atteint bien après la fin du suivi post-exploitation de 30 ans (Kelly, 2002). Certains auteurs ont malgré tout tenté de définir la stabilisation des déchets de manière plus ou moins utopique comme étant un état où les systèmes d'étanchéité de la décharge (couverture, géomembrane) sont infaillibles dans le temps.

Cette étape de stabilisation survient après la méthanogénèse et elle est également appelée phase de maturation. Elle est caractérisée par la diminution progressive du méthane jusqu'à disparition et par une activité bactérienne limitée. Cette phase dite « humique » selon Bozkurt *et al.* (2000), peut durer plusieurs milliers d'années (Shearer, 2001). C'est pour cette raison que les données caractérisant cette phase sont peu nombreuses en raison de l'absence de suivi d'un site au-delà de la phase de méthanogénèse (Kjeldsen *et al.*, 2002). De nombreux auteurs comme Stegmann & Ritzkowski., (2006) et François *et al.*, (2006) ont tout de même déterminé des valeurs limites à partir desquelles on peut considérer qu'un massif de déchets

est stable (Annexe 8). Le suivi de la qualité et de la production des effluents (lixiviat et biogaz) ainsi que l'estimation du tassement du site sont les grands domaines explorés pour évaluer la stabilisation d'un système. A l'heure actuelle, les analyses imposées par la réglementation lors du suivi post-exploitation ne sont que des analyses très globales réalisées sur le lixiviat. Or ces analyses ne sont pas des indicateurs suffisants pour évaluer l'état de stabilisation des déchets et il est nécessaire de déterminer des indicateurs plus pertinents.

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 & 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 nommés substances humiques. Compte tenu de l'évolution de cette matière organique au cours du temps, de nombreux auteurs ont mis en évidence l'intérêt d'étudier cette matrice comme un indicateur de dégradation et/ou de stabilisation (Labanowsky *et al.*, 2003 ; François *et al.*, 2006).

V-2 Utilisation de la matière organique du lixiviat comme indicateur de stabilisation

La Matière Organique (MO) est une composante ubiquiste des milieux terrestres (sols, sédiments (Mac Carty, 2001), aquatiques (eaux de surface (Violleau, 1999) et eaux souterraines (Artinger *et al.*, 2000) et anthropiques (stations d'épuration (Imai *et al.*, 2002), décharges (Kang *et al.*, 2002), mais dont l'origine et la composition restent propres à chaque environnement. La richesse de cette répartition souligne les multiples possibilités de cette matrice organique à réagir ainsi que les nombreux mécanismes la régissant. Cependant, toute matière organique est basée sur une architecture de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, de soufre et de phosphore issus essentiellement de résidus végétaux et animaux et de l'activité métabolique des micro-organismes. Les mêmes processus majeurs contrôlent son évolution suivant des réactions aéro/anaérobies biologiques, physiques ou chimiques qui induisent des transformations, des dégradations ou des agglomérations.

V-2-1 Processus d'humification

L'étude du devenir à long terme de la matière organique spécifique aux décharges permet d'évaluer les risques potentiels de remobilisation de polluants piégés au sein des déchets mais aussi d'évaluer l'état de stabilité dans lequel le système se trouve. Par conséquent, il est nécessaire de comprendre les mécanismes de l'humification en décharge et leurs conséquences sur la réactivité de la matière organique. Ce processus permet à la matière organique faiblement biodégradable de subir une lente métabolisation la conduisant à la formation de molécules complexes de type Substances Humiques.

V-2-1-1 La formation des Substances Humiques

Dans l'environnement, les substances humiques sont constituées par des réactions secondaires de synthèse (condensation) lors de processus de dégradation et de transformation des matières organiques sous l'action microbienne (Senesi & Loffredo, 1999). Elles peuvent se scinder en humines, Acides Fulviques (AF) et Acides Humiques (AH) (Thurman, 1985). A ce stade, 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 et la phase

humique peut durer plus d'un siècle. La compréhension de ces mécanismes a été beaucoup étudiée dans les milieux terrestres et 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. Dans les sols, la formation des substances humiques repose sur plusieurs voies décrites par Stevenson (1982). Les principales sont les suivantes:

- ♦ Les substances humiques sont obtenues après transformation de la lignine. Selon cette théorie, les substances humiques sont des fragments de lignine partiellement utilisés par les micro-organismes et quelques peu modifiés (Waksman, 1936). La lignine modifiée est alors sujette à d'autres changements conduisant à la formation des acides humiques puis des acides fulviques. Selon la théorie de Waksman, la lignine modifiée s'associe entre autre avec des composants azotés de type protéique (Stevenson, 1994).
- ♦ Les substances humiques sont des dérivés des quinones qui s'associent avec des polyphénols, des peptides et des acides aminés. Cette théorie a également été évoquée par Fabre, (1990) et Koivula & Hanninen, (2001).
- ♦ Les substances humiques proviennent de la condensation des sucres et des acides aminés (Cheshire *et al.*, 1992).

D'autres théories sont également envisagées. L'environnement naturel étant fréquemment soumis à la pollution de contaminants organiques, l'idée d'une intervention de ces composés dans la genèse des substances humiques a émergé avec la théorie de la part anthropogénique (Weber & Huang, 2003). Une autre théorie suggère que les substances humiques de sol, au lieu d'être des structures macropolymériques, relèvent d'une nature supramoléculaire dans laquelle, à pH neutre, de petites molécules hétérogènes (<1000Da) s'assemblent par des interactions faibles (forces de Van der Waals, liaisons π - π , liaisons CH- π) en larges conformations de haut poids moléculaire apparent. Ces superstructures pouvant facilement se désintégrer en plus petites associations sous l'action d'acides organiques (Piccolo *et al.*, 1996 ; Conte & Piccolo, 1999 ; Piccolo, 2002). Enfin, il existe également la théorie des substances humiques végétales qui suggère que l'humification résulte de la modification et de la préservation des tissus végétaux (Hatcher & Spiker, 1988 ; Kögel-Knaber *et al.*, 1992) notamment de biopolymères tels que la lignine, la cutine et la subérine (Zech *et al.*, 1992 ; Lichtfouse *et al.*, 1998). Cependant contrairement à l'approche de Waksman (1936), la plante serait la première étape du processus d'humification. Tegelaar *et al.*, (1989) indiquent en effet que des polyesters naturels (cutines et subérines) peu décomposés et d'autres molécules aliphatiques non hydrolysables et insolubles servent de précurseurs aux acides humiques de sols.

Suivant la nature du milieu, l'une des principales origines des substances humiques va être prédominante (Koivula & Hanninen, 2001) et quelque soit la théorie impliquée, la formation des Substances Humiques résulte de processus d'humification. Cependant, leur ordre de formation n'est pas toujours clairement défini. En effet, les substances humiques ne constituent pas des composés bien spécifiques, mais correspondent à l'ensemble des composés d'un milieu possédant certaines propriétés chimiques identiques. Par conséquent, il est très difficile de distinguer les véritables SH, résultant des processus d'humification, des composés ayant les mêmes propriétés qu'elles. Ainsi, Hedges (1988) rapporte que des composés répondant aux définitions des AH et AF sont formés à deux stades différents du turnover de la matière organique naturelle: en phase de dégradation et en phase d'humification. En effet, la dégradation des biopolymères organiques peut conduire à la

formation de composés de type AH qui en se décomposant donnent des composés de type AF qui se décomposent à leur tour en plus petites molécules organiques. Cette dernière fraction organique, définie fréquemment comme de la MO labile (Stevenson, 1982), est alors directement minéralisée ou bien impliquée dans les processus d'humification. Dès lors des réactions de condensations biotiques ou abiotiques interviennent sur ces petites molécules pour donner en premier lieu des AF puis des AH et finalement de la matière organique kérogène. Par conséquent la dégradation tout comme l'humification conduisent à la formation de molécules répondant aux critères de définition des AH et des AF, mais les composés formés sont théoriquement différents. De plus, Weber & Huang (2003) introduisent également l'idée que la dégradation des composés anthropogènes, tout comme les composés naturels, peut également engendrer des composés apparaissant comme des SH. Aussi, il est probable d'observer simultanément des SH de décomposition et des SH d'humification mais difficile de les distinguer. De même Castaldi *et al.*, (2005) ont pu mettre en évidence des variations qualitatives des acides humiques pendant le procédé de compostage avec une augmentation de l'aromaticité et une augmentation des ions carboxyliques en comparaison avec les polysaccharides. Les spectres de RMN, ont quant à eux montré une dégradation des pseudosubstances humiques, une réduction du C aliphatique et une augmentation du carbone aromatique, carboxylique et carbonyle ce qui laisse supposer une partielle formation d'un matériel humique.

En conclusion, les phénomènes conduisant à la formation des substances humiques dans les milieux naturels sont difficiles à déterminer. Aussi, la transposition de ces théories aux décharges et à leurs lixiviats s'avère délicate.

V-2-1-2 La formation des Substances Humiques du lixiviat

A notre connaissance, la transposition aux lixiviats et à la décharge des théories de l'humification des sols n'est pas documentée. En revanche, on peut penser que la théorie classique de Waksman (1936), considérée comme désuète dans les sols, trouve un certain intérêt dans l'anaérobiose et l'humidité d'une décharge. Sous ces conditions, la lignine est encore plus difficilement biodégradable et peut ainsi se retrouver en partie préservée (Blanchette, 1995). Des fragments ligneux légèrement modifiés pourraient alors exister et conduire à des substances de type humique* (SH*). Parallèlement, la présence de cellulose et d'hémicellulose soumises à l'intense activité bactérienne d'un massif de déchets pourrait conduire à la synthèse de polyphénols bactériens précurseurs de SH*. En revanche, la biodégradation de ces composés au cours du temps (Barlaz *et al.*, 1990) limiterait cette voie d'humification. Dans le cas de manque de substrat, les micro-organismes pourraient aussi réutiliser des SH précédemment synthétisées (Coates *et al.*, 2002) pour en produire d'autres. En revanche, la faible décomposition de la lignine en anaérobiose modérerait la théorie des polyphénols ligneux qui nécessite la rupture du polyéther en ses unités fondamentales. De même la théorie des sucres-aminés nécessite des variations de température et d'humidité que le confinement de la décharge ne favorise pas. De plus les principales théories émises par Stevenson (1982) s'appliquent essentiellement à des environnements naturels exempts de pollution ou faiblement pollués. Or dans le cas des décharges, il est nécessaire d'intégrer l'aspect anthropogénique de la matière organique dans la genèse des substances de type humique (SH*). Les xénobiotiques organiques pourraient ainsi s'incorporer ou s'associer aux SH*. En outre, la dégradation de composés anthropogènes par la biomasse pourrait également conduire à la synthèse de polyphénols « anthropogéniques » donnant alors, selon les réactions classiques, des SH*. Le concept de la théorie de Piccolo *et al.*, (1996) est également envisageable dans une décharge car l'hydrolyse anaérobiose de la matière organique conduit à la formation de très nombreuses petites molécules qui pourraient peut être représenter les bases

de supramolécules à l'origine des SH*. La théorie des substances humiques végétales transposée à la décharge supposerait que les substances humiques soient en partie apportées par les déchets végétaux et libérées progressivement lors de la dégradation de ces derniers. Les noyaux humiques à base de complexe lignocellulosique (Sjöström, 1993) et lignohémicellulosique (Newman, 1992) resteraient préservés par le caractère réfractaire de la lignine. Mais, bien que cette théorie explique la présence de substances de type humique dès la mise en place des premiers déchets, l'apport limité des végétaux et le lessivage dans le lixiviat devraient conduire à l'épuisement de ces composés et non pas à leur enrichissement. Cependant il reste possible que cette théorie participe essentiellement dans les premiers stades de la dégradation.

Labanowski, (2004) a effectué une analyse structurale de la MO contenue dans un lixiviat considéré comme stabilisé. Les résultats montrent que la matière organique du lixiviat pourrait être présentée comme le mélange d'éléments de trois contributions distinctes : une contribution allochtone soulignant l'origine des structures végétales fortement dégradées avec essentiellement la présence de dérivés ligneux, une contribution anthropique avec la présence de plusieurs composés assimilables à des matières plastiques fortement dégradées ou à des xénobiotiques, et une contribution autochtone avec la présence d'éléments liés au cycle de vie des micro-organismes de la décharge et non plus au résultat de leur activité (dégradation).

En conclusion, dans les décharges comme dans les milieux naturels, il semble évident que le processus d'humification n'est pas soumis à une seule théorie mais que plusieurs d'entre elles interviennent probablement dès lors que les conditions du milieu le leur permettent.

V-2-2 Identification des substances humiques

Les substances humiques sont issues de la polymérisation des composés liés au processus de dégradation biologique et d'oxydation chimique de déchets végétaux et animaux (Thurman, 1985). Ce sont des macromolécules hydrophobes de structures complexes et hétérogènes, particulièrement aromatiques, de masses moléculaires variables (Sigg, 1994). 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 basée sur leur différence de solubilité, de polarité en milieu acide ou basique (MacCarthy *et al.*, 1979). Le terme substances humiques englobe:

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

De nombreux auteurs (Artiola-Fortuny & Fuller, 1982 ; Weis *et al.*, 1989 ; Aiken & 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 ; Labanowski, 2004) ont caractérisé les acides humiques et fulviques extraits de milieux divers (eaux naturelles, eaux souterraines, sols, lixiviats de décharge, tourbe, compost) à l'aide de différentes techniques afin de les comparer entre elles. Il semblerait que les macromolécules présentes dans le lixiviat aient des caractéristiques légèrement différentes liées à leur genèse très particulière et notamment aux conditions anaérobies ainsi qu'à la diversité de la matière organique anthropogène précurseur (Lagier, 2000). Il semble que les substances humiques du lixiviat contiennent plus de carbone aliphatiques, d'hydrogène, d'azote et de soufre que les substances humiques du milieu naturel, qu'elles soient moins aromatiques et que leur teneur

en oxygène soit plus faible (Lagier, 2000). Elles contiennent également moins de fonctions oxygénées complexantes de type carboxyle et phénol (Christensen *et al.*, 1998 ; Nanny & Ratasuk, 2002). Aulin *et al.*, (1997) indiquent également que les molécules humiques des décharges ont un caractère hydrophobe plus prononcé et des masses molaires élevées. Compte tenu des différences observées avec les substances des milieux naturels on préférera parler de substances de type humique issues des décharges mais également de composés de type humines*, d'acides de type fulvique* (AF*) et d'acides de type humique* (AH*).

La caractérisation des macromolécules de types humiques contenues dans le lixiviat a été réalisée au cours de nombreuses études par l'intermédiaire de plusieurs techniques qui sont présentées en Annexe 9 (Christensen *et al.*, 1998 ; Lagier *et al.*, 2000 ; Labanowski, 2004). La fraction de type acide humique est constituée de composés de haut poids moléculaire, aromatiques et d'origine cellulosique alors que la fraction de type acide fulvique comprend des composés de poids moléculaires moyens et est relativement riche en composés carboxyliques et hydrophobes (Thurman et Malcolm, 1981). 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. Les substances de type non humique et les composés simples prédominent dans les lixiviats acidogènes (Blakey *et al.*, 1992) où ils représentent plus de 90% du COD, sous la forme d'acides gras volatils, d'amines volatiles et d'alcools (Harmsen, 1983). Un lixiviat en phase acidogénèse présente une majorité de petites molécules inférieures à 500 Da-1000 Da (Harmsen 1983 ; Calace *et al.*, 2001). Blakey *et al.*, (1992) rapportent que les acides de type Fulvique sont majoritaires dans les lixiviats méthanogènes où leur faible dégradation conduit à leur accumulation. La proportion des Acides de type Humique tend à augmenter avec l'âge de la décharge et peut représenter jusqu'à plus de 30 à 40% du COD (Artiola-Fortuny & Fuller, 1982). Lagier (2000) présente un lixiviat en début de stabilisation dont 25% du COD est sous la forme d'AH*. Selon Blakey *et al.*, (1992), les jeunes lixiviats sont aussi constitués d'AH* mais en faible quantité, de 0,5% à 5% du COT. Castagnoli *et al.*, (1990) de même que Christensen *et al.*, (1998) indiquent, par comparaison de plusieurs lixiviats de sites et d'âges différents, que les teneurs en AH* et AF* varient respectivement de 4 à 44% et de 7 à 72% du COD.

L'aromaticité et le poids moléculaire sont deux autres paramètres qui augmentent avec l'âge du lixiviat. Artiola-Fortuny & Fuller (1982) estiment que les macromolécules organiques représentent plus de 60% du carbone organique dans un lixiviat en phase méthanogène. Lagier (2000) et Labanowski (2004) 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.

Malgré l'hétérogénéité des sites et des conditions, les processus d'humification semblent suivre une évolution similaire conduisant à la formation d'AF* puis d'AH* comme dans le milieu naturel. Aussi, la proportion en composés humiques et non humiques est vraisemblablement un indicateur de l'état d'humification. La distribution des AF* et AH* est supposée changer à chaque phase de la vie de la décharge tout en restant directement corrélée à l'âge des déchets (Castagnoli *et al.*, 1990). Selon Artiola-Fortuny & Fuller (1982) de même que Castagnoli *et al.*, (1990), le rapport AH* sur AF* passe d'inférieur à 1 à plus grand que 1 au fur et à mesure que le lixiviat vieillit et perd en concentration. En revanche pour Chian *et al.*, (1976), l'évolution inverse s'observe. Selon Artiola-Fortuny & Fuller (1982), les fortes diminutions de la concentration en COD observées sur certains lixiviats s'accompagnent d'une sorte de « dilution » de la teneur en AH*.

V-2-3 Méthode de fractionnement de la MO

La matière organique se définissant comme un ensemble complexe et hétérogène, il n'existe pas de méthode analytique unique pour la définir. L'approche la plus commune et la plus simple pour l'étudier consiste en la scinder en plusieurs fractions afin d'essayer de comprendre sa genèse et les processus mis en jeu, puis de comparer des échantillons entre eux pour relier les fractions aux propriétés chimiques et aux rôles environnementaux de la matrice organique globale. Ces procédures de fractionnement reposent sur des propriétés de solubilité (Schnitzer & Khan, 1972), sur des techniques de sorption en colonne de résines ioniques (Leenheer, 1981) et/ou non ioniques (Thurman & Malcolm, 1981), sur des techniques de séparation de tailles (Newcombe *et al.*, 1997) ou sur des techniques mixtes couplant sorption et taille (Newcombe *et al.*, 1997). Les résines non ioniques de type amberlite XAD sont les plus utilisées car elles permettent à la fois de séparer, d'extraire et de concentrer des fractions de la MO.

V-2-3-1 Fractionnement sur résines XAD

Le fractionnement de la matière organique sur résines, qui a été développé au départ pour fractionner la MO sur des eaux naturelles, a fait l'objet de nombreux travaux (Martin-Mousset *et al.*, 1997 ; Marhaba *et al.*, 2003). En revanche, elle a déjà été employée avec succès et à plusieurs reprises sur des milieux anthropiques (Weis *et al.*, 1989 ; Mejri *et al.*, 1995 ; Lagier, 2000 ; Kang *et al.*, 2002 ; Nanny & Ratasuk, 2002 ; Labanowski *et al.*, 2003 ; Rodriguez *et al.*, 2004) et sur des milieux naturels contaminés par des composés anthropogènes (Leenheer *et al.*, 2001).

L'adsorption des molécules repose sur un équilibre soluté/résine, contrôlé par les propriétés physico-chimiques de la surface. Les résines étant dépourvues de sites fonctionnels, le phénomène est essentiellement de type physique faisant intervenir des forces de Van der Waals entre la surface du solide et les molécules proches de cette surface. L'extraction de la matière organique sur résines non ioniques, DAX et XAD, permet la distinction de différentes classes de composés (Croué *et al.*, 1993 ; Martin-Mousset *et al.*, 1997 ; Croué *et al.*, 2003) retenus ou non en fonction de leur caractère hydrophobe. Différents protocoles de fractionnement sont rencontrés dans la littérature :

- ♦ Le fractionnement de Thurman & Malcolm (1981) qui permet d'obtenir les fractions AH, AF et composés hydrophiles en utilisant généralement la résine XAD-8 (ou DAX-8).
- ♦ Le fractionnement de Malcolm & Mac Carty (1992) et Croué *et al.*, (1993) qui permet d'obtenir les fractions AH, composés hydrophobes (HPO), composés transphiliques (TPH) et composés hydrophiles (HPI) en utilisant deux résines montées en série et qui sont généralement la DAX-8 et la XAD-4. Les substances hydrophobes adsorbées sur résines DAX-8 à pH acide sont représentées pour l'essentiel par les substances humiques de type fulvique. Les substances transphiliques (ou hydrophiles acides) sont retenues sur la résine XAD-4. Elle comprend des molécules ayant une polarité intermédiaire entre les molécules hydrophobes et les molécules hydrophiles. Les substances hydrophiles ne sont adsorbées sur aucune des résines.
- ♦ Labanowski *et al.*, (2003) utilisent un protocole de fractionnement dérivé de celui de Martin-Mousset *et al.* (1997) en associant une résine échangeuse de cations IR 120 permettant de fractionner les fractions précédentes en trois sous fractions en fonction du caractère acide, basique ou neutre des composés. Sept fractions sont ainsi obtenues :
 - les composés hydrophobes acides, basiques et neutres,

- les composés transphiliques acides, basiques et neutres,
- les composés hydrophiles.

La détermination de la répartition de la MO nécessite de mesurer et quantifier chaque fraction. Généralement la matrice organique est répartie en terme de carbone organique puisque cet élément en représente près de 50% (Thurman & Malcolm, 1981). En revanche certains auteurs ont également fractionné la MO en terme de DCO et d'azote organique (Labanowski, 2004) qui joue un rôle important dans la biogéochimie de la MO (Kalbitz & Geyer, 2002) notamment au niveau de l'activité microbiologique (Zhu & Carreiro, 2004).

La mise en œuvre des différents protocoles de fractionnements nécessite de fixer un coefficient de capacité k' . L'adsorption de molécules repose sur un équilibre soluté/résine, contrôlé par les propriétés physico-chimiques de la surface. Le phénomène est essentiellement de type physique (forces de Van der Waals) plutôt que chimique car les résines sont dépourvues de sites fonctionnels. Cependant la fixation d'un composé (soluté, S) à l'intérieur des pores d'un matériau solide (adsorbant, A) peut être schématisée de la manière suivante :



La rétention de la matière organique sur des résines adsorbantes repose sur ce principe d'affinité. L'affinité d'un composé pour tout support adsorbant peut être définie par la relation suivante (Croué, 2001) :

$$C_{\text{ads}} = K \times C_{\text{influent}} \quad (1)$$

Avec : C_{ads} : concentration de Matière Organique adsorbée par litre d'adsorbant
 C_{influent} : concentration de Matière Organique en mg/L

L'adsorption étant considérée comme un phénomène de surface, elle est directement liée à la surface spécifique du support. La présence d'une porosité chez l'adsorbant nécessite alors de corriger la relation (1) :

$$C'_{\text{ads}} = C_{\text{ads}} \times \varepsilon = K \times \varepsilon \times C_{\text{influent}} = k' \times C_{\text{influent}}$$

$$k' = K \times \varepsilon$$

Avec : C'_{ads} : concentration de Matière Organique adsorbée par litre d'adsorbant en tenant compte de la porosité
 ε : porosité du support adsorbant
 k' : facteur de capacité

Les phénomènes de sorption sont généralement étudiés en système dynamique, notamment en colonne, pour permettre de suivre la rétention et la fuite du composé. La *Figure 3* représente la courbe de percée idéale d'une eau naturelle de COD = 10 mg C.L⁻¹ percolant à travers un support adsorbant de type résine XAD 8 (Malcolm & Mac Carthy, 1992).

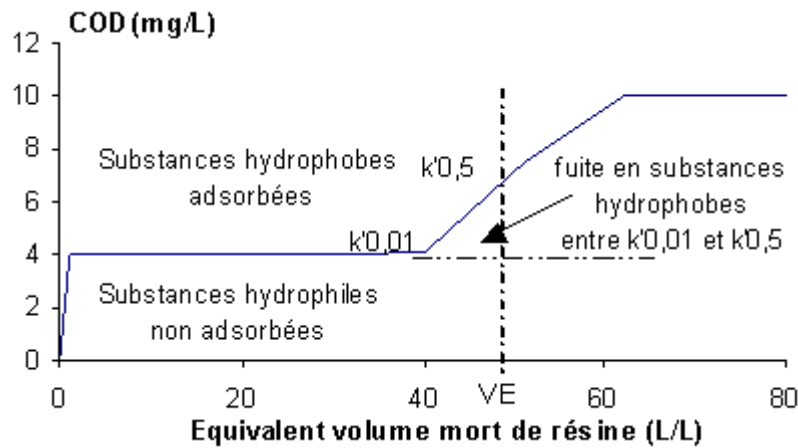


Figure 3 : Courbe de percée idéale sur une résine XAD 8 d'une eau naturelle de COD = 10 mg C.L⁻¹ (Malcolm & Mac Carthy, 1992).

La quantité de molécules présentes dans la colonne correspond à la quantité de molécules restantes en solution (dans la porosité de la résine) additionnée de la quantité de molécules adsorbées sur l'adsorbant soit :

$$(\varepsilon \times V_{\text{ads}} \times C_{\text{influent}}) + (V_{\text{ads}} \times k' \times C_{\text{influent}}) = (\varepsilon + k') \times V_{\text{ads}} \times C_{\text{influent}}$$

Avec : V_{ads} : volume d'échantillon dans la porosité de la résine

Au point d'apparition de la fuite et en considérant que tous les composés entrants restent dans la colonne, on a pour ce point particulier :

$$V_{\text{influent}} \times C_{\text{influent}} = (\varepsilon + k') \times V_{\text{ads}} \times C_{\text{influent}}$$

$$(\varepsilon + k') = V_{\text{influent}} / V_{\text{ads}}$$

Avec : V_{influent} : volume d'échantillon envoyé dans la colonne de résine
 $V_{\text{influent}} / V_{\text{ads}}$: nombre de volumes de lit avant apparition de la fuite

Généralement, le facteur de capacité k' étant très grand devant le coefficient ε , il détermine directement le nombre de volumes de lit de résine ($k' = V_{\text{influent}} / V_{\text{ads}}$) qui peut être utilisé avant apparition d'une fuite de matière.

La transposition de ces principes théoriques au fractionnement expérimental de la matière organique a conduit à l'optimisation du rapport $V_{\text{influent}} / V_{\text{ads}}$ afin d'améliorer les rendements d'extraction. Malcolm (1991) et Malcolm & Mac Carthy (1992) ont alors proposé la formule suivante :

$$V_{0,5r} = 2V_0 \times (1 + k')$$

Avec : $V_{0,5r}$: volume d'eau à filtrer (L), pour lequel un composé présentant un k' égal à 50 est retenu à 50%
 V_0 : volume mort de la colonne de résines (L), $V_0 = 0,6 \times V_R$ (avec V_R le volume de résine)
 k' : facteur de capacité (masse de composés sur la résine/sur la masse de composés dans la phase mobile).

Cette formule qui permet de déterminer facilement le volume d'échantillon à filtrer à partir du volume de résine utilisé est aussi employée avec d'autre facteur de capacité k' en fonction des protocoles. En effet, la généralisation des protocoles de fractionnement et une certaine standardisation ont contribué au cours du temps à poser les bases de la terminologie sur la MO. Néanmoins, l'adaptation personnelle de ces protocoles aux besoins et aux contraintes de chaque étude a finalement conduit à plusieurs possibilités pour un même protocole.

De plus, bien que l'International Humic Substances Society (IHSS) propose des protocoles d'étude de la matière organique (IHSS, 2004), le choix reste délicat puisqu'en l'absence de normes et de recommandations officielles, une certaine liberté est admise. Or l'adaptation personnelle de ces protocoles aux besoins et aux contraintes de chaque étude a finalement conduit à plusieurs possibilités pour un même protocole. Par exemple, malgré l'utilisation générale de la résine XAD-8, l'application de différentes procédures expérimentales a fait apparaître plusieurs définitions d'une même fraction. Ainsi, le terme « Substances Humiques », désignant une partie majeure de la MO, défini au travers de cette notion de facteur de capacité k' vis à vis de la résine XAD-8 et pour des conditions expérimentales parfaitement établies, connaît pourtant plusieurs variantes. Les Substances Humiques correspondent selon Thurman & Malcolm (1981) à la fraction de COD adsorbée sur une résine XAD-8 à pH 2 et désorbée par la soude 0,1M dans des conditions vérifiant la rétention à 50% d'un composé présentant un k' de 100. Par contre pour Leenheer (1981) les Substances Humiques se définissent par la rétention à 50% d'un composé présentant un k' de 50 sur résine XAD-8. Dans certaines études, la résine XAD-8 est remplacée par d'autres résines. Ainsi, Mejbri (1997) considère que la résine XAD-7 est mieux adaptée pour définir les substances de type humique de lixiviat alors que Weis *et al.*, (1989) préconisent plutôt la résine XAD-2 et que Labanowski, (2004) estime que la DAX-8 a la meilleure efficacité vis à vis des composés hydrophobes d'un lixiviat. Certaines études proposent également de remplacer la résine XAD-8 par une résine Polyclar (De Nobili *et al.*, 1990 ; Watanabe & Kuwatsuka, 1991).

Parallèlement à cette divergence de conditions et de résines, les « substances hydrophiles » définies initialement, par opposition aux substances humiques, comme la fraction organique non retenue sur résine XAD-8 connaissent également plusieurs définitions selon le protocole utilisé. Ainsi une procédure consistant à faire percoler la matière organique non adsorbée sur résine XAD-8 au travers d'une colonne de résine XAD-4 permet de les redéfinir ainsi : la fraction retenue sur résine XAD-4 est dénommée « transphilique » alors que le résiduel non adsorbé sur les résines XAD-8 et 4 garde la terminologie « d'hydrophile ».

Labanowski, (2004) a comparé le fractionnement de la MO avec divers milieux naturels terrestres et aquatiques et a montré de fortes similitudes entre la répartition de la MO du lixiviat et d'une eau souterraine. Une composition probablement différente entre ces deux matrices organiques laisse penser que les similitudes découlent des processus intrinsèques à ces milieux : milieux aquatiques anaérobies sans apport de MO fraîche. Une caractérisation des fractions extraites d'un lixiviat stabilisé a également été réalisée de manière à mieux appréhender leur comportement et leur réactivité sachant qu'à l'heure actuelle très peu de données existent concernant les caractéristiques de ces différentes fractions extraites d'un lixiviat.

La Matière Organique (MO) constitue une matrice particulièrement délicate à étudier et surtout à identifier. Les procédures de caractérisation par fractionnement chimique (selon la

polarité) et physique (selon la taille) montrent des limites tant son hétérogénéité et sa complexité sont importantes.

V-2-3-2 Origine et répartition des fractions organiques

- Les composés hydrophobes

Dans les milieux naturels, la fraction HPO est principalement due à une contribution allochtone des sols et de l'humus. Elle consiste en des macromolécules aromatiques dérivées de la cellulose et de la lignine (Labouyrie-Rouillier, 1997). Le rapport entre la décomposition des déchets et la composition des lixiviats étant bien établi (Barlaz *et al.*, 1990), on peut supposer que dans le lixiviat stabilisé cette fraction découle des débris organiques de type bois, papiers, cartons et journaux restants. Cependant, bien que la cellulose et les hémicelluloses correspondent à 45-60 % d'un déchet sec, ces constituants sont assez bien biodégradables (Barlaz *et al.*, 2002). Aussi il est probable à cet âge du lixiviat, que les composés ligneux soient principalement à l'origine de cette fraction. En outre, la présence d'une géomembrane empêche toute contribution éventuelle de la matière organique du sol de la couverture de réhabilitation. En revanche, il n'est pas à exclure que certains xénobiotiques dotés d'une forte lipophilie composent également la fraction HPO*.

La fraction HPO ou HPO*, la plus riche en carbone et la moins riche en azote, apparaît la plus réactive à une oxydation chimique alors que la fraction HPI ou HPI*, pauvre en carbone mais riche en azote, répond moins bien à cette oxydation (Labanowski, 2004). Aussi, on peut supposer que l'oxydabilité chimique de la matière organique est directement reliée à la distribution du carbone organique, le carbone se situant alors vraisemblablement dans des structures oxydables d'origine allochtone alors que l'azote organique serait localisé dans des structures relativement réfractaires ou inertes à l'oxydation, à savoir des structures complexes à oxyder ou déjà oxydées d'origine bactérienne.

- Les composés transphiliques

Le pourcentage de composés de type transphilique (TPH*) du lixiviat est compris entre celui des eaux naturelles et celui des milieux terrestres (Labanowski, 2004). Cette fraction apparaît plus importante dans les milieux aquatiques et semble donc reliée à ce type d'environnement. En général, les milieux aquatiques se distinguent par une forte contribution de matière organique autochtone, engendrée par une activité biologique au sein du milieu. Cette contribution est souvent rapportée aux fractions les plus hydrophiles comme la fraction HPI. Dans l'eau de surface, cet apport est vraisemblablement imputable aux micro-organismes de type bactéries et algues (Sommerville & Preston, 2001) alors que dans l'eau souterraine et le lixiviat cet apport ne peut être dû qu'à des bactéries et des archaebactéries. Néanmoins, une plus faible contribution des composés HPI ne signifie pas nécessairement une faible activité microbiologique. En effet dans le sol, pourtant connu pour être un haut lieu d'activité microbiologique, la prépondérance de la part allochtone masque probablement la contribution des fractions indigènes alors même que le séchage du sol augmente les fractions hydrophiles (Christ & David, 1996).

- Les composés hydrophiles

La MO hydrophile est en revanche beaucoup plus problématique à conditionner, et le manque de connaissances à son sujet provient très certainement des difficultés rencontrées

pour la séparer de la phase minérale. En effet, bien que la multiplication d'adsorbants ait permis d'extraire de plus en plus de composés, une ultime fraction de MO reste toujours soluble dans la matrice aqueuse au sein des sels initiaux et de tous les sels introduits au cours des étapes préalables d'extraction. La présence de tous ces sels pouvant générer des interférences pour de nombreuses techniques de caractérisation, de nombreuses études ont par conséquent ignoré la MO hydrophile ou se sont seulement intéressées à ses fractions extractibles. En fait, peu d'études ont développé et mis en place des protocoles permettant d'extraire et/ou de purifier cette fraction. Wershaw *et al.*, (1996) proposent un protocole de dessalement des composés non retenus sur une résine XAD tout comme Leenheer (1981) qui propose également une procédure similaire mais associant l'extraction et le fractionnement à la purification des matières organiques les plus hydrophiles afin de permettre leur caractérisation (Labouyrie-Rouillier, 1997). Cependant compte tenu de la complexité de ces protocoles, peu d'études ont porté sur la caractérisation de la fraction hydrophile. Labanowski, (2004) a quant à lui, utilisé la pyrolyse CG/SM dont l'avantage majeur est de ne pas être interférée par les espèces minérales, les procédures de conditionnement se contentent de concentrer l'échantillon soit par évaporation soit par osmose inverse, puis de le lyophiliser (Leenheer & Croué, 2003). Néanmoins, ces procédures s'appliquent surtout sur des échantillons naturels comme des eaux de surface, 40 fois moins concentrées en sels qu'un lixiviat stabilisé. Par conséquent on peut supposer que la concentration/lyophilisation d'un échantillon de lixiviat conduise à un résidu de très faible teneur en MO mais très riche en sels. Ces sels pouvant alors éventuellement altérer la matrice organique par modification de son environnement (force ionique, pH).

Le lixiviat contient moins de composés de type hydrophile (HPI*) que les milieux aquatiques mais plus que les milieux terrestres (Labanowski, 2004). Les eaux de surface sont souvent très riches en fraction HPI plus particulièrement au cours des saisons à forte activité photosynthétique. Néanmoins, de grandes quantités de composés HPI sont observées toute l'année, même dans les eaux souterraines bien qu'il n'y ait pas d'activité végétale. Cette fraction, représentative d'une contribution indigène, souligne une activité microbiologique d'algues, de bactéries et de protozoaires. Mais dans les conditions d'anaérobie d'un milieu saturé d'eau, seules les bactéries et les archaébactéries peuvent être sous une forme active. De ce fait, la fraction HPI du lixiviat est vraisemblablement due à ces organismes, mais le lessivage constant dilue probablement les marques de leur activité. Néanmoins, cette fraction est toujours considérée comme une part importante du COD des lixiviats (Christensen *et al.*, 1998).

La MO azotée se distribue principalement dans la fraction HPI* associée à la dynamique bactérienne de la décharge. Néanmoins il n'est pas possible de savoir si la contribution bactérienne à cette fraction est le résultat d'une activité métabolique ou de la mort de certaines populations (Labanowski, 2004). Alors que le carbone se situerait vraisemblablement dans des structures oxydables, l'azote organique serait localisé dans des structures relativement réfractaires ou inertes à l'oxydation, à savoir des structures complexes à oxyder ou déjà oxydées. L'intense activité bactérienne induirait alors un cycle de l'azote interne à la décharge conduisant à la genèse d'azote réfractaire suite à des phénomènes de lyses et recroissances successives au sein d'une décharge confinée. Labanowski, (2004) a également mis en évidence la faible biodégradabilité de la fraction HPI* qui pourrait être due à l'épuisement des composés simples au cours du temps suite au confinement de la décharge.

V-2-3-3 Fractionnement par ultrafiltration

De nombreuses techniques permettent de déterminer la distribution en taille d'une

matrice organique comme la chromatographie d'exclusion stérique (SEC), le Fractionnement par couplage Flux-Force (FFF), la dispersion des rayons X aux petits angles (SAXS) et l'ultrafiltration (UF). L'ultrafiltration reste une méthode particulièrement intéressante par rapport aux autres techniques de fractionnement car elle n'est pas destructive et n'utilise aucun réactif (Kilduff & Weber, 1992) évitant ainsi de modifier les molécules organiques. C'est la technique de fractionnement la plus largement utilisée parmi les techniques membranaires. Elle est employée pour fractionner la matière organique des eaux de surface (Violleau, 1999), des eaux de marécages (Aster *et al.*, 1997), des eaux destinées à la potabilisation et des eaux usées (Logan & Jiang, 1990), des eaux de lacs (Shaw *et al.*, 1994). Elle a également été largement utilisée pour étudier la matière organique contenue dans des lixiviats de décharge d'ordures ménagères (Chian & Dewalle, 1977 ; Harmsen, 1983 ; Gourdon, 1987 ; Schimpf & Petteys, 1997 ; Trébouet, 1998 ; Le Coupanec, 1999 ; Calace *et al.*, 2001 ; Lagier, 2000 ; Labanowski, 2004).

En ultrafiltration, la taille se rapporte au Poids Moléculaire Apparent (PMA) de la MO et non à la taille proprement dite (Logan & Jiang, 1990). Il existe différentes façons d'appréhender la méthode d'ultrafiltration et aucun protocole type n'est utilisé. Deux modes peuvent être utilisés : le mode diafiltration ou le mode concentration. Or des phénomènes de polarisation de concentration peuvent intervenir et ainsi sous estimer la quantité de carbone organique qui peut traverser la membrane (Lagier, 2000). Le mode de diafiltration qui consiste à maintenir un volume constant dans la cellule en remplaçant le volume ultrafiltré par une solution sans soluté mais au pH et à la force ionique du lixiviat permet d'éviter ces phénomènes de polarisation de concentration. Logan & Jiang (1990) montrent que pour des concentrations inférieures à 100 mg C/L, ce phénomène devient négligeable.

Malgré la simplicité apparente de cette technique, de nombreux paramètres peuvent avoir une influence sur le passage des molécules à travers la membrane (pH, force ionique, pression...). (Lagier, 2000 ; Assemi *et al.*, 2004). Néanmoins, un des principaux avantages de ce procédé est qu'il est fondé sur des critères physiques et qu'il ne fait pas intervenir de réactifs chimiques permettant d'éviter toute modification de la structure des molécules organiques.

De nombreuses études ont permis d'évaluer le PMA des molécules de type humique extraites d'un lixiviat (Weis *et al.*, 1989 ; Christensen *et al.*, 1998 ; Trebouet, 1998 ; Le Coupanec, 1999 ; Lagier, 2000 ; Labanowski, 2004). Il s'avère que les molécules du lixiviat ont en général des PMA plus faibles que celles de milieux naturels. Un lixiviat en phase acidogénèse présente une majorité de petites molécules inférieures à 500 Da - 1000 Da (Harmsen 1983 ; Calace *et al.*, 2001). Kang *et al.*, (2002) ont montré que la taille des molécules de type humique augmentait avec l'âge du déchet.

PARTIE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES

Trois modes de gestion des Déchets Ménagers et Assimilés ont été étudiés et évalués au cours de ce travail de recherche: l'enfouissement selon l'arrêté du 9 septembre 1997, le concept du bioréacteur et le prétraitement mécanique et biologique. Des casiers expérimentaux à l'échelle semi-industrielle ont été mis en place dans le but de suivre leur évolution pendant une durée minimale de 3 ans. Ces casiers expérimentaux sont situés près de Dieppe sur un site de traitement des déchets ménagers. Ils ont été élaborés et mis en place par le CReeD, centre de recherche pour le groupe Véolia, dans le cadre du programme de recherche ELIA qui vise à comparer les avantages et les inconvénients de ces trois modes de gestion sur les pratiques d'exploitation sur site, à comparer les trois techniques sur le plan technico-économique et à évaluer les impacts environnementaux des trois filières. Ce travail de thèse s'inscrit plus particulièrement dans ce dernier objectif et vise à déterminer l'impact des trois filières de gestion des DMA sur la dégradation des déchets. Cette partie « matériels et méthodes » présente les casiers pilotes et plus particulièrement leurs caractéristiques et leur mise en place, et elle développe les différents paramètres analysés et les techniques de dosage qui leurs sont associées.

I - Mise en place et caractéristiques des casiers expérimentaux

I-1 Origine et composition des déchets enfouis

Les déchets utilisés lors de l'étude sont des déchets ménagers et assimilés frais collectés près de Dieppe par la société ONYX. Environ 431 kg de déchets ont été collectés et ont subi une caractérisation complète. Une première séparation en fonction de la taille des déchets a permis de déterminer la répartition granulométrique présentée *Figure 4*.

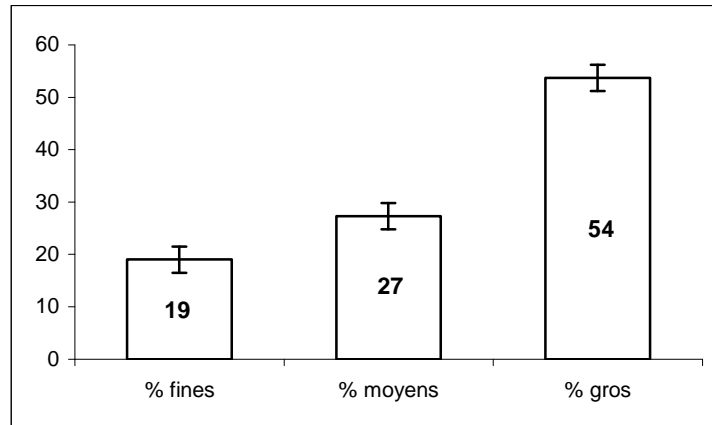


Figure 4 : Répartition granulométrique des déchets frais

Les déchets sont composés majoritairement de « gros » (> 100 mm) à plus de 50% ce qui est en accord avec la nature du déchet. Plus un déchet est vieux, plus le pourcentage de fines (< 20 mm) augmente et plus le pourcentage de « gros » diminue (François, 2004). La composition des déchets a été déterminée grâce à la technique d'échantillonnage du MODECOM de 1993 permettant d'identifier les différentes catégories de déchets entrants sur site. Cette composition est donnée *Tableau X*.

Tableau X : Composition des DMA frais (à $\pm 5\%$)

Composition	%
Déchets organiques	55%
Plastiques	14%
Textiles	7%
Métaux	2.6%
Déchets spéciaux	0.4%
Verres	11%
Autres	10%

Les déchets collectés sont principalement constitués de déchets organiques à hauteur de 55% comprenant à la fois les fermentescibles issus de la cuisine et du jardin, le bois et les papiers-cartons. Cette forte proportion de fermentescibles est bien évidemment nécessaire pour pouvoir envisager d'appliquer un prétraitement mécanique et biologique sur ces déchets. Leur humidité initiale est de 28%.

I-2 Caractéristiques des casiers pilotes

Quatre casiers, hors sol, ont été mis en place fin 2003 sur un site près de Dieppe. Ces casiers en acier ont été dimensionnés de manière à pouvoir accueillir une quantité importante de déchets et à améliorer la représentativité de l'étude pilote. Les principales caractéristiques des containers sont présentées *Tableau XI*.

Tableau XI : Principales caractéristiques des containers

Dimensions	
Base	2.55 m EXT × 2.55 m EXT
Hauteur	4.41 m EXT
Volume intérieur	23.12 m ³

Les casiers de 23 m³ ont une taille permettant une bonne représentativité. Le fond des containers, hors sol, présente une pente minimale de 3% et a été surélevé de 40 cm par rapport à la plate forme pour permettre l'écoulement gravitaire des lixiviats par un tuyau en PEHD (Ø 32 mm). Des poches plastiques souples et étanches permettent de récupérer les jus et d'éviter leur contact avec l'air autorisant ainsi une analyse du lixiviat. Une couche drainante, constituée de galets ronds et non calcaires, d'environ 30 cm au fond des casiers évite des remontées de lixiviat dans le déchet. Un schéma des casiers expérimentaux est présenté en Annexe 10.

I-3 Prétraitement des déchets

Selon la nature des casiers, le déchet frais a été plus ou moins prétraité.

Casier 1 : ce casier a reçu des déchets frais non broyés. Il constitue le **casier témoin** (enfouissement selon l'arrêté du 9 septembre 1997 consolidé).

Casier 2 : ce casier a reçu des déchets frais grossièrement broyés ; le broyage permettant essentiellement d'ouvrir les sacs poubelles. Ce casier est exploité selon le concept **Bioréacteur** à savoir avec une recirculation quotidienne de lixiviat.

Les **casiers 3 et 4** : Ces deux casiers ont été remplis avec des déchets ayant préalablement subi un **prétraitement mécanique et biologique** plus ou moins poussé.

I-3-1 Prétraitement mécanique

Les déchets réceptionnés dans la fosse de l'exploitation sont préalablement homogénéisés à l'aide d'un grappin. Les tonnages prélevés n'étant pas assez conséquents pour retrouver des encombrants tels que des matelas, sommiers, etc., aucun tri grossier n'est effectué et les étapes de criblage et de déferrailage n'ont pas été réalisées. Les déchets sont broyés à l'aide d'un broyeur à marteaux. Ce broyage correspondait plus à un déchetage visant à ouvrir les sacs et à réduire la taille des particules pour favoriser la dégradation des déchets lors du traitement biologique. La distribution de la taille des particules a été estimée avant et après le broyage. La fraction fine (entre 0 et 20 mm) et la fraction comprise entre 20 et 100 mm ont évolué lors du broyage en passant respectivement de 19% ± 5% à 33% ± 5% et de 27% ± 5% à 40% ± 5% tandis que la fraction supérieure à 100 mm a diminué en passant de 54% ± 5% à 27% ± 5%. 48% ± 5% des déchets broyés envoyés au traitement biologique ont une granulométrie inférieure à 50 mm. Il est important de souligner que ce prétraitement

mécanique est différent de ceux appliqués généralement en Allemagne ou en Autriche où la littérature fait état dans ces pays d'une ouverture des sacs ou d'un broyage, et d'un tamisage entre 80 et 100 mm à l'aide d'un matériel souvent plus sophistiqué.

I-3-2 Traitement biologique

Le traitement biologique appliqué est un procédé aérobie avec aération forcée.

I-3-2-1 Caractéristique et mise en place de l'andain

Le profil choisi de l'andain est un profil trapézoïdal dont les caractéristiques sont données *Tableau XII*.

Tableau XII : Caractéristiques de l'andain à sa mise en place

Hauteur	Base	Pente	Longueur	Volume
2 m	6 m	$\leq 1/1$	21 m	132 m ³

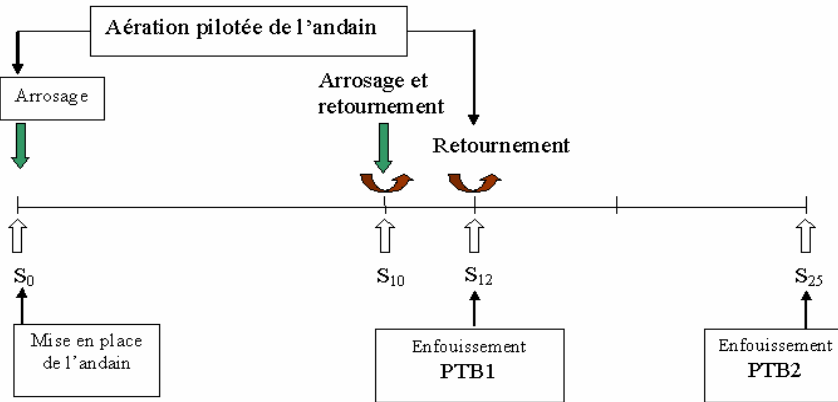
Une hauteur de 2 m de déchets a été retenue afin de réduire les phénomènes de tassements et les conditions anaérobies en partie basse de l'andain. 37,5 tonnes de déchets ont été disposés sur une bâche de fond imperméable. La teneur en eau des déchets a été préalablement ajustée aux environs de 40% de manière à ce que la dégradation biologique se déroule dans des conditions optimales d'humidité telle que l'indique la littérature (Noble *et al.*, 1988 ; Gurijala & Sulfito, 1993 ; Gachet, 2005). La quantité d'eau à ajouter a été déterminée par le calcul en considérant que le taux d'humidité initial des déchets était de 28%. L'andain a été disposé de façon à faciliter la récupération gravitaire des lixiviats en un seul point bas grâce à un tuyau en PEHD (\varnothing 32 mm) d'environ 4 m, installé à l'extérieur de l'andain. Un géodrain permet de drainer et de favoriser la récupération des gaz au dessus de l'andain. Une bâche imperméable aux eaux de pluie et à la vapeur d'eau résultant de l'activité biologique recouvre l'andain.

I-3-2-2 Fonctionnement de l'andain

L'apport en oxygène est réalisé par un ventilateur dont la fréquence de fonctionnement est pilotée par un automate basé sur la mesure en continue de la teneur en oxygène et de la température de l'andain. La régulation de l'oxygène vise à maîtriser et à optimiser le déroulement de la phase intensive. Des seuils en oxygène et en température sont fixés et le franchissement des seuils hauts ou bas déclenche la ventilation. Le seuil minimum d'oxygène est de 10% de manière à ce que les micro-organismes ne souffrent pas du manque d'oxygène. Le seuil haut est fixé à 16-18% de manière à limiter le risque d'assèchement. Concernant la température, le seuil bas a été fixé à 50°C et le seuil haut à 80°C. C'est essentiellement le seuil haut qui intervient dans le pilotage de la ventilation : la température ne doit pas dépasser 80°C pour éviter les risques d'auto-combustion des déchets. Le seuil bas coupe le fonctionnement de l'aération et évite ainsi le refroidissement excessif du massif de déchets qui pourrait interrompre les réactions biologiques. L'aération forcée a fonctionné durant 12 semaines.

Au début de l'étude aucun retournement n'était prévu et seule la ventilation devait intervenir. En revanche, les premiers résultats du suivi ont mis en évidence une faible dégradation de la matière organique. En effet, compte tenu de l'hétérogénéité des déchets, des zones anaérobies peuvent se créer en l'absence de retournements notamment en bas de l'andain saturé en eau, ce qui favorise le développement de réactions anaérobies. De plus, des

chemins préférentiels peuvent apparaître au sein du massif de déchets et les surfaces de déchets en contact avec l'air sont alors toujours les mêmes. C'est pour cette raison que deux retournements ont été effectués en semaines 10 et 12. Une réhumidification des déchets a également été réalisée en semaine 10. Les différentes étapes d'évolution de l'andain au cours du temps sont schématisées *Figure 5*.



Figure

Figure 5 : Etapes d'évolution de l'andain au cours du temps (S_x =Semaine x)

Un premier volume de déchet a été enfoui au bout de 12 semaines (casier PTB1), les déchets restants sur la plate-forme ont ensuite été reconstitués en andain afin de poursuivre le traitement biologique. Ils ont donc été soumis à un nouveau retournement et le traitement s'est poursuivi jusqu'à la 25^{ème} semaine.

I-4 Remplissage des casiers

Les casiers ont été remplis, grâce à une pelle preneuse, avec environ 11 tonnes de déchets dont les caractéristiques sont données *Tableau XIII*.

Tableau XIII : Principales caractéristiques des déchets enfouis

Paramètres	Unité	Casier 1 (Témoin)	Casier 2 (Bioréacteur)	Casier 3 (PTB1)	Casier 4 (PTB2)
Tonnage humide	tonne	9,46	11,72	11,3	10,66
Humidité initiale	%	28 ± 1	28 ± 1	40 ± 1	37 ± 1
Matière Organique Totale (perte au feu)	% MS	62 ± 2	62 ± 2	48 ± 2	39 ± 2
AT ₄	mg O ₂ .g MS ⁻¹	83	83	29	16
BMP	NL/kg MS	210 ± 46	210 ± 46	59 ± 4	22 ± 4

Le tassement des déchets a été réalisé par pression de la pelle sur une plaque en acier. Cette plaque, spécifiquement conçue pour l'étude, a une surface de 1 m² et dispose de picots permettant de reproduire les « pieds de moutons » des compacteurs et à favoriser le bon enchevêtrement des déchets. Le tassement a été réalisé par couches d'environ 30 cm et pour

chaque couche de déchets, la pelle a exercée 9 pressions à 9 endroits différents sachant que la surface intérieure des casiers est de 6 m² environ.

Dans le cas du casier Témoin, la densité humide atteint seulement 0,47 t/m³ ce qui est sensiblement inférieur aux valeurs observées sur sites réels (comprise entre 0,6 et 0,9 t/m³ (Olivier, 2003). Cette faible densité peut être expliquée par le caractère très élastique des ordures ménagères brutes constaté lors de l'opération de compactage des déchets et de la faible contrainte verticale appliquée sur les déchets par rapport à celle appliquée sur site où plusieurs passes de compacteurs sont effectuées. De plus, le poids des déchets lié à la hauteur de la colonne des déchets (3,5 m) est relativement faible par rapport à un casier industriel où la hauteur de la colonne est d'au moins 8 m. Ceci montre là encore la difficulté à reproduire exactement les conditions retrouvées sur site. Dans le cas du lixiviat Bioréacteur, la densité humide atteint une valeur de 0,59 t/m³ soit une valeur plus élevée que dans le cas du lixiviat témoin. Cette différence peut s'expliquer par l'effet du broyage qui permet un meilleur réarrangement des composants du déchet (Komilis *et al.*, 1999) ce qui a pour conséquence d'accroître l'efficacité du compactage. Les déchets PTB1 et PTB2 ont respectivement été enfouis avec des densités humides de 0,59 et 0,54 t/m³ et des humidités de 40 et 37%.

Une fois mis en place au sein des casiers, les déchets ont été inoculés par des bouses de vache de façon à leur apporter une flore méthanogène et à favoriser le démarrage de la biodégradation (Yuen, 1999).

Les quatre casiers ont dans un premier temps été recouverts d'une couverture de type géomembrane en PEHD. En revanche, des défauts d'étanchéité ayant été constatés, les casiers ont été fermés à l'aide de plaques en acier soudées au container. Les phénomènes météorologiques ne sont donc pas pris en compte dans cette étude. Les températures mesurées durant les premiers mois d'enfouissement étant très faibles et ne favorisant pas l'activité biologique, du compost a été disposé autour des casiers de manière à les isoler thermiquement pour maintenir une température optimale pour la dégradation des déchets.

I-5 Fonctionnement des casiers

Des dispositifs d'arrosage et de captage de biogaz ont été installés sur chaque casier. Cinq puits de dégazage, composés d'un tube en PEHD et d'un drain agricole perforé horizontal, ont été disposés au point haut de façon à faciliter le dégazage du biogaz. Quelques photos de l'installation des casiers sont données en Annexe 11. Ce dispositif vise à évacuer le biogaz vers une couche drainante constituée de galets et d'une hauteur d'environ 15 cm. Les gaz sortent ensuite des casiers par un tuyau de diamètre 50 mm. Les volumes de biogaz produit sont ensuite déterminés grâce à un dispositif mis en place par la société EMS basé sur le principe de « cloches renversées ». La qualité du biogaz est quant à elle mesurée par l'intermédiaire d'un Bios'ar. Le dispositif d'arrosage pour simuler les précipitations a été installé (sauf dans le cas du bioréacteur) au sein de la couche drainante des gaz, et ce afin d'homogénéiser la percolation de l'eau sur la totalité de la surface des déchets. Les lixiviats issus du casier bioréacteur sont quant à eux réintroduits en tête de casier dans le massif de déchets par le biais d'une pompe et d'un doseur. Les quantités d'eau injectées dans chaque casier sont données dans le *Tableau XIV*.

Tableau XIV : Quantité d'eau injectée dans les différents casiers depuis le début de l'étude

Nature du casier	Eau injectée/Lixiviat recirculé (m ³ /t _{MS} enfouies)
Casier 1 (Témoin)	0,39
Casier 2 (Bioréacteur)	0,18
Casier 3 (PTB1)	0,39
Casier 4 (PTB2)	0,41

La simulation de pluie dans le cas du casier Témoin, n'a débuté que 23 mois après la mise en place des déchets. Ce retard est dû à une rupture de la canalisation de simulation des précipitations lors de la fermeture du casier. Celle-ci n'a pu être identifiée et réparée qu'après une expertise de l'intérieur des casiers à l'aide d'une caméra endoscopique. Les casiers PTB1 et PTB2 ont également été ouverts à cette même date de manière à vérifier le bon fonctionnement des canalisations. La quantité d'eau injectée est de ce fait plus faible pour le casier Témoin par rapport aux casiers PTB compte tenu des problèmes de fuite rencontrés lors des premiers mois. Depuis la réparation des canalisations, la quantité d'eau injectée a progressivement augmenté mais sans pour autant que l'on atteigne les quantités d'eau injectée dans les casiers PTB, sachant que ces dernières correspondent à une simulation de pluie importante. La quantité d'eau introduite dans le casier Témoin entre les mois 23 et 34 a été en moyenne de 39 L/t_{MS}/mois, soit environ l'équivalent de 42 mm de précipitation mensuelle avec un taux d'infiltration de 100 %. Ceci représente 10 mois de précipitation en moyenne à 125 mm en prenant un scénario de casier ouvert avec un taux d'infiltration de 33 % (estimation du taux d'infiltration sans perte par ruissellement avec une évapotranspiration réelle de 86 % des précipitations). Au 34^{ème} mois de stockage, un total de 395 L/t_{MS} a été introduit dans le casier Témoin, soit 284 L/t_{déchet}.

La simulation de pluie effectuée sur les deux pilotes PTB est identique avec un décalage temporel de trois mois. Elle débute au 6^{ème} et au 3^{ème} mois de stockage respectivement pour le casier PTB1 et PTB2. La simulation de pluie a été effectuée à un taux de 55 mm/mois durant les trois premiers mois, soit ramenée à la tonne de masse sèche enfouie 51 (PTB1) et 52 (PTB2) L/t_{MS}/mois. Les 4 mois suivants ont fait l'objet d'une simulation de 11,5 mm/mois (10,6 et 10,8 L/t_{MS}/mois). A partir respectivement du 13^{ème} et du 10^{ème} mois, le taux de simulation de pluie redevient similaire à celui pratiqué initialement (environ 55 mm/mois) durant 2 mois. La simulation de pluie est ensuite régulée à environ 4 mm/mois pour que les trois casiers (Témoin, PTB1 et PTB2) atteignent un taux de simulation de pluie similaire. Au total, 393 et 405 L/t_{MS} ont été introduits dans les casiers PTB1 et PTB2, soit une infiltration moyenne rapportée à la surface du casier d'environ 15 mm/mois. Ramené à la tonne de déchets humides enfouis dans les casiers, le taux de simulation de pluie est de 235 et 255 L/t_{déchet} pour le casier PTB1 et le PTB2.

Après quelques essais de recirculation pratiqués durant les premiers mois, la première phase de recirculation débute réellement au cours du 8^{ème} mois de stockage. Après 8,5 mois de recirculation, plus ou moins intense selon la quantité de lixiviats à disposition et les aléas techniques, la recirculation a été stoppée pour permettre le drainage du déchet et la réalisation d'un premier bilan. Les premières analyses du lixiviat ont mis en évidence une accumulation en AGV et en azote ralentissant la dégradation, c'est pourquoi une nouvelle stratégie de recirculation a été adoptée en alternant des phases de recirculation et des phases de repos. Ceci confirme les données de Sponza & Agdag (2004) qui ont montré que des volumes trop importants entraînaient une augmentation de la quantité de carbone organique dissous dans le

lixiviat, l'accumulation d'acides gras volatils et la diminution de la production de méthane. C'est pour cette raison que Mac Creanor (1998) préconise une alternance des phases de recirculation avec des phases sans injection de lixiviat afin d'augmenter la dispersion latérale et d'éviter les phénomènes d'accumulation et de saturation. Les trois phases suivantes ont donc été de plus faible intensité sur des durées beaucoup plus courtes (entre 3 et 6 mois pour une recirculation effective comprise entre 30 et 60 jours) en alternant phases de recirculation et phases de repos. Au total, sur les 4 premières phases, un total de 1766 L/t_{MS} de lixiviat a été recirculé ou 1270 L/t_{déchets}, dont plus de 76 % durant la première phase de recirculation. En moyenne depuis l'enfouissement des déchets, la recirculation atteint 1,26 L/t_{déchets}/j, soit un taux de fonctionnement de la réinjection de 16 %. Le taux de recirculation appliqué jusqu'alors est relativement faible par rapport aux expériences menées au Sonoma County (5,7-7,9 L/t_{déchets}/jour; Leckie *et al.*, 1979) mais se trouve dans la fourchette haute des expériences menées en France à Lons-Le-Saunier (0,11 L/t_{déchets}/jour; Olivier, 2003), à La Vergne (0,11-0,22 L/t_{déchets}/jour; Olivier, 2003) ou aux Etats-Unis au Yolo County (0,73 L/t_{déchets}/jour, Mehta *et al.*, 2002), à Sandtown (0,93 L/t_{déchets}/jour; Morris *et al.*, 2002).

Il est important de noter que des ajouts d'eau au système ont été effectués pour palier au manque de lixiviat ou pour permettre leur dilution en cas d'effluent trop chargés pour la réinjection. Ceci induit une modification de la composition des lixiviats réinjectés, qu'il convient de prendre en compte dans l'interprétation de la qualité des effluents en sortie du casier. Les différents volumes mis en jeu au cours des différentes phases sont repris dans le *Tableau XV*.

Tableau XV : Bilan des différentes phases de recirculation du casier Bioréacteur

Phase	Début (Mois)	Fin (Mois)	Lixiviat recirculé (L/t _{MS})	Eau ajoutée (L/t _{MS})
PHASE I				
Recirculation	0	15,8	1347	196
Drainage	15,8	17,5	/	/
PHASE II				
Recirculation	17,5	18,5	97	29
Drainage	18,6	21,1	/	/
PHASE III				
Recirculation	21,1	22,5	129	66
Drainage	22,5	26,7	/	/
PHASE IV				
Recirculation	26,7	28,8	193	24
Drainage	28,8	30,8	/	/

Un suivi qualitatif et quantitatif des effluents émis (lixiviat et biogaz) a été effectué tout au long de l'étude. Le suivi du biogaz ayant été réalisé par le CReeD, les résultats ne seront pas présentés dans ce rapport. Les lixiviats étudiés sont donc issus des quatre casiers expérimentaux dont les caractéristiques ont été données ci-dessus.

II- Analyses des lixiviats

II-1 Récupération des lixiviats

A l'extérieur des casiers, les lixiviats s'écoulent gravitairement au travers d'un tuyau en PEHD (Ø 32 mm). Ils sont récupérés dans des poches plastiques souples et étanches. Des analyses physico-chimiques globales sont réalisées sur site à l'aide de kits d'analyse rapide. En parallèle, des échantillons sont analysés au Laboratoire des Sciences de l'Eau de l'Environnement de manière à valider les résultats à l'aide d'analyses normalisées et à effectuer des analyses complémentaires.

II-2 Conservation des échantillons

Les lixiviats sont envoyés par le CReeD dans des flacons en polyéthylène tenus au frais pendant le transport. Ces lixiviats sont ensuite stockés au réfrigérateur à 4°C de manière à limiter toute activité biologique. Les analyses des paramètres globaux sont réalisées dès réception des lixiviats. L'étude de la Matière Organique et de son fractionnement est quant à elle effectuée le plus rapidement possible de manière à limiter une éventuelle évolution des effluents. En effet, le lixiviat provient d'un milieu anaérobie mais n'est ni conservé ni traité dans ces conditions, il n'est donc pas exclu que de légères transformations de la matière organique se produisent durant la phase de transport ou de stockage. Or, bien que la matière organique du lixiviat soit constituée de composés considérés comme réfractaires à l'oxydation, Lagier (2000) a montré qu'après 15 jours de stockage au contact de l'air, le COD pouvait diminuer de 9%.

II-3 Mesure des paramètres globaux

II-3-1 pH et conductivité

Le pH des solutions a été mesuré sous agitation magnétique à l'aide d'un pHmètre « pH M210 Meterlab » de marque Tacussel/radiometer muni d'une électrode de verre combinée Ag/AgCl. L'étalonnage est effectué à l'aide de solutions tampons de pH 4 et 7 à 20°C. La précision sur la mesure donnée par le constructeur est de $\pm 0,1$ unité pH.

La conductivité a été mesurée à l'aide d'un conductimètre de marque WTW de modèle LF 538 et utilisant une cellule de mesure Tetracon 325. Une mesure intégrée de la température permet une compensation automatique de la valeur de la 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%.

II-3-2 Paramètres globaux liés à la Matière Organique

La **Demande Chimique en Oxygène (DCO)** a été réalisée selon la norme AFNOR en vigueur (NFT 90-101). Elle exprime la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique (biodégradable ou non) d'un échantillon à l'aide d'un oxydant, le bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$, Prolabo). Cette méthode analytique est adaptée pour le dosage de la DCO dans les eaux, la gamme de mesure allant de 30 mg/L à 700 mg/L pour des échantillons non dilués. Ce paramètre offre une représentation plus ou moins complète des matières oxydables présentes puisque certains composés comme les hydrocarbures aromatiques, les hétérocycles (pyridine) ne sont toutefois pas oxydés par cette méthode. La mesure de la Demande Chimique en Oxygène d'un lixiviat peut être perturbée par la présence de nitrites,

sulfures mais surtout de chlorures : leur teneur maximale ne doit pas dépasser 2000 mg/L pour avoir une valeur de DCO fiable. Les mesures de DCO ont donc été réalisées sur des échantillons dilués afin de limiter de possibles interférences.

La mesure de la **Demande Biologique en Oxygène** au bout de 5 jours a été facilitée par l'emploi d'oxitops WTW. Cette mesure est effectuée pour estimer la biodégradabilité des échantillons. Le rapport DBO_5/DCO des différents lixiviats est calculé dans le but de déterminer le caractère biodégradable des molécules et de suivre cette biodégradabilité au cours du temps. Des mesures de **DCO dure** ont également été réalisées ponctuellement dans le but de compléter ces résultats et de mieux appréhender la biodégradabilité des effluents. Cette mesure a été effectuée à partir d'une DBO à 28 jours.

La mesure de la concentration en **Carbone Organique Dissous et Total** peut être déterminée à l'aide de différentes techniques. L'efficacité de l'analyse dépend considérablement de la composition de l'échantillon (Aiken, 1992). Or les milieux riches en sels (eaux de mer, saumure) provoquent des interférences sur l'oxydation de la MO notamment par la présence de chlorures (Wallace, 2002). D'après Hedges, (1993) la technique de combustion est efficace dans l'analyse des composés difficiles à oxyder (protéines, substances particulaires) et des échantillons riches en chlorures alors que l'oxydation par voie chimique est préconisée pour les applications nécessitant une grande sensibilité (eaux de consommation et eaux naturelles). De ce fait, il semblerait plus judicieux d'utiliser un analyseur de carbone catalytique pour l'analyse du COT et du COD dans les lixiviats dont la matrice minérale s'avère riche en chlorures. Cependant ne disposant pas de ce type de matériel au laboratoire, la totalité de ce travail a été réalisée avec un analyseur de carbone de marque DOHRMANN modèle Phoenix 8000 utilisant un système d'oxydation chimique par voie humide. Après acidification de l'échantillon par l'acide phosphorique, le carbone minéral est éliminé sous forme de CO_2 par bullage d'azote. Le persulfate de sodium est ensuite introduit dans l'échantillon. Cet oxydant réagit avec le carbone organique de l'échantillon à $100^\circ C$ pour former du CO_2 qui est à nouveau purgé de la solution et détecté par infrarouge. La quantité de CO_2 est proportionnelle à la masse de carbone contenue dans l'échantillon. Le seuil de détection est estimé à environ $0,2 \text{ mg C.L}^{-1}$. Les échantillons de lixiviats dosés sont préalablement filtrés sur $0,45 \mu m$ et dilués afin d'avoir des valeurs comprises dans la gamme fixée à 0,1-20 mg C/L.

Conscient du biais que pouvait induire la présence de chlorures, Labanowski (2004) a optimisé l'analyse en ajoutant à la solution d'oxydant, 0,01M de nitrate d'argent afin de catalyser et d'améliorer l'oxydation chimique. Cette concentration d' $AgNO_3$ a été choisie comme un compromis entre une bonne oxydation de la matière organique sans que le précipité $AgCl_2$ n'altère le bon fonctionnement de l'appareil.

La mesure de la concentration totale en **Acides Gras Volatils** est déterminée grâce à une méthode potentiométrique: sur une prise d'essai de 25 mL d'échantillon, le pH est ajusté à 3,5 avec H_2SO_4 (0,1N). Le lixiviat est ensuite chauffé pendant 3 minutes de manière à dégazer le dioxyde de carbone. La solution est ensuite refroidie à température ambiante et le pH est ajusté à 4 avec NaOH (0,1N) (volume V_1) puis à 7 (volume V_2). L'acidité volatile est déterminée par différence de ces volumes.

II-3-3 Dosage des cations et des anions

Les cations et les anions majeurs (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} et SO_4^{2-}) ont été dosés par chromatographie ionique sur un appareil DIONEX de marque DX-120 après avoir été dilués et filtrés sur une membrane en nitrate de cellulose de porosité 0,2 μm . Le détecteur est de type conductimétrique. Le principe consiste à injecter une partie de l'échantillon à l'intérieur d'un flux éluant. Les différents ions traversent alors une colonne qui va les séparer en fonction de leur affinité avec les sites échangeurs. 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 précision est de $\pm 5\%$.

II-3-4 Mesures d'absorbances UV – visible

Les mesures d'absorbances ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible mC2 SAFAS de bande passante 1 nm à double faisceau. La précision des mesures est de 0,005 unité DO entre 220 et 700 nm. Les cuves en quartz utilisées ont un trajet optique de 1 cm. Les mesures sont effectuées à 254 nm et 280 nm. Ces longueurs d'onde sont usuellement choisies pour le dosage de la MO, parce qu'elles représentent les longueurs d'onde d'absorption des systèmes conjugués (noyaux aromatiques) (Chin *et al.*, 1994). La longueur d'onde à 254 nm est caractéristique des composés polyphénols. Cette mesure permet également de déterminer l'indice SUVA ou encore l'absorbance UV spécifique (absorbance 254nm/COD) qui renseigne sur l'aromaticité et sur le caractère hydrophobe des molécules contenues dans un échantillon. Ce rapport peut s'exprimer en $\text{cm}^{-1}/\text{g C.L}^{-1}$ ou en $\text{L}/\text{cm}/\text{g C}$ et augmente avec l'aromaticité et le poids moléculaire des molécules. La longueur d'onde à 280 nm permet quant à elle 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).

Ainsi par la mesure d'absorbance il est possible de traduire l'aromaticité de la matière organique de l'échantillon. Certaines espèces minérales, comme les ions nitrates, peuvent également absorber en UV (200-300 nm), cependant leurs teneurs dans les lixiviats sont très faibles.

II-3-5 Dosage des métaux lourds

Les principaux métaux lourds étudiés sont : le cuivre, le nickel, le plomb, le cadmium, le fer et le zinc, ces derniers étant les plus fréquemment retrouvés dans les lixiviats d'ordures ménagères. Les échantillons sont préalablement filtrés sur des membrane de porosité 0,45 μm puis minéralisés à chaud par l'eau régale (3 volumes de HCl pour 1 volume de HNO_3) afin d'éviter les interactions de la matrice organique. Les concentrations en ions métalliques ont été déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique four VARIAN SpectrAA 800 disposant d'un système de correction Zeeman de l'absorption de la matière organique. La limite de détection est de l'ordre de 0,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ et varie selon l'élément à doser (Tableau XVI).

Tableau XVI : Limites de détections des principaux métaux lourds

Métaux	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 du cuivre et du nickel a nécessité l'utilisation de modificateurs de matrice ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, ADPH (ammonium dihydrogène-phosphate)) pour limiter les effets de matrice encore importants même après minéralisation. Le dosage du fer et du zinc étant difficilement réalisable et répétable avec le spectrophotomètre four du fait de leur forte présence dans le milieu et de gammes de mesure proposées trop faibles, les mesures ont été effectuées avec un spectrophotomètre d'absorption atomique flamme VARIAN SpectrAA 220. La limite de détection est de l'ordre de $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 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.

Tous ces paramètres permettent d'évaluer l'état de dégradation d'un déchet. En revanche, utilisés seuls, ils semblent insuffisants pour déterminer l'état de stabilisation des déchets. C'est pourquoi une étude plus intrinsèque de la MO a été réalisée en appliquant différents protocoles de fractionnement en fonction du caractère hydrophobe des molécules et de leurs poids moléculaires apparents. En effet, compte tenu de l'évolution de cette matière organique au cours du temps, de nombreux auteurs ont mis en évidence l'intérêt d'étudier cette matrice comme un indicateur de dégradation et/ou de stabilisation des déchets (Labanowsky *et al.*, 2003 ; François *et al.*, 2006).

II-4 Fractionnement de la Matière Organique

II-4-1 Fractionnement de la MO en fonction du PMA

Le principe de l'ultrafiltration consiste à appliquer une pression suffisante sur un liquide en contact avec une membrane semi-perméable de façon à ce que les molécules du solvant et celles du soluté, dont la taille est inférieure à celles des pores, passent à travers la membrane. Les essais ont été réalisés dans des cellules d'ultrafiltration frontale à agitation magnétique Millipore (capacité de 400 mL) en mode diafiltration dans le but de réduire les phénomènes de polarisation de concentration à la surface de la membrane (Lagier, 2000 ; De Guardia *et al.*, 2002). En effet, ces phénomènes peuvent intervenir et ainsi sous estimer la quantité de carbone organique qui peut traverser la membrane (Lagier, 2000). Ils sont dus à une accumulation progressive des espèces (molécules ou particules) arrêtées à la surface de la membrane. Il s'en suit une diminution du flux d'ultrafiltrat et une variation de la sélectivité de la membrane. En cours de filtration, les ions et les molécules organiques s'accumulent à proximité de la membrane. Leur concentration est donc plus élevée à la surface de la membrane que dans le cœur de l'écoulement tangentiel. Il se crée une zone où la concentration augmente, du cœur de l'écoulement vers la membrane, avec une valeur maximale à la surface de celle-ci. Cela survient à cause du transport rapide des solutés par convection vers la membrane comparativement à leur lente rétrodiffusion vers le cœur de l'écoulement. C'est ce qu'on appelle la polarisation de la concentration. La première conséquence de ce phénomène est l'augmentation du gradient de pression osmotique de part et d'autre de la membrane et donc la réduction de la force motrice de perméation de l'eau à travers la membrane. Le mode de diafiltration, qui consiste à maintenir un volume constant dans la cellule en remplaçant le volume ultrafiltré par une solution sans soluté mais à la force ionique du lixiviat, permet d'éviter ces phénomènes de polarisation de concentration. Logan & Jiang (1990) montrent que pour des concentrations inférieures à 100 mg C/L , ce phénomène devient négligeable. De plus d'après Lagier (2000), les résultats en mode diafiltration, où le volume d'échantillon reste constant, sont peu influencés par la pression appliquée contrairement au mode concentration, où le volume de retentat diminue.

Les membranes utilisées sont des membranes de type YM (Millipore), de diamètre 76 mm et de seuils de coupure 30, 3 et 1 kDa. Ce type de membranes a déjà été utilisé dans de nombreux travaux (Lagier, 2000 ; De Guardia *et al.*, 2002 ; Assemi *et al.*, 2004 ; Labanowski, 2004) et elles ont été choisies de manière à pouvoir comparer les résultats obtenus avec ceux de la littérature. Ce sont des membranes hydrophiles de technologie avancée, constituées de cellulose régénérée, permettant une récupération maximale du produit de part une faible adsorption. Ces membranes sont considérées comme non chargées et sont couramment utilisées pour ultrafiltrer les substances humiques (Legube *et al.*, 1990 ; Clark & Jucker, 1993 ; Shaw *et al.*, 1994 ; Kùchler & Miekelev, 1994 ; Lagier, 2000 ; Labanowski, 2004). En outre, Trebouet (1998) indique qu'elles sont les plus adaptées pour ultrafiltrer des lixiviats de décharge d'ordures ménagères. Les membranes sont rincées abondamment à l'eau distillée avant chaque utilisation. Elles sont régénérées (dès que l'apparition de couleur sur la membrane est constatée) selon les prescriptions du fabricant. L'agitation magnétique qui permet de minimiser les phénomènes de polarisation est ajustée de manière à ce que le vortex ne représente pas plus d'un tiers de la hauteur du liquide. La pression, nécessaire à la récupération des ultrafiltrats, est imposée par de l'azote (pression de 3 bars) dans la mesure où il est un gaz pur. Cependant, le nombre d'essais réalisés étant élevés et entraînant une consommation importante d'azote, des essais ont également été réalisés sous air comprimé. Au préalable, il a été vérifié que l'oxygène n'avait pas d'influence sur la filtration. En effet, on peut s'attendre à une oxydation des composés organiques et par conséquent à une modification de la répartition des poids moléculaires apparents au sein de la matière organique du lixiviat, ce qui n'a pas été le cas.

Le protocole d'ultrafiltration est donné *Figure 6*.

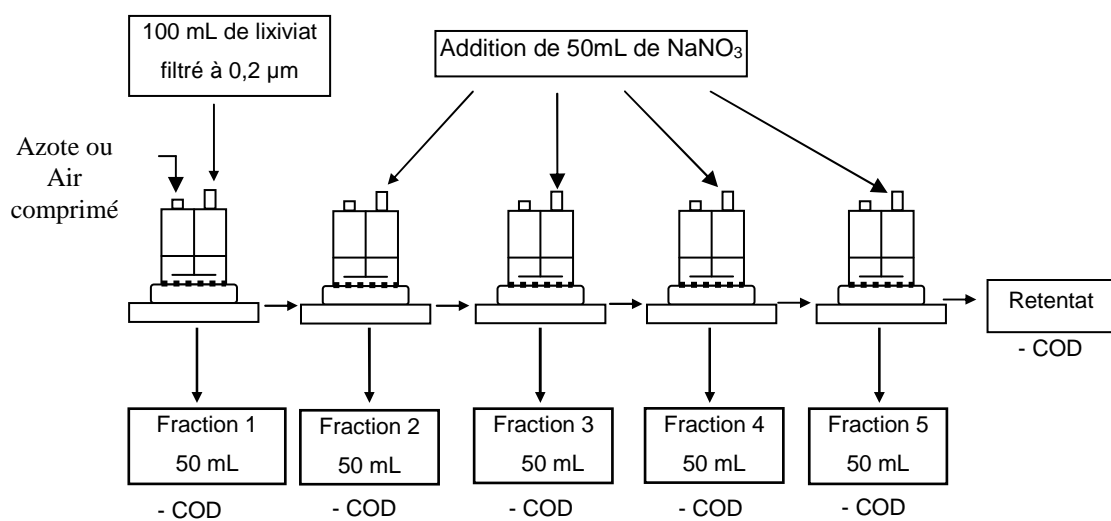


Figure 6 : Protocole d'ultrafiltration du lixiviat réalisé en mode diafiltration

100 mL de lixiviat filtré sur membrane en nitrate de cellulose de porosité 0,2 µm sont introduits dans la cellule sachant que les lixiviats étudiés ont tous été dilués de manière à avoir des échantillons dont la teneur en COD se situe autour de 150 mg C/L limitant ainsi les phénomènes de polarisation de concentration. La pression appliquée est de 3 bars. Lorsque 50 mL sont récupérés, 50 mL de solution de NaNO₃ de même force ionique que le lixiviat filtré sont ajoutés dans la cellule. La détermination de la force ionique est possible grâce à l'équation empirique de MARION-BABCOCK (Sposito, 1989). Cette équation n'est valable que pour des forces ioniques inférieures à 0,3 mol/L et elle nécessite la mesure de la conductivité de la solution.

$$\text{Log } I = 1,159 + 1,009 \log \chi \quad \text{avec } I \text{ en mmol/L et } \chi \text{ en dS/m.}$$

Une fois la force ionique du lixiviat filtré déterminée, la solution de NaNO_3 de même force ionique est préparée à l'aide de la formule $I = \frac{1}{2} [\sum(\text{C}_i\text{Z}_i^2)]$. Cette formule permet de déterminer la concentration de la solution de NaNO_3 nécessaire et donc la masse de composés à peser. Cinq fractions de 50 mL sont ainsi récupérées après filtration sur la membrane de 30 kDa et la teneur en COD de chaque fraction est mesurée ainsi que celle du rétentat. A partir de la mesure de 5 perméats successifs, on peut déterminer une fonction exponentielle et extrapoler les résultats à un nombre infini de diafiltrats. En intégrant cette fonction on peut ainsi déterminer la quantité de carbone totale susceptible de passer à travers la membrane. Considérant comme négligeable la teneur en COD dans la fraction 5, seul les quatre premières fractions sont alors mélangées. 100 mL de ce mélange sont prélevés pour continuer la filtration sur une membrane de seuil de coupure plus faible dans le but d'obtenir une répartition de la matière organique dissoute du lixiviat suivant le poids moléculaire apparent. Cinq fractions sont également récupérées au cours de la filtration sur cette deuxième membrane et la teneur en COD est déterminée pour chaque fraction ainsi que pour le rétentat. Cette opération est renouvelée pour chaque seuil de coupure et la mesure des teneurs en COD des différentes fractions permet de déterminer les pourcentages de COD étant passés à travers un filtre de porosité $0,2\mu\text{m}$ et dont les poids moléculaires apparents sont supérieurs à 30 kDa, compris entre 30 kDa et 3 kDa et inférieurs à 3 kDa.

Malgré la simplicité apparente de cette technique, de nombreux paramètres peuvent avoir une influence sur le passage des molécules à travers la membrane (pH, force ionique, pression...) (Lagier, 2000 ; Assemi *et al.*, 2004). En effet, le changement du pH de la solution provoque souvent des changements dans la conformation des molécules. Des problèmes d'interactions entre la membrane et les composés dissous peuvent également se produire. Cette technique présente l'inconvénient de ne pas différencier les composés organiques des composés minéraux, de plus, les fractions organiques obtenues n'appartiennent pas à un groupe bien défini de molécules. Il peut également y avoir des interactions entre la membrane et les composés dissous (Clark & Jucker, 1993 ; Le Coupannec, 1999). Néanmoins, un des principaux avantages de ce procédé est qu'il est fondé sur des critères physiques et qu'il ne fait pas intervenir de réactifs chimiques. Ceci permet donc d'éviter toute modification de la structure des molécules organiques.

II-4-2 Fractionnement de la MO en fonction du caractère hydrophobe des molécules

II-4-2-1 Détermination du pourcentage en acides de type humique

Les humines, insolubles à tout pH, sont éliminés par filtration sur membrane en fibre de verre de porosité $1,2\mu\text{m}$ puis sur membrane en nitrate de cellulose de porosité $0,45\mu\text{m}$. Les acides humiques, quant à eux insolubles à pH acide, sont déterminés par acidification à pH 2 en appliquant le protocole de Schnitzer & Khan (1972) (*Figure 7*).

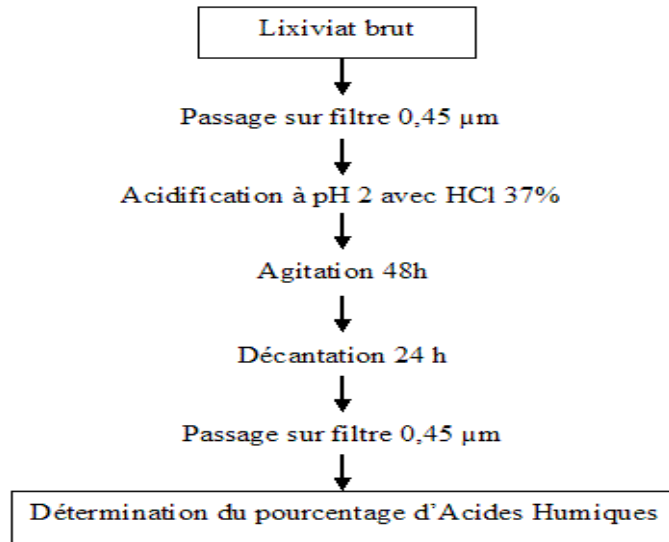


Figure 7 : Détermination du pourcentage en acides de type humique selon le protocole de Schnitzer & Khan (1972)

II-4-2-2 Détermination du pourcentage en substances de type hydrophobe, transphilique et hydrophile

Le fractionnement de la matière organique dissoute repose sur l'utilisation en série de résines DAX-8 et XAD-4.

➤ Caractéristiques et conditionnement des résines

Les résines DAX et XAD sont des billes dures et insolubles à base de polymères macroporeux et non chargés. La résine Supelite DAX-8 est de nature acrylique et présente une légère polarité. La résine Amberlite XAD-4 présente une structure de type styrène-divinylbenzène et est considérée comme non polaire. Les surfaces spécifiques de ces deux résines sont respectivement de 160 et 725 m²/g. La granulométrie de la résine DAX-8 est comprise entre 40 et 60 mesh (1 mesh = 0,0074 mm) avec un diamètre de pores de l'ordre de 225 Å, ces valeurs étant respectivement de 20 à 60 mesh et 40 Å pour la résine XAD-4. Pendant longtemps la résine Amberlite XAD-8 a été utilisée mais n'étant plus commercialisée, elle a été remplacée par la DAX-8. Peuravuori *et al.* (2002) rapportent que les caractéristiques techniques, c'est-à-dire la taille des pores et la surface spécifique, de la résine DAX-8 diffèrent légèrement de celles de la résine XAD-8. Ainsi, de part une surface spécifique un peu plus importante pour la résine DAX-8 (160 m²/g contre 140 m²/g pour la résine XAD-8), la capacité de rétention de cette résine est plus élevée que celle de la résine XAD-8. En effet, ces mêmes auteurs observent une augmentation de la rétention de 19 ± 6% des substances humiques des eaux naturelles. Ce résultat conforte celui obtenu par Farnworth (1995) qui rapporte que la résine DAX-8 adsorbe pratiquement trois fois plus les substances humiques des sols que la résine XAD-8. Labanowski (2004) a comparé l'efficacité des résines XAD-7, DAX-8 et XAD-8 vis-à-vis de la rétention de la MO d'un lixiviat. Il a montré que la résine DAX-8 permettait de retenir plus de composés organiques et avait une meilleure efficacité vis à vis des composés hydrophobes d'un lixiviat, permettant ainsi un meilleur fractionnement des substances de type humique.

Les résines sont commercialisées sous forme sèche et demandent donc à être conditionnées avant utilisation. Le protocole suivant est utilisé: la résine sèche est transférée dans un bécher dans lequel on ajoute du méthanol de manière à recouvrir la résine avec environ 2,5 à 5 cm de méthanol. La résine est agitée doucement pendant une minute puis on laisse reposer le mélange pendant 15 minutes. Le méthanol est ensuite remplacé par de l'eau distillée avant d'agiter le mélange et de le laisser reposer 5 à 10 minutes. Les résines sont ensuite rincées en colonne avec de l'eau distillée à pH 2 jusqu'à l'obtention d'une teneur en COD inférieure à 0,5 mg C/L. Après utilisation des résines, elles sont désorbées avec un mélange acétonitrile-eau (25%-75%) puis à l'aide d'une solution de NaOH à 0,1M.

➤ Protocole de fractionnement en colonne

Les fractionnements ont été réalisés dans des colonnes en acier de différentes tailles : environ 100 cm³ (3 cm de Ø et 14 cm de hauteur), environ 10 cm³ (1,2 cm de Ø et 9,2 cm de hauteur) et environ 7 cm³ (1,4 cm de Ø et 4,5 cm de hauteur). Les résines une fois rincées et conditionnées à pH 2 sont introduites dans les colonnes en prenant soin de ne jamais laisser les résines au contact de l'air.

Un même coefficient de capacité k' (Cf partie I, pages 47-49), correspondant à la masse de composés sur la résine/la masse de composés dans la phase mobile, a été choisi pour l'ensemble des fractionnements effectués. Dans la littérature ces valeurs sont rarement précisées, ce qui rend les comparaisons difficiles, mais les valeurs les plus fréquemment retrouvées sont 100, 50, 25 et 5. Labanowski (2004) a montré qu'une valeur de k' , comprise entre 0 et 100, est adaptée pour le fractionnement de lixiviat, mais aussi de milieux terrestres et d'eaux naturelles permettant une comparaison entre les différents milieux. Or, un des objectifs au cours de cette étude est de suivre l'évolution de la matière organique des lixiviats au cours du temps et de pouvoir comparer les lixiviats entre eux d'où la nécessité de se placer toujours à un même k' . De plus, souhaitant évoluer vers un kit d'analyses à partir de tubes pré-conditionnés et donc avec des volumes d'échantillons faibles, nous avons choisi de travailler avec un coefficient de capacité k' égal à 25. Le volume d'échantillon est déterminé grâce à la formule suivante : $V_{ech} = 2 * V_0 * (1 + k')$ avec

V_0 : le volume mort de la colonne de résine (60% du volume du lit)

V_{ech} : le volume d'échantillon filtré à passer sur la résine.

Les volumes d'échantillons à faire percoler sont donc différents selon la taille de la colonne et le volume de résine utilisé. Ainsi pour des volumes de résines de 60 mL, 10 mL et 5 mL, les volumes d'échantillons sont respectivement de 1812 mL, 312 mL et 156 mL.

L'échantillon à pH 2 est successivement passé sur la résine DAX-8 et sur la résine XAD-4. Ces différentes étapes permettent de séparer les composés de type hydrophobe qui sont adsorbés sur la résine DAX-8 à pH acide (pH 2) et qui sont représentés pour l'essentiel par les acides de type fulvique, les composés transphiliques adsorbés sur résine XAD-4 et les composés hydrophiles (dit non humiques) non adsorbés sur résines (*Figure 8*). L'échantillon est injecté à l'aide d'une pompe péristaltique (Symantec) à travers les colonnes remplies de résine à un débit variant de 120 mL/h à 50 mL/h. Certains auteurs comme Thurman *et al.*, (1978) préconisent des débits correspondants à deux volumes d'échantillon par volume de résine et par heure estimant que les facteurs de capacité chutent au-delà d'un tel débit. En revanche les valeurs de débits retrouvées dans la littérature peuvent être très différentes. Martin-Mousset *et al.*, (1997) ont notamment utilisé des débit de $4V/V_r/h$.

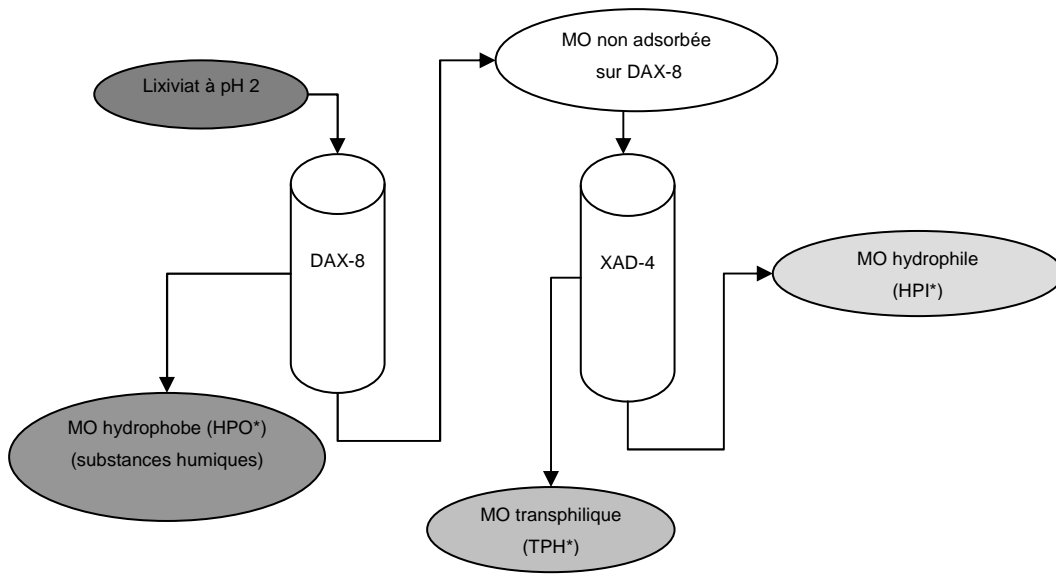


Figure 8 : Protocole de fractionnement de la MO en colonne

Les proportions relatives de chaque fraction sont déterminées par mesure du COD en entrée et en sortie de colonne en prenant soin, à chaque fois d'évacuer les volumes morts des colonnes et des tuyaux. Les pourcentages des fraction sont calculés comme suit :

$$\begin{aligned} \% \text{ HPO} &= 100 * [(\text{COD}_i - \text{COD}_{\text{DAX-8}}) / \text{COD}_i] \\ \% \text{ TPI} &= 100 * [(\text{COD}_{\text{DAX-8}} - \text{COD}_{\text{XAD-4}}) / \text{COD}_i] \\ \% \text{ HPI} &= 100 * (\text{COD}_{\text{XAD-4}} / \text{COD}_i) \end{aligned}$$

Les échantillons présentant une forte charge organique ont été préalablement dilués avant le passage sur résine. La dilution d'un échantillon atteint aussi bien la matière organique que les ions. Or, la force ionique d'un milieu est fixée par la concentration en ions, et toutes modifications de cette force ionique affectent la conformation et la réactivité de la matière organique (Schnitzer, 1991). Les résines XAD étant définies comme non ioniques, les changements de la teneur en sels n'interfèrent en rien sur leurs propriétés de rétention. Par conséquent toute modification de la rétention est uniquement due à la matrice organique en elle même. Labanowski (2004) a montré qu'une modification de la force ionique initiale d'un échantillon n'engendrait aucune modification de la rétention sur résine DAX-8 et XAD-4, l'acidification à pH 2 masquant très certainement l'effet potentiel de la modification de force ionique.

➤ Protocole de fractionnement en batch

A ce jour, les méthodes de fractionnement sont exclusivement réalisées en colonne et donc en laboratoire par des personnes expérimentées. En revanche cette méthode est longue, fastidieuse et surtout réalisable uniquement en laboratoire d'où l'intérêt de créer un kit d'analyses à partir de tubes pré-conditionnés, qui permettrait de fractionner la MO de manière plus simple et plus pratique, autorisant ainsi une systématisation de l'analyse. En effet, en qualifiant et quantifiant rapidement la nature de la matière organique, cette invention constituerait un outil d'aide à la décision lors de l'expertise d'un effluent avant l'orientation sur les filières de traitement, un outil d'aide à l'exploitation et à l'optimisation de ces filières, et un moyen d'évaluation du procédé.

Des essais en batch ont été réalisés dans le but de déterminer s'il était possible d'établir des correspondances entre les résultats obtenus en colonne et ceux obtenus en batch. Ils consistent à mettre en contact un volume de résine fixe avec un volume d'échantillon variable. Ces volumes ont été calculés grâce à la formule : $V_{ech} = 2 \cdot V_0 \cdot (1+k')$ en fixant différents coefficients de capacité variant de 50 à 5 par pas de 5. En revanche, ces coefficients de capacités, notés k'' , sont différenciés de ceux définis pour les essais en colonne dans la mesure où l'on utilise la même formule pour déterminer les volumes d'échantillons alors que les volumes morts sont différents pour les essais en colonne et en batch. De plus, souhaitant simplifier au maximum l'analyse de manière à ce qu'elle soit accessible à tous et réalisables par des personnes non expérimentées, nous n'aborderons plus la notion de facteur de capacité lors des essais en batch mais nous raisonnerons simplement en terme de volumes d'échantillon.

Selon le même principe qu'en colonne, l'échantillon est successivement mis en contact avec la résine DAX-8 puis avec la résine XAD-4. Les flacons sont placés sur un secoueur et agités pendant un temps t au bout duquel une mesure de COD est effectuée. Les volumes de résine utilisée sont de 10 mL et 5 mL avec des volumes d'échantillon variant respectivement de 612 mL à 72 mL et de 306 mL à 36 mL comme l'indique le Tableau XVII.

Tableau XVII : Volume d'échantillon utilisé en fonction du facteur de capacité en batch (k'') et du volume de résine.

k''	$V_{\text{échantillon avec}}V_{\text{résine}} = 10 \text{ mL (mL)}$	$V_{\text{échantillon avec}}V_{\text{résine}} = 5 \text{ mL (mL)}$
50	612	306
45	552	276
40	492	246
35	432	216
30	372	186
25	312	156
20	252	126
15	192	96
10	132	66
5	72	36

Dans le but de développer le kit, une étude de faisabilité a été dans un premier temps effectuée. Des essais en colonne et en batch ont été réalisés sur un lixiviat dit stabilisé afin de tenter d'établir des correspondances entre les résultats obtenus selon les deux méthodes. Le choix de ce lixiviat a été conditionné par la proximité du site mais également parce que le laboratoire possède une grande quantité de données et donc de connaissances concernant les caractéristiques du lixiviat et son évolution depuis ces dix dernières années. Ces principales caractéristiques sont données *Tableau XVIII*.

Tableau XVIII : Caractéristiques du lixiviat utilisé pour l'étude de faisabilité du kit (lixiviat de Crézin)

Paramètres	Unités	Précision	Valeurs
pH	pH	± 0,1	7,2
χ	mS/cm	± 0,01	4,35
DCO	mg O ₂ .L ⁻¹	± 20	520
DBO ₅	mg O ₂ .L ⁻¹	± 20	85
COD	mg C.L ⁻¹	± 0,2	150,0
NTK	mg N.L ⁻¹	± 0,1	294,1
Absorbance (1/10) 254 nm		± 0,005	0,246

Cette étude de faisabilité a permis de définir les conditions opératoires telles que le volume de résine, les volumes de lixiviat et les conditions d'agitation à respecter (réalisation de cinétiques). Après avoir montré qu'il était possible d'établir des correspondances entre les résultats obtenus en colonne et ceux obtenus en batch une campagne d'essais et de validation a été menée, en collaboration avec le CReeD, sur des lixiviats d'âges, d'origines et de compositions différentes. Les lixiviats utilisés sont issus de sites confidentiels. Leurs caractéristiques sont données *Tableau XIX*. L'évolution du fractionnement de la MO des quatre casiers pilotes a également été suivie par l'intermédiaire de fractionnement en colonne et en batch.

Tableau XIX : Principales caractéristiques des lixiviats utilisés pour la campagne d'essais et de validation pour le développement du kit

Paramètres	Précision	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
pH	± 0,1	7,8	7,9	8,4	7,8	7,2	8,3	7	7,3	7,5	7,9	7,5	8,1	7,6	8,6	6,1	6,7
X (mS/cm)	± 0,01	3,95	7,84	6,87	5	8,66	4,62	8,57	6,67	19,37	14,85	12,641	20,1	6,34	21,81	8,94	7,22
DCO (mg O ₂ /L)	± 20	436	654	1000	778	889	1044	1000	1392	2272	2444	2352	5455	4160	6110	6144	7332
DBO ₅ (mg O ₂ /L)	± 20	35	20	55	85	65	115	115	180	190	300	210	760	350	650	2500	860
COD (mg C /L)	± 0,2	81,5	186,1	185,3	171,2	379,3	248,2	404,5	493,1	406,8	678,6	707,4	1493,2	1481,6	3922,1	3170,3	2393,3
UV 254nm	± 0,005	1,7	4,7	3,97	3,06	6,32	5,6	8,92	7,97	6,3	10,97	10,16	23,6	23,1	44,2	21,3	2,65
indice SUVA (L/cm/gC)	/	21	25,3	21,4	17,9	16,7	22,6	22,1	16,1	15,5	16	14,3	16	15	11,3	7	1,1
Phases de dégradation		Fin de méthanogénèse							méthanogénèse							acidogénèse	

Rq : les absorbances UV ont été remultipliées par un facteur de dilution de 10 ou 100 selon les lixiviats.

Ces lixiviats ont des caractéristiques très différentes. Certains correspondent à des phases d'acidogénèse (pH acides et charges organiques élevées), d'autres à des phases de méthanogénèse plus ou moins avancées. Ces lixiviats sont également issus de déchets d'origines différentes (DMA, DIB, mélange de DMA et DIB, et autres...) et de déchets ayant subi différents traitements : recirculation du lixiviat, prétraitement mécanique et biologique, ou enfouissement selon l'arrêté de 1997.

Le développement du kit sera détaillé et présenté dans le Chapitre 2 de la Partie III « Résultats et Discussions ».

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Chapitre 1 : Etude de la charge organique, minérale et métallique dans les lixiviats issus des pilotes expérimentaux

Chapitre 2 : Développement d'un kit d'analyse permettant de fractionner la Matière Organique

Chapitre 3 : Etude du fractionnement de la Matière Organique contenue dans les lixiviats issus des pilotes expérimentaux

Chapitre 1 : Etude de la charge organique, minérale et métallique dans les lixiviats issus des pilotes expérimentaux

Toutes les analyses de paramètres globaux ont été réalisées dès réception des lixiviats et ont permis un suivi au cours de la durée d'exploitation des casiers expérimentaux. Les valeurs mesurées ont été comparées entre elles dans le but d'obtenir des informations sur l'état de dégradation de chacun des déchets en tentant de déterminer les indicateurs les plus pertinents. Une étude de la charge organique a été réalisée en effectuant un suivi des paramètres globaux liés à la MO. Une étude de la charge minérale a également fait l'objet de ce travail. Les mesures de conductivité et des concentrations en anions et cations donnent une information globale sur la quantité de sels relargués par les déchets et permettent d'évaluer la pollution minérale présente dans les effluents. Une quantification de la charge métallique a complété cette étude en déterminant les concentrations totales de différents métaux les plus fréquemment retrouvés dans les lixiviats.

Des problèmes lors de la mise en route du casier Témoin ont été rencontrés notamment avec une production tardive et peu importante de lixiviat (Cf partie II p 60), d'où le nombre réduit d'analyses. Les lixiviats récupérés lors des premiers prélèvements présentent des caractéristiques atypiques avec notamment une charge organique très faible, ce qui rend, aujourd'hui, l'interprétation des résultats difficile. Le lixiviat, de couleur très claire, est très peu chargé, comme si la lixiviation des déchets ne se faisait pas normalement. Il est possible qu'une faible quantité de lixiviat ait été diluée dans de l'eau de condensation formée entre la géomembrane et la paroi du casier et que les jus récupérés soient en fait plus des condensats que des lixiviats au sens propre du terme. Ces premiers constats et la faible production de lixiviat ont ainsi mis en évidence des problèmes de fonctionnement au niveau du casier Témoin. L'ouverture du casier a donc été nécessaire de manière à repérer l'origine du dysfonctionnement. Une fuite au niveau du système d'arrosage a été trouvée nécessitant alors une intervention. Le casier n'a pu être réparé et remis en fonctionnement qu'au cours du 22^{ème} mois rendant quasiment ininterprétable la majeure partie des résultats. Seuls les résultats les plus pertinents seront présentés dans ce rapport.

Les déchets n'ayant pas tous été enfouis à la même date compte tenu des différents prétraitements appliqués, nous raisonnerons en terme de nombre de mois d'enfouissement avec pour référence le mois 0 correspondant à la date d'enfouissement pour chaque casier. Il est également important de souligner que les résultats donnés dans ce chapitre seront donnés sous formes de concentrations et ne permettent donc pas de comparer les différents procédés entre eux mais seulement d'apprécier la qualité des lixiviats émis.

I- Etude de la charge organique

I-1 Evolution de la concentration en AGV

La concentration en AGV est un paramètre caractéristique des premières phases de dégradation et le suivi de son évolution permet d'estimer l'état de dégradation des déchets. La détermination de l'acidité volatile permet de mettre en évidence les composés organiques à faible chaîne comme l'acide propionique, butyrique ou valérique. Lors de la méthanogénèse, ils peuvent devenir des inhibiteurs s'ils sont présents en trop grande quantité (Yuen *et al.*,

1995). Les évolutions des concentrations totales en AGV dans les lixiviats Bioréacteur et PTB sont respectivement données *Figure 9* et *Figure 10*.

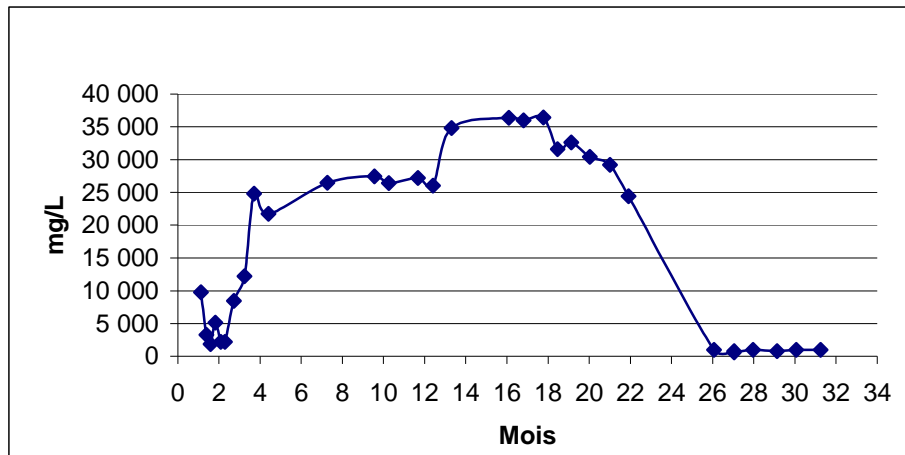


Figure 9 : Evolution de la concentration en AGV dans le lixiviat Bioréacteur

La concentration initiale en AGV dans le lixiviat Bioréacteur est de 10 g/L au début de l'étude. Cette concentration diminue progressivement aux environs de 2 g/L jusqu'au troisième mois avant d'augmenter considérablement durant les mois suivants jusqu'aux environs de 20 g/L, concentration fréquemment retrouvée dans des lixiviats en phase acidogène (Ehrig, 1989 ; Robinson & Gronow, 1993). En revanche une accumulation en AGV est observée à partir du 12^{ème} mois avec des concentrations dépassant 35 g/L. Cette forte concentration est due à la dégradation, lors des premières phases, de l'importante quantité de MO initialement présente dans le déchet et à la recirculation du lixiviat. En effet, des volumes d'eau recirculés importants génèrent un lessivage plus fort des déchets et un effet d'accumulation dans le lixiviat qui n'est pas renouvelé. Cette constance de la composition des lixiviats à partir du 10^{ème} mois met en évidence un certain équilibre entre le déchet et la phase liquide. En effet, la dilution des lixiviats réinjectés induite par les ajouts d'eau claire successifs (aux mois 12,6 ; 15,2 ; 16,6 ; 17,5 et 20,7) n'ont aucun effet sur les lixiviats produits qui se rechargent en polluant quasiment à l'identique. Ceci a eu pour conséquence de bloquer la dégradation des déchets et d'empêcher la mise en place de la phase méthanogène. La concentration en AGV est en effet un paramètre essentiel à suivre, notamment dans le cas du bioréacteur anaérobie, si l'on souhaite un fonctionnement optimal du procédé. Le suivi régulier de ce paramètre a permis d'adapter le volume de lixiviat à recirculer en adoptant une nouvelle stratégie de recirculation consistant à alterner les phases de recirculation avec des phases de repos. Cette option avait également été préconisée par Mac Creanor (1998) estimant que l'alternance de phases avec et sans recirculation permettait d'augmenter la dispersion latérale, d'éviter la saturation et donc les risques de fuite et de faciliter la libre circulation du biogaz accumulé. Suite à la mise en place de cette nouvelle stratégie à partir du quinzième mois, une diminution progressive et rapide de la concentration en AGV a pu être observée avec des valeurs inférieures à 1 g/L correspondant à des teneurs retrouvées dans des lixiviats en phase méthanogène (Ehrig, 1989 ; Robinson & Gronow, 1993). Cette modification brusque est en effet très bien corrélée avec la reprise de la recirculation (période n°3) de lixiviats préalablement dilués.

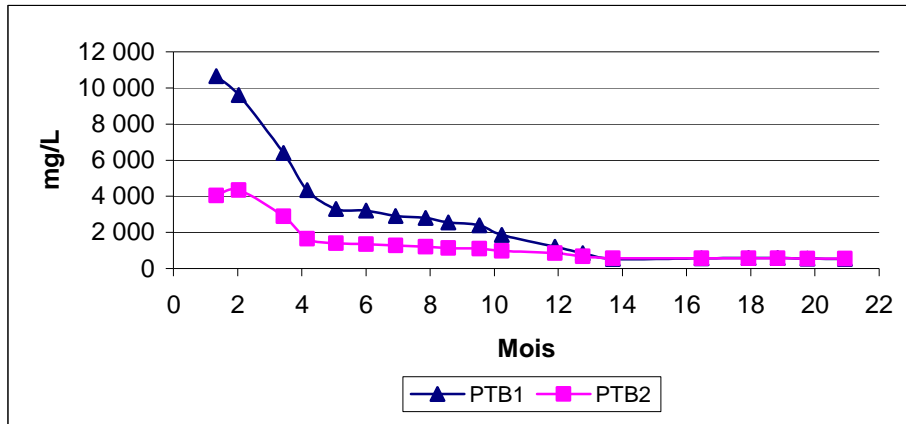


Figure 10 : Evolution de la concentration en AGV dans les lixiviats PTB

Les concentrations retrouvées dans les lixiviats PTB sont identiques ou inférieures à celles mesurées dans le lixiviat Bioréacteur. De plus, les concentrations diminuent fortement durant les quatre premiers mois, contrairement au lixiviat Bioréacteur où les teneurs en AGV augmentent. La concentration initiale en AGV après un mois d'enfouissement est de 10,6 g/L pour le lixiviat PTB1 contre 4 g/L pour le lixiviat PTB2. Cette différence de concentrations montre que les déchets ayant été prétraités plus ou moins longtemps ne sont pas au même stade de dégradation un mois après l'enfouissement et donc vraisemblablement au moment de l'enfouissement. La concentration en AGV du lixiviat PTB1, résultant des déchets ayant été prétraités pendant 12 semaines, est caractéristique de déchets en fin d'acidogénèse alors que la concentration en AGV du lixiviat PTB2, résultant de déchets ayant été prétraités durant 25 semaines, est caractéristique d'une phase méthanogène. Il semble que plus le prétraitement est long, plus les déchets à enfouir ont un état de dégradation avancé. Cependant, cette différence de concentration disparaît rapidement et l'évolution de la teneur en AGV, durant les mois suivants, est la même dans les deux lixiviats. La concentration diminue progressivement jusqu'à atteindre des valeurs aux environs de 500 mg/L caractéristiques d'une phase méthanogène.

I-2 Evolution du pH

Le pH est un indicateur qui permet de se situer dans les différentes étapes de dégradation des déchets. Les Figure 11, Figure 12 et Figure 13 donnent l'évolution du pH au cours du temps pour chaque lixiviat.

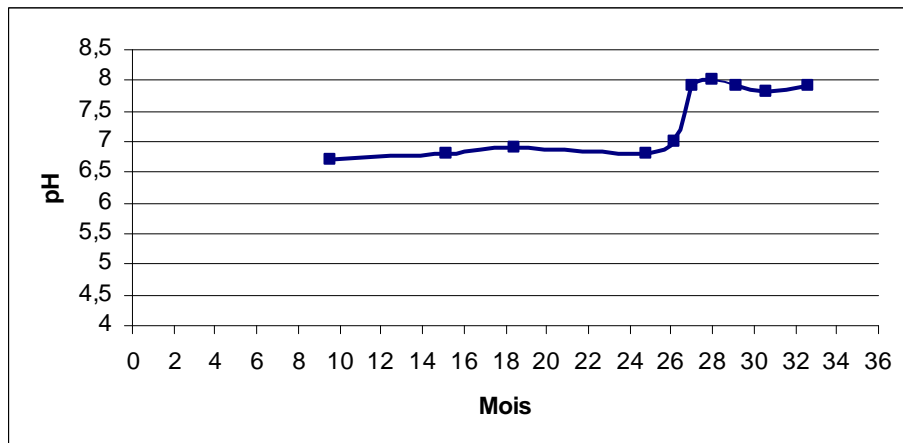


Figure 11 : Evolution du pH dans le lixiviat Témoin

Bien que peu représentatives, compte tenu que la lixiviation des déchets ne s'effectuait pas de manière optimale, les premières mesures de pH du lixiviat Témoin sont tout de même indiquées sur la figure 11. Ces valeurs sont inférieures à 7 et donc caractéristiques des premières phases de dégradation. Ce n'est qu'à partir du 26^{ème} mois que le pH devient supérieur à 7 c'est-à-dire quatre mois après la réparation et la remise en route du casier soit un temps très court. Il semble donc que la dégradation des déchets ait quand même eu lieu pendant les premiers mois de l'étude bien que les conditions d'humidité n'aient pas été optimales. De plus, on peut émettre l'hypothèse que l'ouverture du casier lors de la réparation du système de simulation des pluies a occasionné une entrée d'air au sein des déchets, contribuant peut être à l'accélération de leur dégradation.

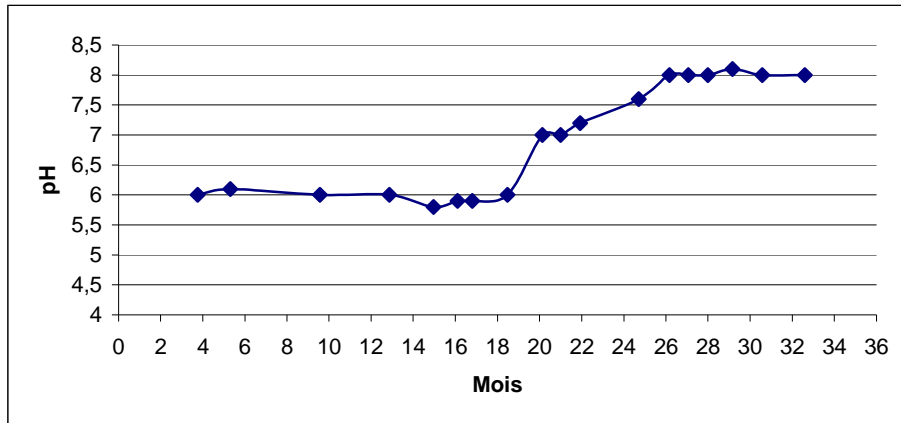


Figure 12 : Evolution du pH du lixiviat Bioréacteur en sortie de casiers

Les valeurs de pH mesurées tout au long de l'étude dans le lixiviat Bioréacteur sont en accord avec l'évolution des concentrations en acides gras volatils. Le lixiviat issu du casier Bioréacteur a un pH faible, de l'ordre de 6 jusqu'au 19^{ème} mois. Lors de la phase acidogène, le pH diminue jusqu'à 5-6 puis remonte au cours des phases suivantes et se stabilise autour de 7-8 durant la méthanogénèse. L'augmentation du pH à partir du 20^{ème} mois jusqu'à des valeurs proches de 8 correspond à la diminution de la concentration en AGV engendrée par la nouvelle stratégie de recirculation. De manière beaucoup plus ponctuelle, des analyses ont également été effectuées sur le lixiviat stocké dans la cuve de stockage avant d'être recirculé. Les mêmes évolutions ont été observées aux mêmes dates. En revanche, à partir du 22^{ème} mois le pH a progressivement augmenté jusqu'à atteindre des valeurs proches de 9 soit des valeurs élevées pour des lixiviats. Cette augmentation de pH pourrait s'expliquer par la mise en place, dans la cuve, d'une réaction de dénitrification pendant laquelle la consommation de protons nécessaire pour réduire les nitrates ou nitrites en azote moléculaire et/ou en oxyde d'azote gazeux, provoque une augmentation du pH. La réaction mise en jeu est la suivante :

$$\text{NO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow (1/2) \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}.$$

Le temps de séjour dans la cuve varie en effet selon que l'on est en phase de recirculation ou en phase de drainage. Durant les phases de recirculation, il varie entre 1 et 10 jours environ, suivant le volume de lixiviat dans la cuve. En phase de drainage il est compris entre 1,7 et 4,2 mois soit un temps beaucoup plus long. Or l'absence d'oxygène dans la cuve de stockage crée des conditions favorables à la mise en place d'une dénitrification et plus le temps de séjour du lixiviat dans la cuve est long, plus la dénitrification est importante. Or l'augmentation du pH dans la cuve est observée lors des phases II, III et IV où les phases de recirculation sont alternées avec des phases de repos.

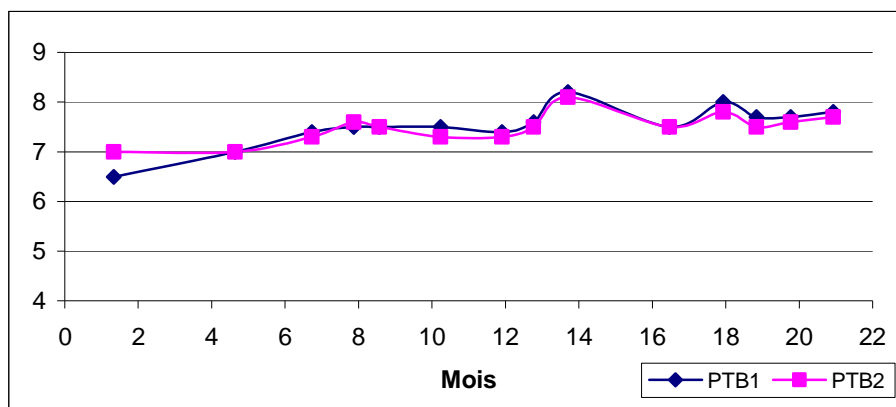


Figure 13 : Evolution du pH des lixiviats PTB

Les valeurs de pH des lixiviats PTB sont là encore en accord avec les concentrations en AGV. La teneur plus élevée en AGV mesurée un mois après l'enfouissement pour le lixiviat PTB1 se traduit par un pH inférieur à 7 ce qui confirme que les déchets PTB1 ont été enfouis alors qu'ils se trouvaient encore en phase d'acidogénèse contrairement aux déchets PTB2 dont le lixiviat a un pH supérieur à 7 dès le premier mois d'enfouissement. Ces résultats confirment les déductions précédemment faites à savoir que plus le déchet est prétraité, plus il est enfoui dans un état dégradé. On note donc une absence totale ou quasi totale des premières phases de dégradation, ces dernières ayant vraisemblablement eu lieu durant les étapes de prétraitement (Robinson *et al.*, 2005). Au cours des mois suivants, le pH varie peu et se situe entre 7 et 8. Si l'on prend en compte la durée des prétraitements, il semble donc que les déchets PTB1 et PTB2 soient respectivement passés en phase méthanogène en 8 et 6 mois contre 20 mois pour le lixiviat Bioréacteur. En revanche ce résultat est à prendre avec précaution compte tenu de l'accumulation en AGV qui a bloqué la mise en place de la méthanogénèse dans le cas du casier Bioréacteur.

I-3- Evolution de la DCO et du COD

La matière organique relarguée dans les lixiviats est considérée comme un bon indicateur de l'état de dégradation des déchets car elle subit de multiples transformations au cours des différentes étapes de dégradation. La Demande Chimique en Oxygène fait partie des principaux paramètres dont la mesure est imposée par la réglementation. Elle permet de déterminer la quantité de matière oxydable présente dans les lixiviats et permet d'estimer la matière organique. Toutefois certains composés comme les hydrocarbures aromatiques ou les hétérocycles (pyridine) ne sont pas oxydés par cette méthode. Le Carbone Organique Dissous s'avère être le paramètre le plus adapté pour évaluer la matière organique contenue dans un lixiviat. Les évolutions de ces deux paramètres au sein de chaque lixiviat ont été suivies et sont présentées *Figure 14*, *Figure 15*, *Figure 16* et *Figure 17*.

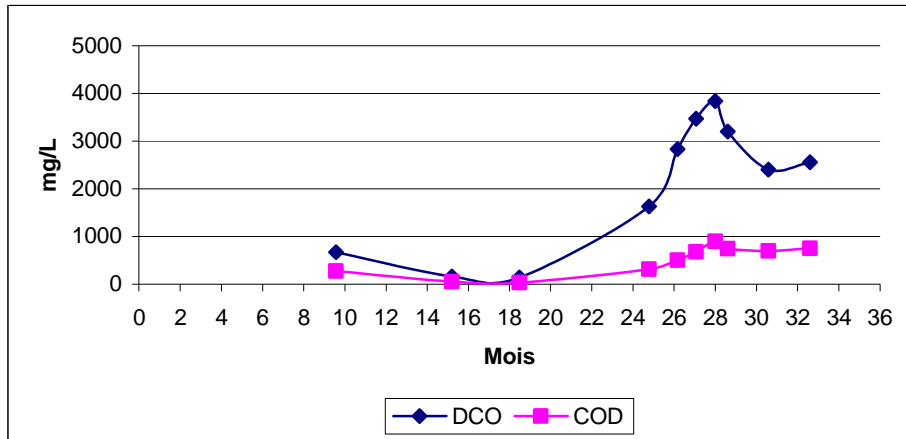


Figure 14 : Evolution de la DCO et du COD dans le lixiviat Témoin

Compte tenu du nombre réduit d'analyses et des dysfonctionnements rencontrés sur ce casier les résultats sont difficilement exploitables. Dès le départ une faible charge organique est notée traduisant une mauvaise lixiviation des déchets due à la fuite au niveau du système d'arrosage. Une diminution de la DCO et du COD est observée jusqu'à l'ouverture du casier pour réparation. Après remise en route du casier, ces valeurs augmentent progressivement jusqu'à des valeurs traduisant une phase méthanogène signifiant que malgré la mauvaise humidification des déchets, la dégradation semble tout de même avoir eu lieu. La phase d'acidogénèse n'a pu être mise en évidence à cause de la faible production voire même de l'absence de lixiviat durant les premiers mois de fonctionnement. En effet, le fort relargage de DCO, caractéristique des premiers mois de dégradation des déchets, n'a pas été observé du fait de l'absence de simulation de pluie et de la relative sécheresse du déchet enfoui initialement. Cette matière organique a sans doute été consommée in-situ par les micro-organismes qui semblent avoir eu le temps de s'acclimater et de favoriser le développement rapide des bactéries méthanogènes. Les valeurs de DCO et de COD observées sont relativement faibles avec notamment des valeurs de COD ne dépassant pas les 1000 mg/L.

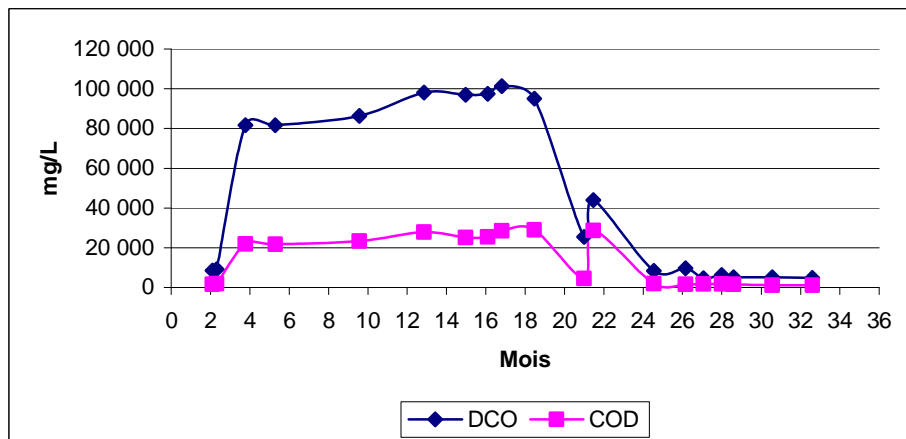


Figure 15 : Evolution de la DCO et du COD dans le lixiviat Bioréacteur

Les mêmes évolutions sont observées pour la DCO et le COD du lixiviat Bioréacteur. L'évolution de la charge organique a le même profil que l'évolution de la concentration en AGV. La charge organique a progressivement augmenté jusqu'à atteindre des valeurs proches de 100 g/L pour la DCO et de 30 g/L pour le COD, ces fortes concentrations étant dues à l'accumulation d'espèces lors de la recirculation. Suite à la diminution de la concentration en

AGV, la charge organique a considérablement diminué à partir du 20^{ème} mois et semble pour l'instant se stabiliser autour de 5g/L pour la DCO et autour de 1,5 g/L pour le COD sachant que ce dernier représente environ 90% du COT. Ces valeurs correspondent à des valeurs retrouvées dans la littérature pour des lixiviats en phase de méthanogénèse.

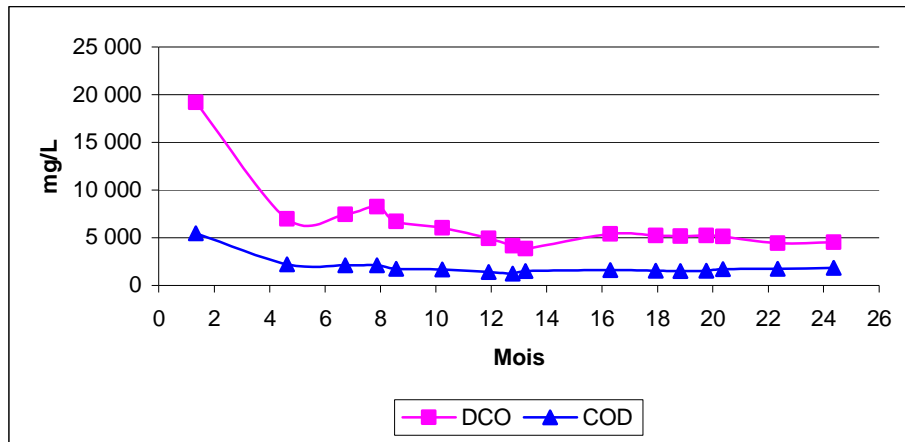


Figure 16 : Evolution de la DCO et du COD dans le lixiviat PTB1

La pollution organique relarguée par les déchets issus du casier PTB1 confirme les premiers résultats. La charge organique du lixiviat PTB1, durant les premiers mois suivant l'enfouissement, est bien plus faible que celle observée dans le cas du lixiviat Bioréacteur. La DCO du lixiviat PTB1 est toujours de 20 g O₂/L après un mois d'enfouissement confirmant ainsi que les déchets sont toujours en phase d'acidogénèse au moment de l'enfouissement. En effet si l'on compare cette valeur de DCO avec les résultats de Qasim & Chiang (1994) obtenus pour des lixiviats de différents âges, le lixiviat PTB1 correspondrait à un lixiviat issu d'un CSD en exploitation depuis un an, avec une gamme de valeurs variant entre 10 000 et 40 000 mg O₂/L. En revanche, une diminution progressive de la DCO et du COD est rapidement observée. Ces valeurs semblent se stabiliser dès le 4^{ème} mois autour de 5 g O₂/L pour la DCO et autour de 1,5 g C/L pour le COD soit des valeurs identiques à celles retrouvées dans le lixiviat Bioréacteur au bout du 24^{ème} mois de fonctionnement du casier.

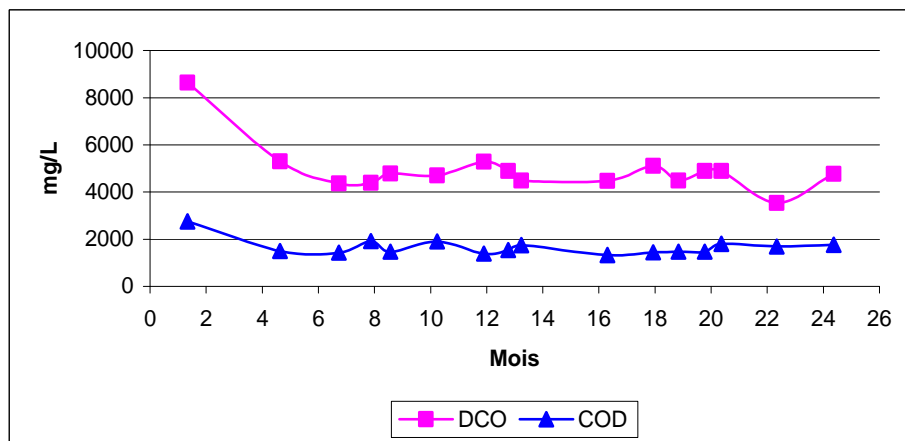


Figure 17 : Evolution de la DCO et du COD dans le lixiviat PTB2

Les mêmes évolutions que dans le lixiviat PTB1 sont observées pour le lixiviat PTB2. En revanche, on note que la DCO après un mois d'enfouissement est deux fois moins importante que dans le lixiviat PTB1. Cette valeur de DCO correspondrait, d'après Qasim & Chiang (1994) à un lixiviat issu d'un CSD en exploitation depuis 5 ans. Ces résultats confirment ainsi l'absence totale des premières phases de dégradation dans le cas du casier

PTB2 confirmant les données de la littérature (Robinson *et al.*, 2005). Il faut cependant noter que cette différence entre les deux lixiviats disparaît rapidement et que les valeurs de DCO et de COD semblent respectivement se stabiliser autour de 5 g O₂/L et de 2 g C/L. D'après Kjeldsen *et al.*, (2002) et Kang *et al.*, (2002), les lixiviats des deux casiers PTB correspondent à des lixiviats en phase méthanogène. Il semble en effet que les déchets des deux casiers tendent très rapidement (à partir du 4^{ème} mois) vers un même état de dégradation.

La dégradation de la MO s'est principalement effectuée durant les 4 premiers mois après l'enfouissement : environ 80% de la MO totale pour le lixiviat PTB1 et environ 50% pour le lixiviat PTB2. Robinson *et al.*, (2005) ont en effet montré que le prétraitement mécanique et biologique pouvait considérablement réduire la charge organique d'un lixiviat, évitant ainsi les premières phases de dégradation et en produisant plus rapidement des lixiviats similaires à ceux résultant d'un CSD classique en phase méthanogène. En revanche, ils ont également noté que la quantité de DCO dure contenue dans ces lixiviats, c'est-à-dire la MO difficilement biodégradable aussi bien par des procédés aérobies qu'anaérobies, est généralement au moins aussi forte voire même plus forte que celle trouvée dans des lixiviats en phase méthanogène résultant d'un CSD classique sachant qu'elle varie souvent entre 1000 et 4000 mg O₂/L. Les analyses effectuées ont en effet montré que la DCO dure des lixiviats PTB représentait 90% de la DCO totale alors que dans le cas du lixiviat Bioréacteur, elle ne représente qu'environ 50% de la DCO totale.

I-4- Evolution de l'indice SUVA

Les mesures de l'absorbance UV à 254 nm et du COD ont permis de calculer pour chaque lixiviat l'absorbance UV spécifique caractéristique de l'aromaticité et du caractère hydrophobe des molécules. Les *Figure 18* et *Figure 19* donnent les évolutions de l'indice SUVA pour chaque lixiviat (sauf pour le témoin).

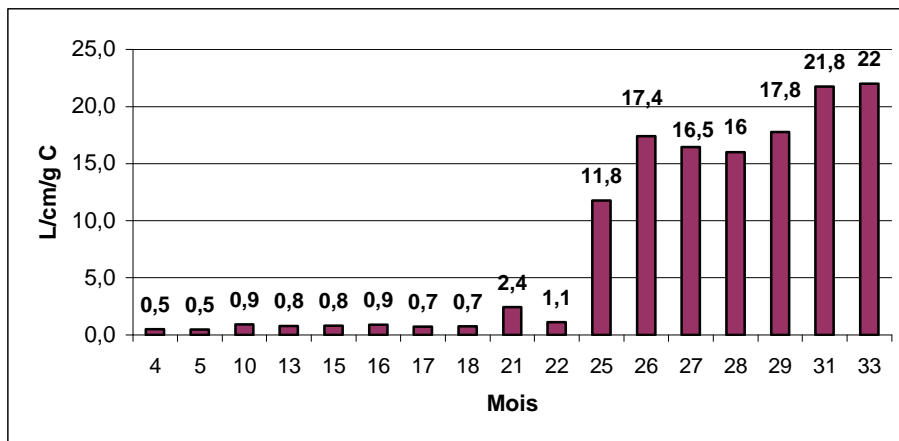


Figure 18 : Evolution de l'indice SUVA dans le lixiviat Bioréacteur

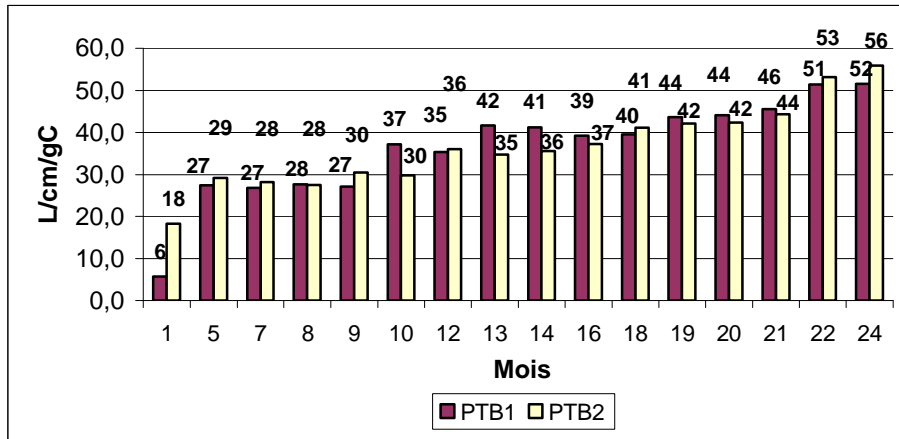


Figure 19 : Evolution de l'indice SUVA dans les lixiviats PTB

D'une manière générale, on remarque que les indices SUVA augmentent avec le temps. Plus le déchet est dégradé et humifié, plus l'indice SUVA est élevé ce qui indique la présence de molécules organiques plus aromatiques et plus hydrophobes. Dans le cas du lixiviat Bioréacteur, l'indice SUVA est très faible jusqu'au 24^{ème} mois, c'est-à-dire pendant toute la phase d'acidogénèse impliquant que les molécules présentes durant cette phase de dégradation sont des molécules peu aromatiques et peu hydrophobes (majoritairement des AGV). A partir du 25^{ème} mois l'indice SUVA augmente progressivement passant de 11 L/cm/g C à 22 L/cm/g C. Les molécules deviennent donc de plus en plus aromatiques et leur caractère hydrophobe est de plus en plus marqué. Cette augmentation est en accord avec les données de la littérature montrant que l'aromaticité des molécules augmente avec l'état de dégradation et d'humification des déchets (Kang *et al.*, 2002). C'est en effet la conséquence de l'augmentation au cours du temps du pourcentage en acides de type humiques dont les absorbances spécifiques sont plus importantes que pour les acides de type fulvique (Lagier, 2000). On note toutefois que l'indice SUVA du lixiviat Bioréacteur au 33^{ème} mois est deux fois plus faible que les indices SUVA correspondants aux lixiviats PTB ce qui impliquerait que les molécules contenues dans les lixiviats issus de déchets prétraités auraient une aromaticité et un caractère hydrophobe plus important. Cependant l'évolution des indices SUVA est la même, avec une augmentation au cours du temps. Toutefois, François (2004) a montré grâce à une étude en colonne, qu'à partir d'une certaine période, l'indice SUVA diminuait suite à la diminution de l'absorbance. En revanche cette observation résulte d'une étude menée sur une période de 450 jours, c'est-à-dire un temps relativement court. On peut ainsi supposer que les fortes valeurs observées durant les 100 premiers jours de dégradation sont dues à un lessivage massif de composés aromatiques puis l'absorbance diminuerait en début de méthanogénèse avant de réaugmenter par la suite compte tenu de la présence de plus en plus importante des macromolécules de type humique. L'indice SUVA du lixiviat PTB1 est de 6 L/cm/g C un mois après l'enfouissement contre 18 L/cm/g C pour le lixiviat PTB2 confirmant ainsi que les déchets ont des états de dégradation différents au moment de l'enfouissement. En revanche, là encore, on constate que cette différence disparaît rapidement avec des indices SUVA relativement proches qui augmentent jusqu'à atteindre des valeurs élevées de l'ordre de 50 L/cm/g C traduisant un fort caractère aromatique et hydrophobe. Ces valeurs sont très largement supérieures à celles retrouvées dans le cas du lixiviat Bioréacteur. Lagier, (2000) considère que l'indice SUVA d'un lixiviat dit stabilisé est compris entre 20 et 30 L/cm/g C ce qui correspond aux valeurs trouvées pour le lixiviat Bioréacteur. Dans le cas des lixiviats PTB les valeurs mesurées se rapprochent plus des valeurs mesurées pour des acides humiques commerciaux extraits de tourbe pour lesquels Chin *et al.*, (1994) et

Fukushima *et al.*, (1996) estiment que l'absorbance UV spécifique est comprise entre 61 L/cm/g C et 77 L/cm/g C. En effet le prétraitement mécanique et biologique réalisé avant l'enfouissement des déchets PTB semble avoir eu un effet sur la qualité et l'apparence physique du lixiviat. Les lixiviats PTB ont un aspect différent de celui du Bioréacteur. Les lixiviats PTB sont de couleur noire, expliquant les fortes absorbances, présentent un aspect terreux et sont quasiment exempt de MES alors que le lixiviat Bioréacteur, de couleur verdâtre, présente une forte turbidité et une teneur en MES plus importante. Ceci pourrait expliquer le fait que les lixiviat aient des indices SUVA si différents. Il est également important de souligner que cet indice dépend de la valeur d'absorbance UV à 254nm dont la mesure nécessite parfois d'importantes dilutions ce qui peut engendrer des erreurs sur la détermination de l'absorbance spécifique. En revanche, les concentrations en nitrates étant quasiment négligeables, ces derniers n'ont pas pu interférer et fausser la mesure de l'UV à 254 nm.

I-5 Evolution du rapport DCO/COT

Le rapport DCO/COT peut également être utilisé comme indicateur de dégradation des déchets (Milot, 1986). Ce rapport représente la disponibilité du carbone organique comme source d'énergie. Un rapport DCO/COT faible représente un état plus oxydé du carbone organique pour lequel le carbone est moins facilement disponible comme source d'énergie (Qasim & Chiang, 1994). Milot (1986) et Irene & Lo (1996) considèrent que ce rapport est supérieur à 4 pour des lixiviats jeunes et diminue progressivement jusqu'à 2 pour des lixiviats proches d'un état de stabilisation. Selon Chian *et al.*, (1976), ce rapport peut varier entre 2,8 et 4 pour un lixiviat jeune et entre 1 et 2,8 pour des lixiviats stabilisés. L'évolution de ce rapport n'est pas présentée dans le cas du lixiviat Témoin compte tenu du nombre trop faible de valeurs. En revanche, les premières analyses réalisées après réparation du casier, indiquent des rapports DCO/COT compris entre 4 et 5 avec une légère diminution lors des deux derniers prélèvements. D'après ces valeurs, le lixiviat peut encore être considéré comme un lixiviat dit « jeune ». Les *Figure 20*, *Figure 21* et *Figure 22* donnent les évolutions de ce rapport pour les lixiviats Bioréacteur et PTB.

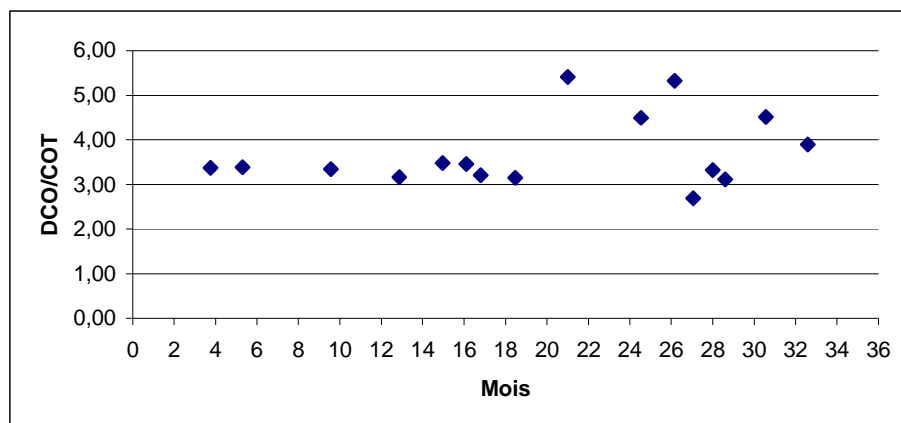


Figure 20 : Evolution du rapport DCO/COT dans le lixiviat Bioréacteur

Dans le cas du lixiviat Bioréacteur ce rapport est constant durant toute la phase d'acidogénèse montrant bien le blocage de la dégradation pendant plusieurs mois. Ce rapport est en moyenne de 3,3. Au cours des mois suivants, on peut observer une gamme de valeurs plus large variant entre 2,7 et 5,4 ce qui le classerait encore parmi les lixiviats jeunes. En

revanche les gammes de valeurs retrouvées étant très larges, l'interprétation des résultats est difficile.

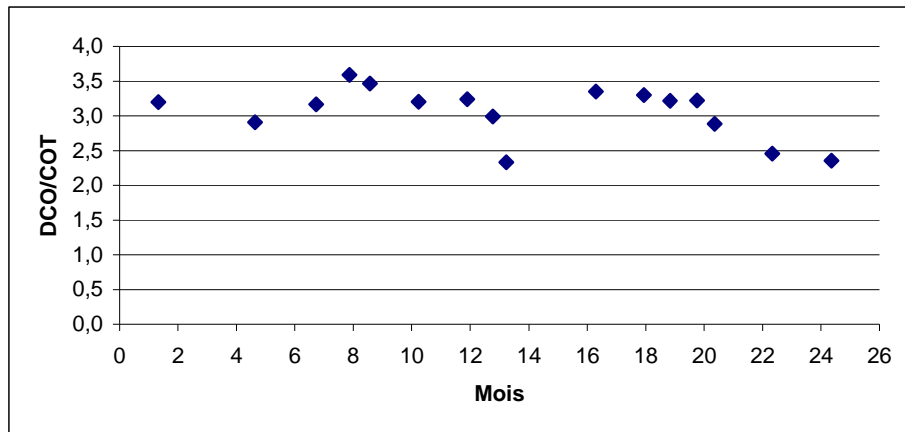


Figure 21 : Evolution du rapport DCO/COT dans le lixiviat PTB1

Le rapport DCO/COT du lixiviat PTB1 est principalement compris entre 3 et 3,5 durant les 20 premiers mois puis il semble diminuer jusqu'à des valeurs de 2,5 qui indiqueraient que les déchets seraient dans un état plus stable que les déchets contenus dans le casier Bioréacteur.

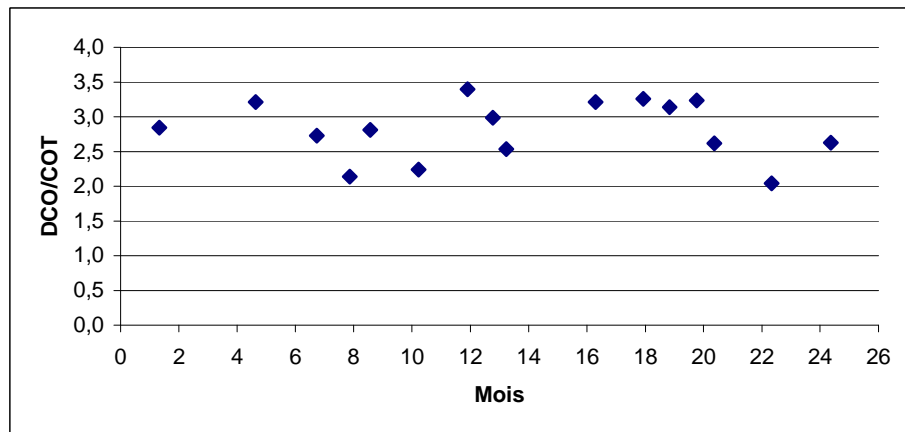


Figure 22 : Evolution du rapport DCO/COT dans le lixiviat PTB2

Le rapport DCO/COT du lixiviat PTB2 est principalement compris entre 2 et 3,5 ce qui d'après Millot (1986) indiquerait un état de dégradation plus avancé. Toutefois, cette évolution n'est pas toujours significative. Des mesures réalisées sur des sites à Hong Kong (Irene & Lo, 1996) ont indiqué des valeurs beaucoup moins faibles pour des vieux sites. Ces lixiviats dits stabilisés peuvent en effet contenir une forte proportion de composés organiques non oxydables. De plus, l'évolution du rapport DCO/COT observée pour chaque lixiviat n'est pas assez significative pour pouvoir conclure quant à l'état de stabilisation des différents déchets. Il semble donc que ce rapport ne soit pas un indicateur suffisant de dégradation et de stabilisation même s'il donne une information pertinente.

I-6 Evolution du rapport DBO₅/DCO

La Demande Biologique en Oxygène au bout de 5 jours a également été mesurée pour estimer la biodégradabilité des différents lixiviats. Elle représente l'utilisation effective de la MO par les micro-organismes et traduit l'expression mesurable du potentiel d'interactions. Au sens strict la biodégradabilité englobe deux processus : d'une part l'utilisation microbienne

directe ou après décomposition de composés pour la biosynthèse de nouveau matériel cellulaire, et d'autre part la minéralisation pour obtenir de l'énergie et des nutriments inorganiques. Une connaissance de cette réactivité est essentielle pour évaluer la persistance de la MO dans un milieu et extrapoler son devenir. En revanche cette bioréactivité étant difficile à appréhender, elle est surtout quantifiée par des mesures de biodégradabilité bien qu'elles ne représentent parfois qu'une infime part du potentiel total. Le rapport DBO_5/DCO est très souvent utilisé. C'est un indicateur de la proportion de matière organique biodégradable par rapport à la matière organique totale et donc un indicateur de la maturité des lixiviats et des CSD (Reinhart & Grosh, 1998). Ce rapport décroît avec l'âge des déchets impliquant que la biodégradabilité du matériel organique dissous tend à diminuer avec l'âge des déchets (Qasim & Chiang, 1994 ; Kang *et al.*, 2002). Les études menées par Millot (1986) ont en effet permis de classer les lixiviats en fonction de leur caractère plus ou moins biodégradable en utilisant le rapport DBO_5/DCO . D'autres études complémentaires ont également permis de corréliser les valeurs de ce rapport avec l'âge et l'état de stabilité des CSD. Ce rapport a été calculé dans cette étude de manière à évaluer la biodégradabilité des différents lixiviats. Les évolutions de ce rapport pour chaque lixiviat sont données *Figure 23* et *Figure 24*. Les résultats obtenus pour le lixiviat Témoin ne sont pas présentés car trop significatifs et difficilement exploitables.

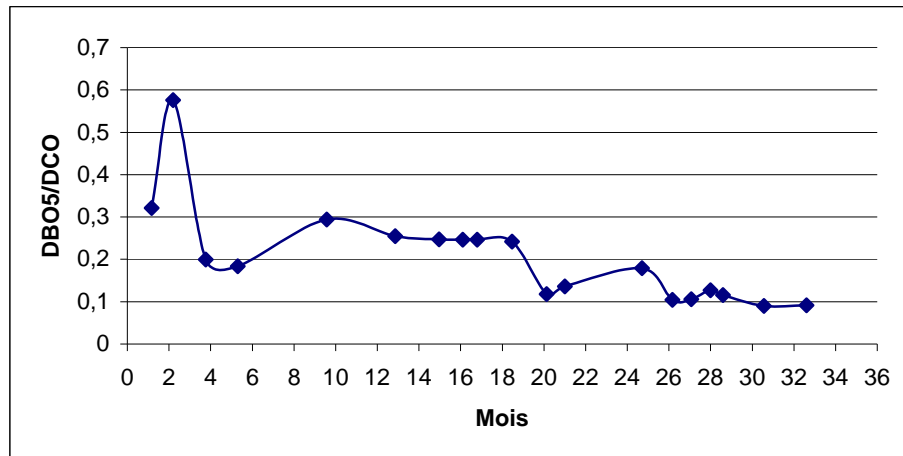


Figure 23 : Evolution du rapport DBO_5/DCO dans le lixiviat Bioréacteur

Le rapport DBO_5/DCO du lixiviat Bioréacteur a tendance à progressivement diminuer passant de 0,6 au 2^{ème} mois, valeur correspondant à un lixiviat très biodégradable d'après Millot (1986), à des valeurs inférieures à 0,1 lors des derniers mois ce qui classerait les lixiviats parmi les lixiviats de très faible biodégradabilité d'après Millot, (1986) et parmi les lixiviats stabilisés selon SWANA, (1997). La mesure de la DCO dure, estimant la fraction organique non biodégradable de l'échantillon a également été estimée en effectuant une DBO sous 28 jours. Le rapport DCO dure/DCO (courbe non présentée) a progressivement augmenté au cours du temps ce qui reflète une matière organique qui devient de moins en moins biodégradable confirmant l'évolution du rapport DBO_5/DCO .

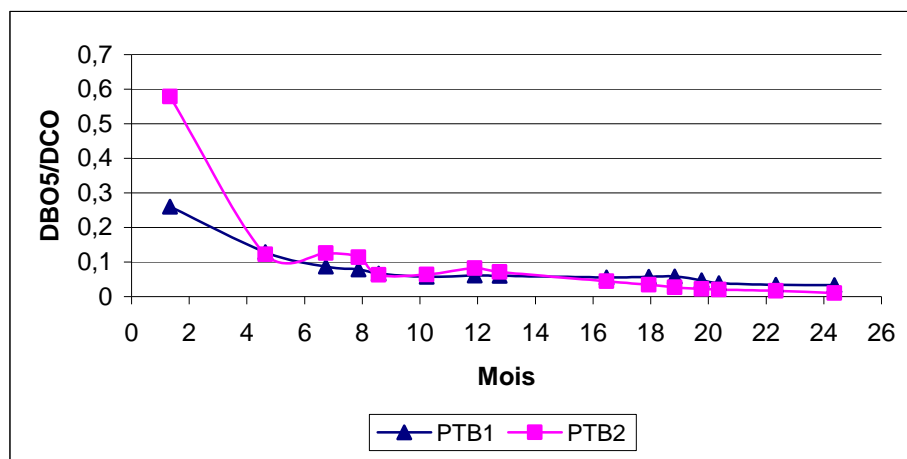


Figure 24 : Evolution du rapport DBO_5/DCO dans les lixiviats PTB

Concernant les lixiviats PTB, le rapport DBO_5/DCO a également diminué au cours du temps pour finalement se stabiliser autour de 0,07 ce qui traduit une très faible biodégradabilité du lixiviat. Compte tenu des faibles valeurs observées dès le 5^{ème} mois d'enfouissement pour les lixiviats PTB1 et PTB2, il semblerait que la fraction organique facilement biodégradable ainsi qu'une partie de la MO moyennement biodégradable aient déjà été dégradées au cours de la phase de prétraitement mécanique et biologique et durant les premiers mois d'enfouissement. En effet, en terme de comparaison, Tränkler *et al.*, (2005) a montré que le rapport DBO_5/DCO d'un lixiviat issu de déchets frais tout juste enfouis était de 0,9. Les mesures de DCO dure confirment également cette hypothèse avec une DCO dure qui a très vite représenté plus de 90% de la DCO. A l'heure actuelle, la fraction biodégradable ne représente qu'un très faible pourcentage.

En revanche si l'évolution du rapport DBO_5/DCO semble intéressante à suivre, le rapport en lui-même n'est cependant pas un paramètre suffisant pour déterminer l'état de dégradation des déchets. En effet la mesure de DBO_5 ne prend en compte que la MO facilement biodégradable ou encore labile mais elle ne considère pas la MO moyennement voire difficilement biodégradable. De plus, il est possible que ces valeurs de DBO_5 aient été sous évaluées compte tenu du fait que des dilutions importantes sont effectuées pour réaliser les mesures et compte tenu que les échantillons peuvent également évoluer pendant le transport des lixiviats. Il en est de même pour la mesure de DCO dure qui est effectuée à 28 jours et qui ne permet pas d'estimer la quantité de MO lentement biodégradable voire récalcitrante à la dégradation.

II- Etude de la charge minérale

II-1 Conductivité

La mesure de la conductivité apporte une information globale sur la quantité d'espèces chargées présentes dans les différents lixiviats. Elle constitue un paramètre intéressant à suivre pour évaluer la charge minérale présente dans un effluent. Les évolutions des valeurs de conductivité sont données Figure 25.

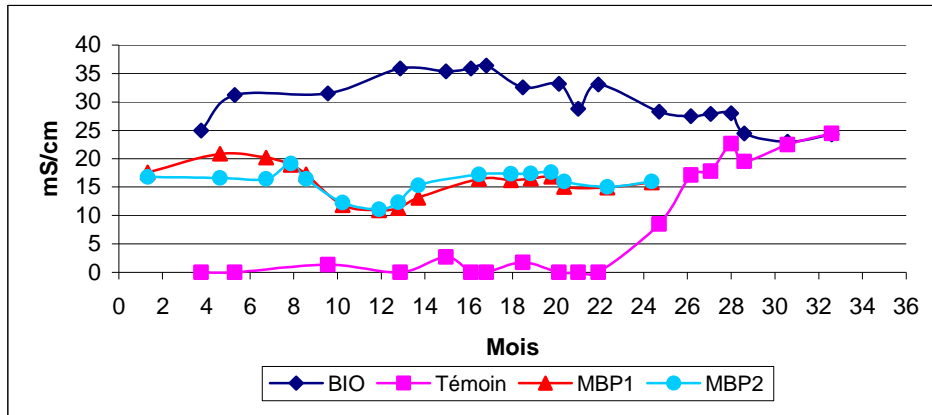


Figure 25 : Evolution de la conductivité dans les lixiviats issus des pilotes

Compte tenu des problèmes de fuite et donc du fait que la lixiviation des déchets n'ait pas eu lieu pendant les premiers mois de l'étude, la conductivité du lixiviat Témoin est en moyenne de 2 mS/cm jusqu'à l'ouverture et la réparation du casier. Au cours des mois suivants la conductivité augmente progressivement et atteint une valeur de 24 mS/cm indiquant une pollution minérale importante. Le lixiviat Bioréacteur a quant à lui une conductivité élevée comprises entre 30 et 40 mS/cm pendant les 18 premiers mois correspondant à la phase d'acidogénèse. C'est en effet lors de cette phase que le lessivage des espèces chargées est le plus important compte tenu des faibles pH qui favorisent la solubilisation des espèces. De plus, ces valeurs plus élevées peuvent également correspondre à une accumulation des ions lors de la recirculation du lixiviat. Au cours des derniers mois, la conductivité a diminué et se situait aux environs de 20 mS/cm. La conductivité du lixiviat PTB1 est du même ordre de grandeur que le lixiviat PTB2 et la même évolution est observée au cours du temps avec des valeurs comprises entre 10 et 20 mS/cm, sans que l'on note une évolution significative. Ces valeurs de conductivité sont deux fois plus faibles que les valeurs mesurées pour le lixiviat Bioréacteur durant les vingt premiers mois de l'étude. Cette différence peut s'expliquer par un état de dégradation plus avancé pour les déchets PTB mais également par l'accumulation d'espèces chargées lors de la recirculation du lixiviat.

II-2 Evolution de la charge en anions

Les évolutions des concentrations en anions sont présentées Figure 26, Figure 27, Figure 28 et Figure 29.

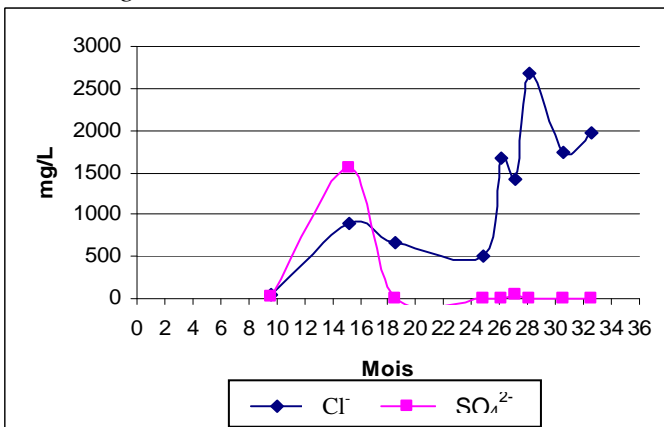


Figure 26 : Evolution de la teneur en anions dans le lixiviat Témoin

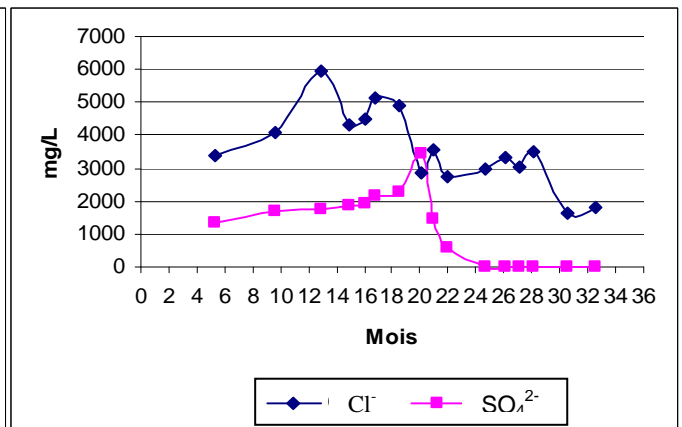


Figure 27 : Evolution de la teneur en anions dans le lixiviat Bioréacteur

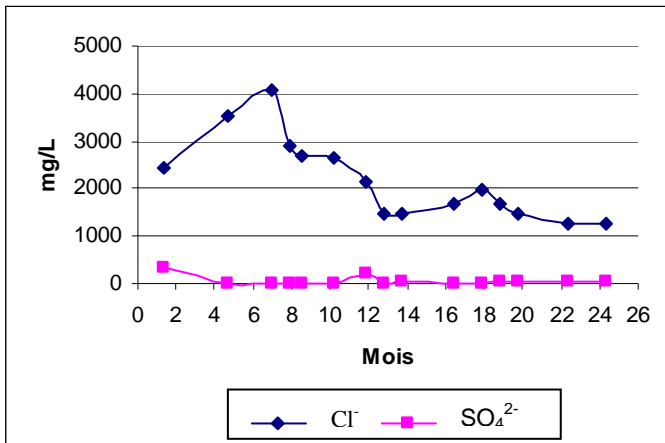


Figure 28 : Evolution de la teneur en anions dans le lixiviat PTB1

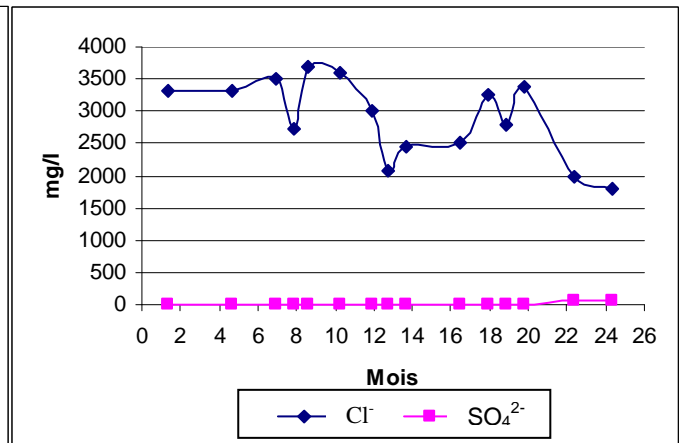


Figure 29 : Evolution de la teneur en anions dans le lixiviat PTB2

Quelque soit le lixiviat, une absence quasi totale de nitrites, nitrates et phosphates est observée. Les ions PO_4^{3-} sont normalement uniquement présents dans les lixiviats des déchets frais, ces espèces semblent en effet être rapidement lessivées ou consommées par les micro-organismes. La présence de phosphore dans le déchet provient de certaines catégories de déchet comme les os, les combustibles non classés, les déchets putrescibles (ADEME, 1999a).

Les Chlorures ont une évolution similaire dans les lixiviats Bioréacteur et PTB. Les concentrations semblent diminuer au cours du temps et se situent entre 2000 et 6000 mg/L dans le lixiviat Bioréacteur, entre 1000 et 4000 mg/L pour le lixiviat PTB1 et entre 2000 et 4000 mg/L pour le lixiviat PTB2. Cependant ces ions sont souvent considérés comme des espèces conservatives et inertes (Christensen *et al.*, 2001), et leurs teneurs ne dépendent généralement pas des différentes phases de dégradation des déchets. Le relargage de ces espèces est donc uniquement fonction du lessivage des déchets.

Les sulfates sont en général fortement présents dans les lixiviats (Robinson & Lucas, 1985), ces espèces proviennent de déchets riches en soufre tels que le bois et le plâtre. Les Sulfates sont présents dans le lixiviat Bioréacteur durant les premiers mois de fonctionnement du casier puis les concentrations chutent à partir du 20^{ème} mois. Or lors des phases de dégradation (acétogènes et méthanogènes), dans des conditions d'anaérobie et de faibles potentiels redox, les sulfates sont réduits en sulfures et sont souvent associés aux espèces métalliques. Ils sont en quantité quasi négligeable dans les lixiviats PTB. On peut supposer que cette réaction de réduction a en partie eu lieu durant les premiers jours d'enfouissement et durant la phase de prétraitement. Bien que cette stabilisation ait eu lieu en condition aérobie, des zones anaérobies ont en effet pu se créer et donc favoriser la réduction des sulfates.

II-3 Evolution de la concentration en cations

Les évolutions des différents cations pour chaque lixiviat sont présentées Figure 30, Figure 30 : Evolution de la teneur en cations dans le lixiviat Témoin, Figure 32 et Figure 33.

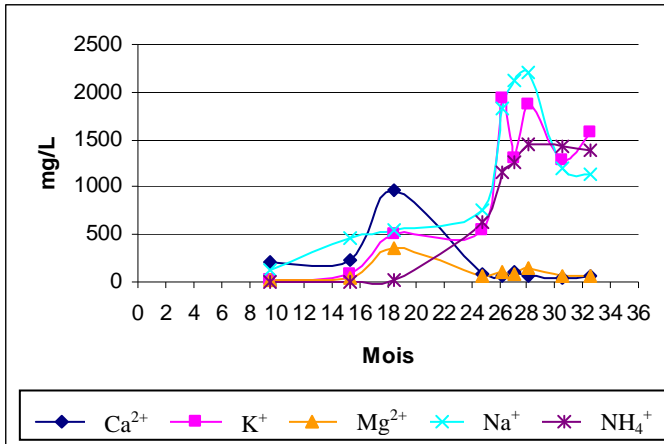


Figure 30 : Evolution de la teneur en cations dans le lixiviat Témoin

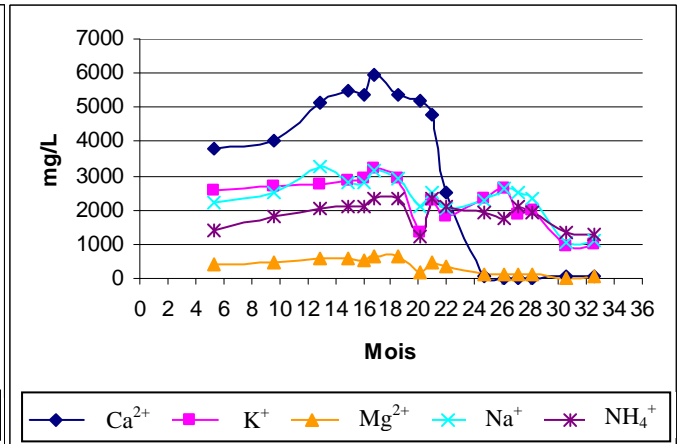


Figure 31 : Evolution de la teneur en cations dans le lixiviat Bioréacteur

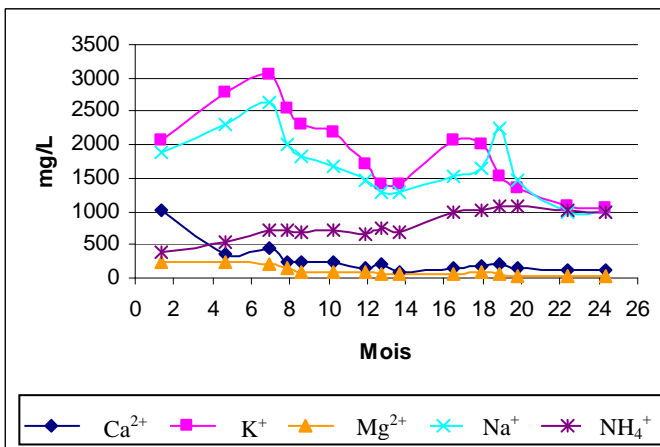


Figure 32 : Evolution de la teneur en cations dans le lixiviat PTB1

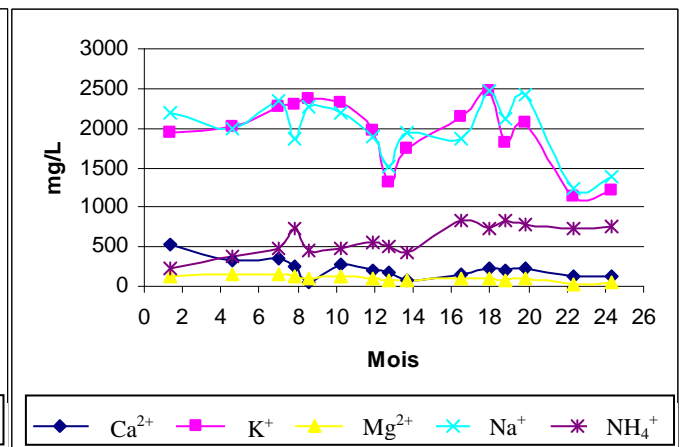


Figure 33 : Evolution de la teneur en cations dans le lixiviat PTB2

D'une manière générale, les cations sont en faibles concentrations dans le lixiviat témoin, avec des concentrations qui, après réparation du casier, atteignent 2000 mg/L. Concernant les autres lixiviats, les cations sont retrouvés dans des concentrations assez similaires.

Les ions calcium évoluent au cours de la dégradation des déchets. Ils sont très peu présents dans le lixiviat Témoin et sont en plus forte concentration (environ 6 g/L) durant les premiers mois dans le lixiviat Bioréacteur. Ces teneurs en calcium sont à un seuil potentiellement inhibiteur pour la méthanogénèse (inhibition pour des concentrations entre 2500 et 4500 mg/L d'après Yuen *et al.*, (1995)). Une chute importante est observée lors des derniers mois. Ces ions semblent donc être relargués en grande partie lors de l'acidogénèse comme l'a montré François (2004). En effet, dans le cas des lixiviats PTB se situant en phase méthanogène, on retrouve des concentrations faibles de l'ordre de 0,5 g/L. Le relargage de ces ions est important durant les premières phases de dégradation puis ils décroissent rapidement. L'augmentation du pH réduit leur solubilité et favorise leur précipitation avec d'autres composés.

Les ions potassium, sodium et magnésium se retrouvent en concentrations quasi identiques dans tous les effluents (sauf le Témoin). Ils ne sont donc pas, dans cette étude, représentatifs d'une phase de dégradation des déchets.

Les ions ammonium ont des concentrations qui ont la même évolution dans les lixiviats PTB1 et PTB2 avec des concentrations qui augmentent au cours du temps passant d'environ 400 mg/L à 1000 mg/L. Dans le cas du lixiviat Bioréacteur, l'évolution inverse est observée avec des concentrations de l'ordre de 2000 mg/L durant les 20 premiers mois, sans doute due à une accumulation suite à la recirculation du lixiviat. Ces concentrations supérieures à 1500 mg/L peuvent, d'après Yuen *et al.*, (1995), avoir un effet inhibiteur sur la dégradation. Peu de données ont été publiées concernant le devenir de l'azote ammoniacal lors du compostage de déchets ménagers. Cet ion demande une attention toute particulière car c'est le principal agent réducteur dans les lixiviats de décharges et il constitue à long terme un polluant important (Christensen *et al.*, 2001). La théorie selon laquelle le processus de compostage permettrait de minéraliser les composés azotés en nitrates, qui seraient eux même réduits en azote moléculaire, dans des conditions d'anoxie et/ou d'anaérobie n'est pas encore bien établie. On peut par ailleurs supposer qu'une réaction de nitrification a effectivement eu lieu durant la phase de stabilisation biologique et que les nitrates formés sont ensuite réduits en azote ammoniacal par le biais d'une nitrammonification ou DNRA pour Dissimilatory Nitrate Reduction to Ammonium. Dans un environnement anaérobie dans lequel les accepteurs d'électrons sont en quantités limitées le métabolisme des micro-organismes est réduit. La réaction de nitrammonification permettant d'utiliser huit électrons par mole de nitrate convertie en ammonium, contre cinq pour la dénitrification (Thauer *et al.*, 1977) devient alors une des réactions les plus favorables du fait qu'elle consomme un grand nombre d'électrons. ($\text{NO}_3^- + 4\text{H}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$). Il est cependant difficile de mettre en évidence cette réaction de nitrammonification (Vigneron, 2005). De plus cette hypothèse semble peu probable étant donné que des quantités très négligeables de nitrates ont été mesurées dans les lixiviats PTB et ces concentrations semblaient même augmenter passant approximativement de 30 mg/L à 80 mg/L durant les 30 mois d'enfouissement. L'azote ammoniacal peut également provenir de la mort puis de la lyse cellulaire des micro-organismes. Cette augmentation de la concentration en azote ammoniacal, observée dans les lixiviats PTB, va à l'encontre des résultats obtenus par Heiss-Ziegler & Lechner (1999) qui ont observé une diminution de la teneur en azote ammoniacal et qui ont émis l'hypothèse que les acides de type humique formés au cours du compostage pourraient jouer un rôle clé en minimisant les émissions d'azote ammoniacal d'un CSD contenant des déchets prétraités.

III- Etude de la charge métallique

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, d'après la littérature, assez faibles et la majorité des métaux lourds, principalement cuivre, nickel, plomb, fer, zinc et cadmium restent en fait piégés au sein du massif de déchets. Baccini *et al.*, (1987) estiment que plus de 99,9% des métaux lourds sont encore piégés dans la décharge au bout de 30 ans. D'après une étude réalisée sur colonnes avec et sans recirculation, François (2004) a estimé que 95% des métaux restaient piégés au sein du massif de déchets au bout de 4 ans. Les quantités de métaux lourds relargués par les différents casiers (Cu, Ni, Fe, Zn, Cd et Pb) ont été mesurées afin d'estimer, dans un premier temps, la pollution métallique relarguée par le déchet d'une manière globale et comparer les quantités lessivées selon les différentes filières de stockage. Compte tenu du nombre très réduit d'analyses dans le cas du lixiviat Témoin, les résultats ne sont pas présentés dans ce rapport. Les teneurs en Cadmium se trouvent en dessous de la limite de détection pour l'ensemble des lixiviats soit des concentrations inférieures à 0,3 µg/L.

III-1 Le Fer

Les évolutions des concentrations en Fer dans chaque lixiviat sont données *Figure 34* et *Figure 35*.

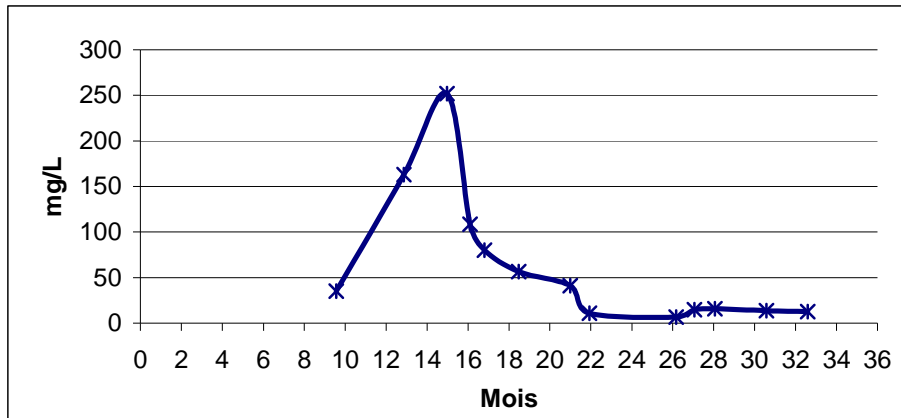


Figure 34 : Evolution de la teneur en Fer dans le lixiviat Bioréacteur

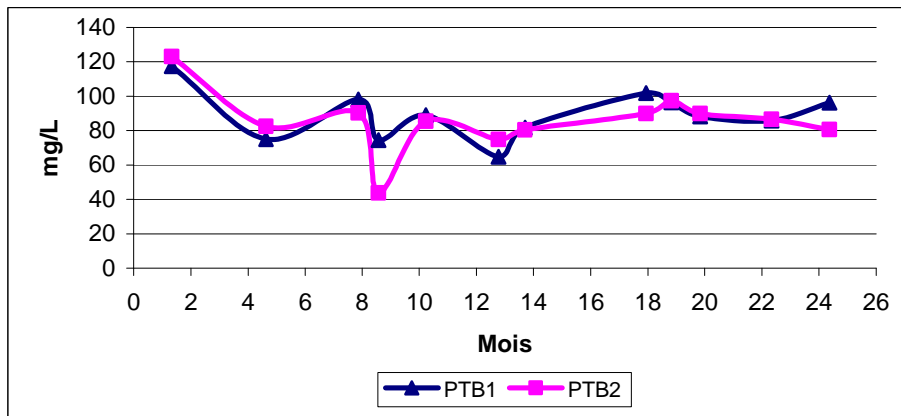


Figure 35 : Evolution de la teneur en Fer dans les lixiviats PTB

Le Fer est présent en grande quantité dans tous les lixiviats. Pour le lixiviat Bioréacteur et lors de la phase d'acidogénèse, de fortes concentrations sont observées avec un relargage massif le 15^{ème} mois atteignant des concentrations de 250 mg/L. Ces concentrations diminuent ensuite pour finalement atteindre des valeurs variant entre 6 et 16 mg/L en phase de méthanogénèse. Concernant les lixiviats PTB aucune évolution significative n'est observée et des concentrations quasi identiques sont retrouvées dans les deux lixiviats. Il semble donc que la durée du prétraitement n'ait pas eu d'impact sur la quantité de Fer relargué dans les lixiviats. Les concentrations sont comprises entre 75 et 120 mg/L soit des valeurs presque dix fois supérieures à celles retrouvées dans le lixiviat Bioréacteur en phase méthanogène. Ces valeurs sont comprises dans les gammes de valeurs retrouvées dans la littérature (Kjeldsen *et al.*, 2002) cependant il semblerait que le prétraitement n'ait pas permis de lessiver le Fer ou qu'il l'ait figé dans des formes non lessivables ce qui expliquerait que le fer se retrouve en plus grande quantité dans les lixiviats PTB.

III-2 Le Cuivre et le Plomb

Les évolutions des concentrations en Cuivre et en Plomb dans chaque lixiviat sont données *Figure 36*, *Figure 37* et *Figure 38*.

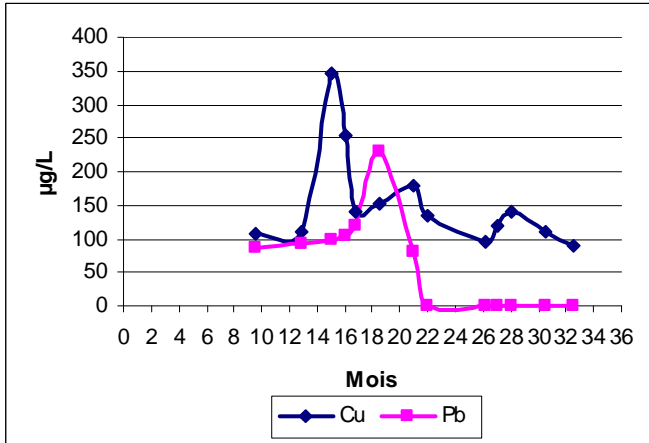


Figure 36 : Evolution de la teneur en Cuivre et en Plomb dans le lixiviat Bioréacteur

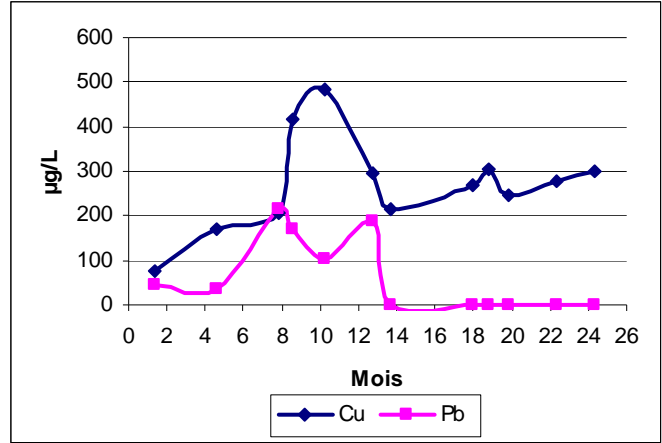


Figure 37 : Evolution de la teneur en Cuivre et en Plomb dans le lixiviat PTB1

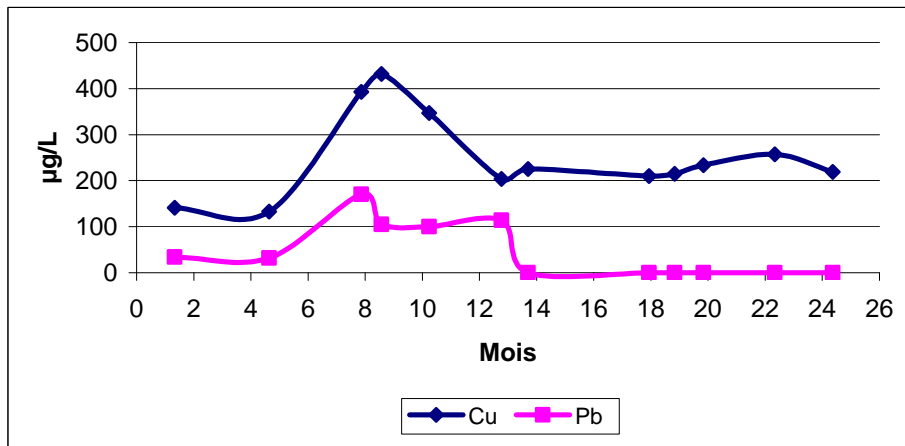


Figure 38 : Evolution de la teneur en Cuivre et Plomb dans le lixiviat PTB2

Les concentrations en Cu et en Pb retrouvées dans les lixiviats sont de l'ordre du $\mu\text{g/L}$, donc relativement faibles, et sont comprises dans les gammes de valeurs retrouvées dans la littérature (Christensen *et al.*, 2001 ; Ahel *et al.*, 1999). Concernant le Plomb, il est présent durant les premières phases de dégradation puis disparaît au cours du temps avec des concentrations qui deviennent inférieures à la limite de détection soit $3 \mu\text{g/L}$. Ce phénomène est observé pour les trois lixiviats avec des valeurs comprises entre 80 et 230 $\mu\text{g/L}$ pour le lixiviat Bioréacteur en phase d'acidogénèse, et globalement entre 30 et 210 pour les lixiviats PTB en début de phase méthanogène. Cette présence de Plomb durant cette phase n'est observée que dans le cas des lixiviats PTB. Les concentrations en Cuivre varient entre 100 et 350 $\mu\text{g/L}$ pour le lixiviat Bioréacteur avec un pic de relargage le 15^{ème} mois, et entre 100 et 500 $\mu\text{g/L}$ pour les lixiviats PTB avec des pics de relargage entre le 8^{ème} et le 10^{ème} mois.

III-3 Le Nickel et le Zinc

Les évolutions des concentrations en Nickel et en Zinc dans chaque lixiviat sont données Figure 39, Figure 40, Figure 41 et Figure 42.

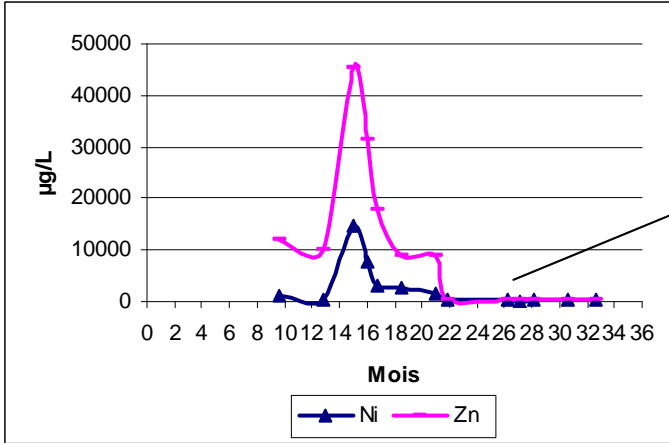


Figure 39 : Evolution de la teneur en Nickel et en Zinc dans le lixiviat Bioréacteur

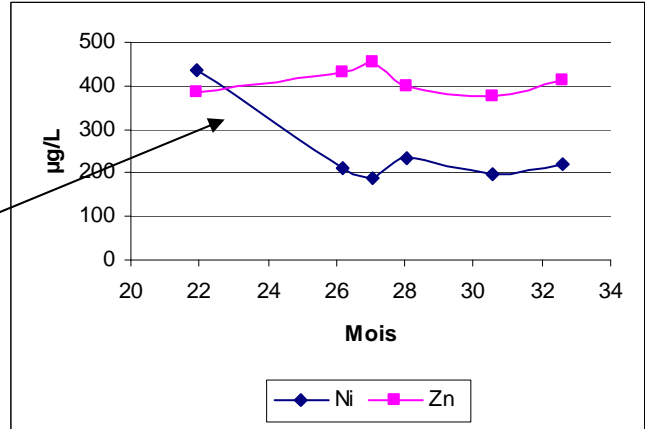


Figure 40 : Zoom sur les concentrations en Ni et en Zn dans le lixiviat Bioréacteur à partir du 20^{ème} mois d'enfouissement

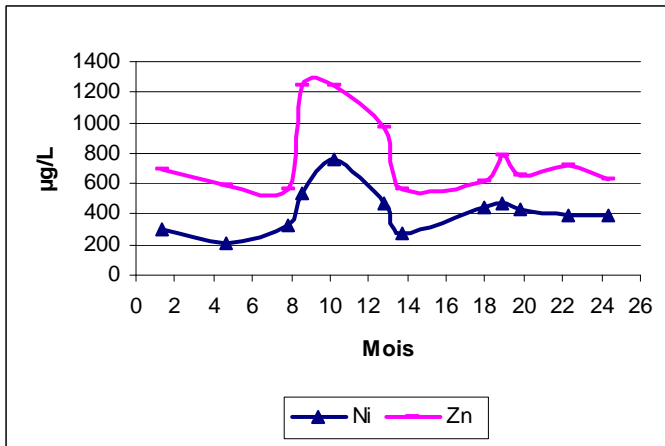


Figure 41 : Evolution de la teneur en Nickel et en Zinc dans le lixiviat PTB1

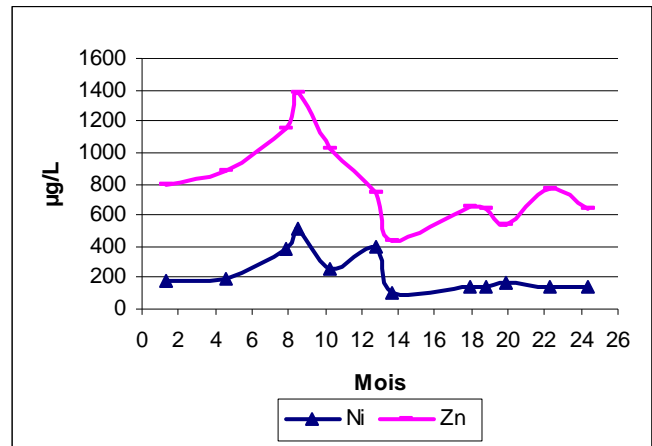


Figure 42 : Evolution de la teneur en Nickel et en Zinc dans le lixiviat PTB2

Les quantités de Ni et de Zn relarguées en phase d'acidogénèse dans le lixiviat Bioréacteur sont très importantes avec des concentrations de l'ordre du mg/L atteignant des valeurs de 45 mg/L pour le Zn et de 15 mg/L pour le Nickel. Ces concentrations diminuent considérablement à partir du 20^{ème} mois d'enfouissement avec des valeurs avoisinant les 400 µg/L pour le Zn et 200 µg/L pour le Ni. La durée du prétraitement semble n'avoir aucun impact sur le relargage du Ni et du Zn. Les mêmes évolutions et gammes de concentrations sont observées pour le lixiviat PTB1 et PTB2, cependant les pics de relargage atteignent des concentrations plus faibles que dans le cas du lixiviat Bioréacteur. Ici encore, on observe globalement que les teneurs en cations métalliques sont toujours supérieures dans les lixiviats PTB où un pallier de relargage est observé à partir du 15^{ème} mois soit beaucoup plus tard que pour les autres paramètres globaux (DCO, COD, AGV, etc...) alors que dans le cas du lixiviat Bioréacteur des palliers sont toujours atteints entre le 20^{ème} et le 25^{ème} mois d'enfouissement quelque soit les paramètres étudiés (Tableau XX).

Tableau XX : Atteinte des palliers de relargage en fonction des paramètres analysés (en Mois)

Paramètres indicateurs	Bioréacteur	PTB1	PTB2
pH	Entre M ₂₂ et M ₂₆	M ₅	M ₁
AGV	Entre M ₂₂ et M ₂₆	M ₁₄	Entre M ₄ et M ₁₄
COD et DCO	Entre M ₂₂ et M ₂₆	M ₈	M ₅
Métaux			
Fe	Entre M ₂₂ et M ₂₆	M ₅	M ₅
Cu	Entre M ₂₂ et M ₂₆	M ₁₄	M ₁₄
Pb	Entre M ₂₂ et M ₂₆	M ₁₄	M ₁₄
Ni	Entre M ₂₂ et M ₂₆	M ₁₈	M ₁₄
Zn	Entre M ₂₂ et M ₂₆	M ₁₈	M ₁₄

On observe donc une originalité dans le comportement des métaux dans les lixiviats PTB à savoir que l'on atteint globalement des palliers beaucoup plus tardivement qu'avec les paramètres reflétant les pollutions organiques et minérales. Ce phénomène n'est pas observé dans le cas du lixiviat Bioréacteur pour lequel les palliers sont tous atteints entre le 22^{ème} et le 26^{ème} mois. De plus les teneurs en cations métalliques, une fois les palliers atteints sont très souvent supérieures aux concentrations retrouvées dans le lixiviat Bioréacteur.

III-4 Interprétations des résultats

D'une manière générale on remarque que le fer est le métal présent en plus grande quantité avec des gammes de concentration de l'ordre du mg/L ce qui est en accord avec les données bibliographiques (Flyhammar, 1997 ; Martensson *et al.*, 1999 ; Al-Yaqout & Hamoda, 2003). Le fer est essentiellement présent dans les matériaux métalliques de la décharge, les autres métaux lourds sont davantage présents dans les différentes catégories de déchets. Ils sont retrouvés à des concentrations faibles confirmant les données de la littérature qui indiquent que la plupart des métaux lourds reste essentiellement piégés dans les déchets (Martensson *et al.*, 1999 ; François, 2004). Les teneurs trouvées pour ces différents métaux vérifient l'ordre de grandeur des concentrations données par Christensen & Kjeldsen (1989) en phase de méthanogénèse à savoir Zn > Ni > Cu > Pb sachant que le cadmium se situe toujours en dessous de la limite de détection. Cet ordre est fréquemment retrouvé dans la bibliographie (Ehrig, 1983 ; François, 2004). D'après la littérature, le Nickel et le Zinc sont en effet les éléments les plus lixiviables dans un déchet frais (Legret, 1993). Ils peuvent tous deux provenir de déchets spéciaux comme les piles, les pigments de peinture, les stabilisants ou les caoutchoucs. Le cuivre, quant à lui, semble être moins dépendant des différentes étapes de dégradation et il peut provenir des encres d'imprimeries ou encore des peintures (Del Fava, 1992). Les concentrations en métaux sont en effet fortement liées à la composition des déchets. Les déchets ménagers prélevés sur site contiennent en général une fraction non négligeable de déchets industriels et de boues de station d'épuration, réputées pour leurs fortes teneurs en métaux lourds (Rinke, 1999). La forte variation des teneurs en métaux peut être associée à la forte hétérogénéité des déchets prélevés. On aurait pu avancer l'hypothèse que dans l'étude, la différence entre les quantités de métaux relargués dans les lixiviats Bioréacteur et PTB était liée à une différence de composition mais cette hypothèse n'est à priori pas validée compte tenu du fait que le même déchet initial a été utilisé. Les ordures ménagères contiennent 4 à 5 % de métaux en masse, d'après la composition type de 1993 de l'ADEME (ADEME, 1999a). 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. Dans cette étude, les déchets frais utilisés contenaient 2,6% de métaux. Connaissant la masse de déchets enfouis, les concentrations relarguées et la quantité totale d'eau ayant été ajoutée ou recirculée sur les déchets, on peut ainsi estimer la quantité de métaux lixiviés par rapport à la quantité de métaux présente dans les déchets. Pour cela on suppose que la même quantité de métaux a été introduite dans les casiers soit 2,6% ce qui n'est sans doute pas exactement le cas compte tenu de l'hétérogénéité des déchets. De plus dans le cas des casiers PTB, des métaux ont sans doute été lixiviés lors de la phase de stabilisation aérobie. Or cette quantité, notée x, est difficilement estimable car le dosage des métaux n'a pas été réalisé de façon régulière et systématique au cours de cette phase, c'est pourquoi nous négligeons cette quantité de métaux. De même, dans le cas du lixiviat Bioréacteur, la quantité de métaux réinjectés sur le massif de déchets n'est pas pris en compte. L'estimation du relargage des métaux dans chaque casier est présentée *Tableau XXI*.

Tableau XXI : Estimation de la quantité de métaux lixiviés dans le cas des casiers Bioréacteur et PTB

Lixiviats	Bioréacteur	PTB1	PTB2
Masse de déchets enfouis (tonnes)	11,72	11,3	10,66
Masse de métaux enfouis (kg)	304	294-x	277-x
Quantité d'eau injectée ou recirculée en 32,6 mois (L/t _{déchet})	1270	235	255
Quantité de métaux lixiviés en 32,6 mois	1674 mg	2069 mg	2012 mg
% de métaux lixiviés	0,5%	0,7%	0,7%

D'une manière générale, bien que l'estimation reste très approximative, les pourcentages de métaux relargués dans les lixiviats sont très faibles (< 1%). Ces résultats sont en accord avec la littérature (Revans *et al.*, 1999 ; Flyhammar & Hakansson, 1999 ; François, 2004). Si l'on considère la quantité de métaux « x » relargués lors de la phase de stabilisation biologique, on peut ainsi supposer que la quantité de métaux relargués dans les lixiviats PTB est plus importante que dans le lixiviat Bioréacteur.

Les dosages de métaux ayant été réalisés ponctuellement et n'ayant pas été répétés un nombre de fois assez significatif, il est difficile de déterminer avec certitude les concentrations exactes de chaque métal dans les différents lixiviats. En revanche, cette étude nous permet de donner des gammes de valeurs pour chaque métal et pour chaque lixiviat (*Tableau XXII*)

Tableau XXII : Comparaison des gammes de métaux lourds dans les différents lixiviats

métal (en mg/L)	Lixiviat Bioréacteur		Lixiviat PTB1	Lixiviat PTB2
	acidogénèse	Méthanogénèse	Méthanogénèse	Méthanogénèse
Cu	0,1-0,35	0,09-0,13	0,08-0,48	0,13-0,43
Pb	0,08-0,23	< LD	<LD-0,21	<LD-0,17
Ni	0,35-14,5	0,19-0,43	0,2-0,76	0,1-0,5
Zn	9-45	0,38-0,45	0,56-1,25	0,44-1,15
Fe	35-250	6,7-15,8	65-117	43-120

Ces gammes de valeurs sont pour chaque lixiviat conformes à celle retrouvées dans la bibliographie (Christensen *et al.*, 2001 ; Ahel *et al.*, 1999). L'étude du lixiviat Bioréacteur a montré des teneurs différentes en métaux en fonction de la phase de dégradation. La phase d'acidogénèse se caractérise en effet par une plus forte teneur en métaux compte tenu du faible pH qui la caractérise. Le pH est en effet reconnu pour avoir une influence majeure sur la mobilité des métaux lourds dans l'environnement (Bourg & Loch, 1995). Des études ont montré que plus le déchet est âgé, plus les métaux se retrouvent sous des formes stables au sein du déchet (Rouyer, 1990). François (2004) a également montré par l'intermédiaire de protocoles de fractionnement appliqués à des déchets d'âges différents que les métaux sont plus facilement remobilisables dans un déchet jeune que dans un déchet vieux.

Si l'on compare maintenant les concentrations en métaux retrouvées dans les trois lixiviats en phase méthanogène, on remarque que les lixiviats PTB1 et PTB2 ont des gammes de concentrations très voisines impliquant que la durée du prétraitement biologique n'a pas d'impact sur le relargage des métaux. Dans tous les cas, on se situe dans des gammes proches de celles observées dans la littérature pour des lixiviats dits vieux (Hansen & Christensen, 1999 ; Ehrig, 1983). En revanche, les gammes de valeurs obtenues pour le lixiviat Bioréacteur sont plus faibles que celles mesurées dans le cas des lixiviats PTB. Cette différence peut être liée au pH. En effet, dans le cas du lixiviat Bioréacteur, le lixiviat recirculé à partir du 22^{ème} mois à un pH de 9 alors que l'eau utilisée pour simuler la pluie dans le cas des casiers PTB a un pH de 7.

Dans les milieux riches en matière organique (déchets stabilisés, boues, compost...), certains auteurs ont mis en évidence une importante solubilité des métaux pour des pH basiques (Van Der Sloot *et al.*, 1999). En effet, les matières organiques peuvent à la fois immobiliser les métaux (formes particulières) ou en augmenter la mobilité lorsque ces derniers se complexent avec les métaux. De nombreux auteurs ont en effet montré le rôle prédominant que peut jouer la complexation des métaux par les macromolécules solubles du lixiviat (Christensen *et al.*, 1996). Cependant cette importante solubilité des métaux à pH basiques n'est valable que si la MO est complexante vis-à-vis des métaux. Ceci montre la nécessité de caractériser cette MO pour mieux la connaître à chaque étape de la dégradation en fonction des traitements appliqués aux déchets, et ensuite étudier sa réactivité avec les métaux, travail qui devra être réalisé dans l'avenir.

La détermination de ces concentrations en métaux dans les lixiviats permet d'estimer la pollution métallique mais compte tenu du fait que les gammes de valeurs retrouvées pour les trois lixiviats sont relativement larges, il est difficile de conclure avec précision sur l'état de dégradation et de stabilisation des déchets.

En résumé, ces premiers résultats nous apportent d'ores et déjà des informations concernant l'état de dégradation des déchets. L'étude de la pollution métallique, minérale mais surtout organique a permis d'identifier les différentes phases de dégradation de déchets.

Les déchets du casier Bioréacteur sont tout d'abord passés par une phase d'acidogénèse dans laquelle ils sont restés bloqués pendant plusieurs mois suite à une accumulation d'acides gras volatils. La forte recirculation appliquée durant cette première phase a favorisé le lessivage du déchet et la production d'un lixiviat fortement chargé. L'alternance des périodes de recirculation avec des périodes de repos a ensuite permis la mise en place progressive de la méthanogénèse à partir du 20^{ème} mois d'enfouissement. Cette brusque modification est très bien corrélée avec la reprise de la recirculation en phase III avec

des lixiviats préalablement dilués. Ceci semble avoir favorisé la reprise de l'activité des acétogènes suite à un effet de dilution locale des espèces potentiellement inhibitrices. L'activité des bactéries acétogènes a ainsi accentué les effets de dilution en consommant les AGV et en permettant l'installation progressive des bactéries méthanogènes. Les déchets du casier PTB1, ont quant à eux étaient enfouis en fin de phase d'acidogénèse, la méthanogénèse s'étant rapidement mise en place au bout de 8 mois, en prenant en compte les 12 semaines de prétraitement. Concernant les déchets du casier PTB2, seule la phase de méthanogénèse a été observée impliquant qu'elle s'était donc installée avant l'enfouissement. Ces premiers résultats ont donc mis en évidence l'impact de la durée du prétraitement à savoir que plus celui-ci est long, plus le déchet à enfouir est dans un état de dégradation avancé. Ceci confirme les résultats obtenus par Cappai *et al.*, (2005). En revanche cette différence de dégradation semble vite disparaître et les déchets tendent rapidement vers un même état de dégradation. Concernant l'impact de la recirculation, il est difficile à déterminer compte tenu du blocage de la dégradation observé pendant plusieurs mois. De plus, le mauvais fonctionnement du casier Témoin constitue une limite importante de ce travail. Des différences entre les lixiviats ont pu être observées avec notamment une pollution métallique plus importante dans les lixiviat PTB ainsi qu'une part de DCO dure plus élevée.

Les différents paramètres mesurés ont également permis de déterminer les indicateurs de dégradation les plus pertinents. Le pH, les AGV ainsi que la DCO et le COD apparaissent comme de bons indicateurs de dégradation. L'indice SUVA est quant à lui un peu moins fiable car il est dépendant des mesures d'absorbances UV nécessitant le plus souvent d'importantes dilutions. Les rapports DBO_5/DCO et DCO/COT ne semblent pas être des indicateurs très fiables. Bien que le suivi de l'évolution de ces rapports informe sur l'évolution des déchets, ils ne permettent pas, mesurés de manière ponctuelle, de déterminer avec précision l'état de dégradation des déchets. Ceci est d'autant plus vrai que les gammes de valeurs observées sont souvent très larges. La même remarque peut être faite à propos des paramètres évaluant les pollutions métalliques et minérales. Leurs évolutions apportent des informations mais des mesures ponctuelles seraient insuffisantes pour déterminer l'état de dégradation d'un déchet. Une étude plus complète sur les métaux permettrait peut être de mettre en évidence un élément en tant qu'indicateur pertinent.

Cette première partie de l'étude a permis de montrer que les résultats sont systématiquement en accord avec la littérature et les observations sur site impliquant que les casiers expérimentaux étaient bien dimensionnés et bien conçus et surtout représentatifs de la réalité. Les casiers étudiés permettent donc d'aborder les comparaisons entre les différents prétraitements et l'étude de la matière organique peut donc se faire en toute confiance. En effet, tous les paramètres dont les résultats ont été discutés dans ce premier chapitre ont donné des premières indications quant à l'état de dégradation des déchets contenus dans les différents casiers mais ces paramètres à eux seuls restent trop globaux pour pouvoir conclure sur la stabilité des systèmes, d'où la nécessité d'étudier la MO de manière plus intrinsèque.

Pour l'étude de la MO, des protocoles de fractionnements sont appliqués de manière à déterminer des familles de composés qui ont des propriétés physico-chimiques homogènes et qui sont plus ou moins représentatives d'un état d'humification avancé. Or le protocole utilisé actuellement s'effectue par adsorption sur résine non ionique de type XAD dans des colonnes et la manipulation est souvent longue et fastidieuse, d'où la volonté de développer une analyse en batch plus simple et plus rapide.

Chapitre 2 :
Développement d'un kit d'analyse permettant
de fractionner la MO

I – Pourquoi un kit d'analyse de la MO ?

I-1 Etat de l'art et intérêt de l'analyse

Les analyses effectuées couramment sur les effluents liquides ne concernent que des paramètres très globaux donnant une information sur les caractéristiques générales de l'effluent. Ces paramètres restent trop globaux pour évaluer avec certitude l'état de transformation et de dégradation de la matière organique (MO) et ne permettent pas d'évaluer la réactivité physique, chimique et biologique des effluents. Il est donc nécessaire de mieux connaître cette MO qui, à l'origine, est une composante ubiquiste des milieux naturels aquatiques (Violleau, 1999 ; Artinger *et al.*, 2000) mais aussi anthropiques (Imai *et al.*, 2002 ; Kang *et al.*, 2002). Elle peut se définir à la fois comme l'élément et le produit majeur des processus biogéochimiques contrôlant ces milieux. De nombreuses études ont été et sont encore menées aujourd'hui pour tenter de mieux caractériser cette MO qui évolue au cours du temps et dont les caractéristiques sont différentes d'un milieu à un autre. La matière organique représente un milieu complexe constitué d'une grande diversité de composés. Seule une faible fraction est représentée par des composés simples, sucres, acides aminés, acides carboxyliques, et autres structures identifiables et analysables par des techniques spécifiques de type chromatographiques (Thurman, 1985). Lagier (2000) estime en effet que plus de 80% du COD d'un lixiviat dit stabilisé est constitué de molécules de type acides humiques et acides fulviques et il n'existe pas de méthode analytique unique permettant de la caractériser. Par conséquent cette MO est simplement définie par des critères opératoires permettant la séparation en plusieurs fractions des composés de départ. L'emploi des résines non ioniques Amberlite XAD demeure l'une des techniques les plus utilisées car ces polymères synthétiques macroporeux permettent à la fois de séparer, d'extraire et de concentrer des fractions de MO. Deux protocoles sont fréquemment utilisés et permettent de séparer des composés ayant des caractéristiques physico-chimiques similaires : i) le protocole de Thurman & Malcom (1981) qui permet d'aboutir à trois fractions différentes en utilisant une seule résine (DAX-8) : les acides de type humiques, les acides de type fulvique et les composés hydrophiles. ii) le protocole de Malcom & Mac Carty (1992) et Croué *et al.*, (1993) qui nécessite l'utilisation successive de deux résines (DAX-8 et XAD-4) et qui permet de distinguer les composés de type hydrophobe (HPO*) adsorbés sur la résine DAX-8 à pH acide et représentés, pour l'essentiel par les acides de type fulvique, les composés de type transphilique (TPH*) adsorbés sur la résine XAD-4 et les composés de type hydrophile (HPI*) qui englobent la MO non adsorbée sur ces résines. Ces deux fractionnements permettent ainsi d'évaluer l'état d'humification de la matière organique et d'évaluer la capacité des effluents à réagir et à être biodégradés.

I-2 Intérêts et avantages d'un kit d'analyse

Les techniques de fractionnement apportent des informations pertinentes qui viennent compléter les données plus générales obtenues par la mesure de paramètres globaux. En

revanche ces techniques ont le désavantage d'être longues et lourdes à mettre en oeuvre en raison de la technicité de l'analyse. A l'heure actuelle, ces analyses nécessitent un appareillage important et sont uniquement effectuées dans le domaine de la recherche académique. Elles ne sont réalisables qu'au sein même d'un laboratoire par une personne qualifiée faisant ainsi appel à un savoir faire engendrant des coûts d'analyses très élevés. De plus lors de l'analyse en colonne, il est nécessaire de fixer une valeur de coefficient de capacité k' qui se définit comme la masse de composés sur la résine/masse de composés dans la phase mobile. Or ce coefficient de capacité est une valeur que l'utilisateur a du mal à se représenter et qui complique la compréhension de l'analyse.

Aujourd'hui toutes ces difficultés constituent un frein à la systématisation de l'analyse dans le monde industriel d'où la nécessité de mettre à sa disposition une méthode simple, plus rapide, peu coûteuse et utilisable sur le terrain par des personnes non spécialistes, pour lesquelles les paramètres de fonctionnement à régler restent simples : on ne parlerait plus de coefficient de capacité mais simplement de volume d'échantillon à utiliser. Le côté innovant de ce kit est la mise à disposition aux acteurs du monde industriel, d'une technique dont la pertinence a largement été montrée, et qui n'est à l'heure actuelle réalisée que par les laboratoires de recherche. Ce kit repose sur l'adaptation d'une méthode de fractionnement de la MO en colonne (méthode déjà connue) à une méthode en batch reprenant le même principe.

Ce transfert colonne-batch rend la méthode de mesure utilisable sur le terrain et permet ainsi de systématiser l'analyse. En passant d'un système en colonne, où l'échantillon percole au travers de la résine, à un système avec une agitation classique en batch, la technique est considérablement simplifiée. Par conséquent : i) elle ne demande que de faibles compétences analytiques et ne nécessite plus de personne spécialiste pour réaliser l'analyse, ii) cette invention permet un accès plus rapide aux informations souhaitées iii) elle permet d'effectuer plusieurs analyses en parallèle ce qui n'est pas le cas lorsque l'analyse est réalisée en colonne étant donné qu'une installation colonne associée à une pompe péristaltique est nécessaire pour chaque analyse. Cette simplification de la méthode entraîne une diminution du coût de l'analyse et ce d'autant plus que les utilisateurs ne sont plus obligés de faire appel à des laboratoires spécialisés. A titre de comparaison, un récapitulatif des avantages de l'utilisation d'un batch par rapport aux techniques déjà existantes est présenté *Tableau XXIII*.

Tableau XXIII : Avantages de l'invention par rapport à la technique actuelle

	Analyse en colonne connue	Analyse en batch
Durée de l'analyse	Longue (en jours)	Plus courte (en heures)
Coût de l'analyse	Elevé (150€)	peu élevé (30€)
Technicité de l'analyse	haute	faible
Lieu de l'analyse	exclusivement en laboratoire	Sur tous les sites
Utilisateur	spécialiste	non spécialiste

En qualifiant et quantifiant simplement la nature de la matière organique, ce kit constitue (i) un outil d'aide à la décision lors de l'expertise d'un effluent avant l'orientation sur les filières de traitement, (ii) un outil d'aide à l'exploitation et à l'optimisation de ces filières, (iii) un moyen d'évaluation du procédé. Ce kit est destiné à être utilisé sur tous type d'effluents liquides contenant une part importante de MO (lixiviats de CSD et/ou compost,

eaux résiduaires urbaines, effluents d'industries agroalimentaires, etc...). En revanche, au cours de cette étude le fonctionnement du kit n'a été optimisé que pour les lixiviats issus de CSD, les autres effluents feront l'objet de futurs travaux.

Le développement du kit a été réalisé en plusieurs étapes et a débuté par une étude de faisabilité suivie d'une campagne d'essais et de validation et enfin d'une étape d'optimisation du kit en vue de sa commercialisation.

II- Etude de faisabilité

L'objectif de l'étude de faisabilité est de vérifier si les résultats obtenus lors d'essais en colonne sont transférables à une application en batch, et de déterminer les conditions optimales d'extraction pour l'analyse en kit. Dans un premier temps l'optimisation du protocole de fractionnement en colonne a été réalisée de manière à faciliter le transfert à des analyses batch. Les lixiviats issus des pilotes expérimentaux (partie II, p 56-61) ont servi à cette optimisation.

II-1 Mise au point du protocole en colonne

Les analyses de fractionnement de la MO en colonne sont généralement effectuées avec des volumes de résines (V_r) importants nécessitant de faire percoler de grands volumes d'échantillon et impliquant des temps de préparation longs. Le temps d'analyse peut quant à lui varier en fonction du débit de percolation utilisé. De récentes études ont montré qu'un k' de 25 était totalement adapté pour le fractionnement de lixiviats et que cette valeur de k' permettait également la comparaison avec les milieux naturels (Labanowski, 2004). Les premiers fractionnements appliqués sur les lixiviats des différents casiers pilotes ont été réalisés avec un volume de résine de 60 mL et un débit correspondant à $2V/V_r/h$ soit 120 mL/h de manière à pouvoir comparer les résultats obtenus avec les précédentes études menées au Laboratoire. Les volumes d'échantillon étaient donc de 1812 mL pour un temps de contact d'environ 15h sans compter le temps de préparation de l'échantillon qui est dans ce cas très long. Or compte tenu du nombre important d'analyses à réaliser, le temps de préparation de l'échantillon et le temps d'analyse ont été réduits en diminuant dans un premier temps le volume de résine à utiliser. Cette réduction de volume de résine est également souhaitée dans l'optique de développer un kit d'analyse pour fractionner la MO le plus petit possible. Ces kits, sous formes de tubes pré-conditionnés nécessitent en effet des volumes d'échantillon faibles et donc un faible volume de résine. Deux faibles volumes de résines ont été testés. Ceux-ci ont été choisis en fonction des tailles des colonnes dont nous disposions au laboratoire soit des volumes de résines de 10 et 5 mL. Tous les essais ont été effectués avec un k' de 25 et avec un débit de percolation correspondant à $2V/V_r/h$. Ils ont été réalisés sur les casiers expérimentaux et aucune différence au niveau de la répartition de la MO n'a été notée par rapport aux résultats obtenus avec 60 mL de résine. Ceci implique que le volume de résine utilisé n'a pas d'impact sur la représentativité des résultats du fractionnement et que l'on peut donc réduire significativement ce volume de résine à utiliser. En revanche, même si le temps de préparation de l'échantillon est considérablement réduit, le temps d'analyse reste quant à lui très important, limitant ainsi le nombre d'essais pouvant être effectués. C'est pourquoi des débits de percolation plus forts ont été testés en appliquant notamment un débit de 50 mL/h lors des essais avec 10 et 5 mL de résine correspondant respectivement à des débits de $5V/V_r/h$ et $10V/V_r/h$ contre un débit de $2V/V_r/h$ pour les essais avec 60 mL de résine. Ces essais ont été réalisés sur les lixiviats PTB1, PTB2 et Bioréacteur et les résultats sont présentés *Figure 43*, *Figure 44* et *Figure 45*.

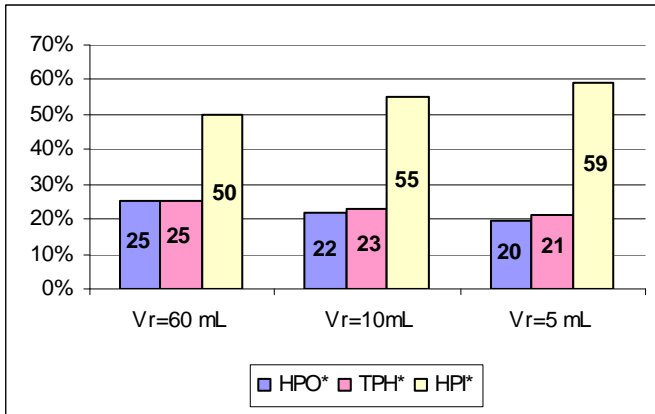


Figure 43 : Fractionnement en colonne du lixiviat PTB1 avec Vr=60, 10 et 5 mL (à $\pm 3\%$)

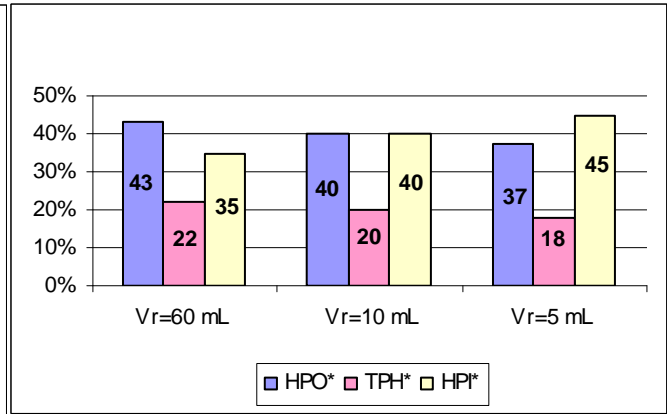


Figure 44 : Fractionnement en colonne du lixiviat PTB2 avec Vr=60, 10 et 5 mL (à $\pm 3\%$)

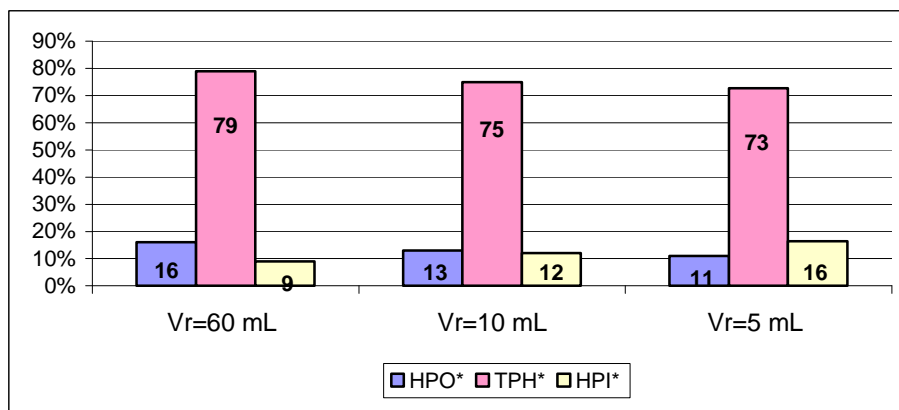


Figure 45 : Fractionnement colonne du lixiviat Bioréacteur avec Vr=60, 10 et 5 mL (à $\pm 3\%$)

Des différences sont observées entre les trois modalités de fractionnement. Un débit correspondant à $2V/V_r/h$ favorise l'adsorption des composés de type hydrophobe et transphiliques avec des pourcentages supérieurs à ceux observés pour des débits correspondants à $5V/V_r/h$ appliqués pour un volume de résine de 10 mL ou encore à $10V/V_r/h$ pour un volume de résine de 5 mL. Plus le débit est faible, plus la part de composés adsorbés sur la résine est importante. En revanche les différences observées sont assez peu significatives. D'une manière générale, en passant d'un débit de $2V/V_r/h$ à $10V/V_r/h$, le pourcentage de composés adsorbés diminue de 5% alors que le pourcentage de composés non adsorbés augmente de 10%. Etant donné le nombre important de fractionnements à réaliser, il est nécessaire de réduire le temps d'analyse. De plus, le but étant de comparer des échantillons entre eux et de suivre leurs évolutions au cours du temps, la priorité est de toujours travailler dans les mêmes conditions. Nous avons donc choisi d'effectuer les fractionnements selon les conditions opératoires suivantes : un volume de résine de 5 mL correspondant à un volume d'échantillon de 156 mL, avec un débit de percolation de 50 mL/h en faisant un compromis entre le temps d'analyse et le pourcentage de composés adsorbés sur résine sachant que l'erreur sur la rétention est à 5% près. Le volume d'échantillon est ainsi considérablement réduit, impliquant un temps de préparation de l'échantillon beaucoup plus faible. La durée de l'analyse n'est plus que de 3h alors qu'elle était de plus de 15h avec un volume de résine de 60 mL et un débit de percolation de 200 mL/h.

Cette optimisation du protocole en colonne va ainsi permettre de réaliser un plus grand nombre d'analyses et va faciliter le transfert des analyses colonnes aux analyses en batch grâce à l'utilisation de volumes d'échantillon plus faibles. Des fractionnements en colonne et

en batch ont donc été réalisés avec des volumes de résines de 5 mL et 10 mL et les volumes d'échantillons correspondants. Ces derniers ont été calculés grâce à la formule :

$V_{ech} = 2 * V_0 * (1+k')$ en fixant différents coefficients de capacité variant de 50 à 5 par pas de 5 et en appliquant un volume mort identique à celui retrouvé en colonne (60% du volume du lit) ce qui n'est bien évidemment pas le cas. Pour simplifier nous ne parlerons plus de coefficient de capacité k' , coefficient fixe pour l'analyse en colonne et variable lors des analyses batch, mais nous raisonnerons plutôt en volumes d'échantillon.

II-2 Etude cinétique en batch

Les premiers fractionnements en batch se sont accompagnés d'études cinétiques dans le but d'évaluer l'influence du temps de contact entre la résine et l'échantillon sur la quantité de composés adsorbés. Ces cinétiques ont permis de déterminer le temps de contact optimal à appliquer de manière à optimiser la durée de l'analyse et donc l'utilisation du kit. Ces études ont été réalisées avec le lixiviat de Crézin dont les caractéristiques sont données dans la partie Matériels et Méthodes (Partie II, p72). Ces essais ont été effectués à la fois sur la résine DAX-8 et sur la résine XAD-4 avec des volumes de résines de 5 et 10 mL. Dans un premier temps, tous les essais ont été menés avec des volumes d'échantillon respectivement de 156 mL et 312 mL correspondant à des rapports V_{ech}/V_r moyens. Les résultats obtenus pour les deux volumes de résines étant identiques, seuls les résultats des essais réalisés avec 5 mL de résine et 156 mL d'échantillon sont présentés *Figure 46* et *Figure 47*.

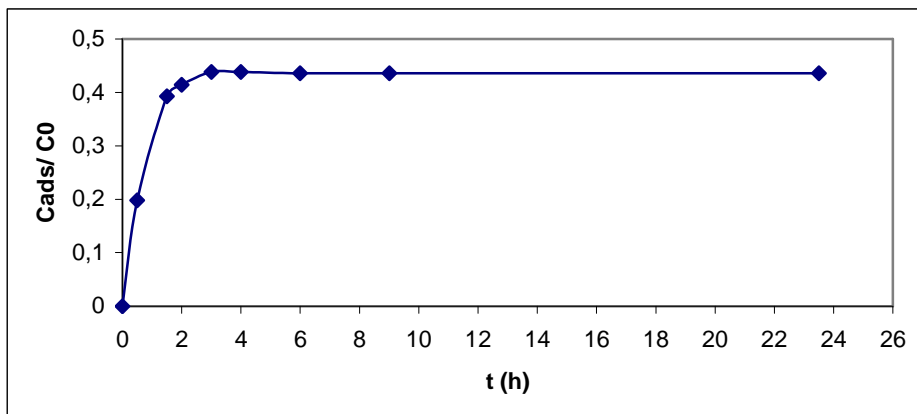


Figure 46 : Cinétique d'adsorption sur la résine DAX-8

On observe une forte augmentation de la quantité de composés adsorbés sur la DAX-8 entre $t = 0$ et $t = 2$ h pour finalement atteindre l'équilibre à partir de $t = 3$ h.

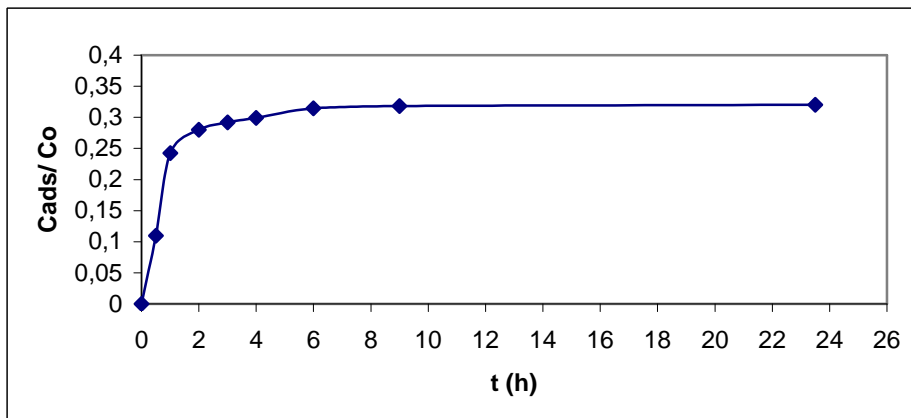


Figure 47 : Cinétique d'adsorption sur la résine XAD-4

Dans le cas de la résine XAD-4, on remarque une évolution rapide dans la première heure de contact suivie d'une évolution plus lente ne permettant d'atteindre l'équilibre qu'en 6 heures. Ces résultats ont été confirmés par les essais avec 10 mL de résine. Dans un second temps, les essais ont été réalisés avec différents volumes d'échantillon et avec des temps de contact de 3h et 6h afin de vérifier que l'influence du temps de contact était la même pour des rapports volume d'échantillon sur volume de résines variables. Les résultats obtenus sont présentés *Figure 48*.

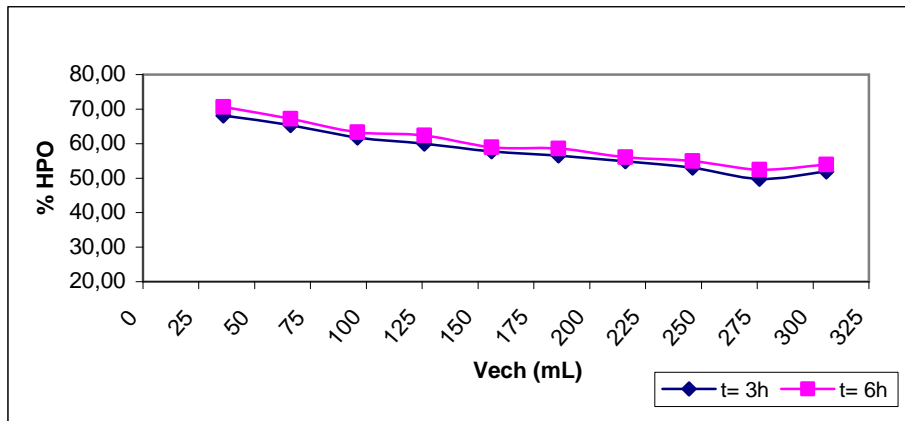


Figure 48 : Influence du temps de contact sur le % en HPO* pour différents Véch

Dans le cas de la résine DAX-8, on note que quelque soit le volume d'échantillon utilisé, il n'y a pas ou peu d'influence du temps de contact. La quantité de HPO* adsorbées sont sensiblement les mêmes à 1 ou 2 % près, que le temps de contact soit de 3 heures ou de 6 heures confirmant ainsi la cinétique présentée *Figure 49*.

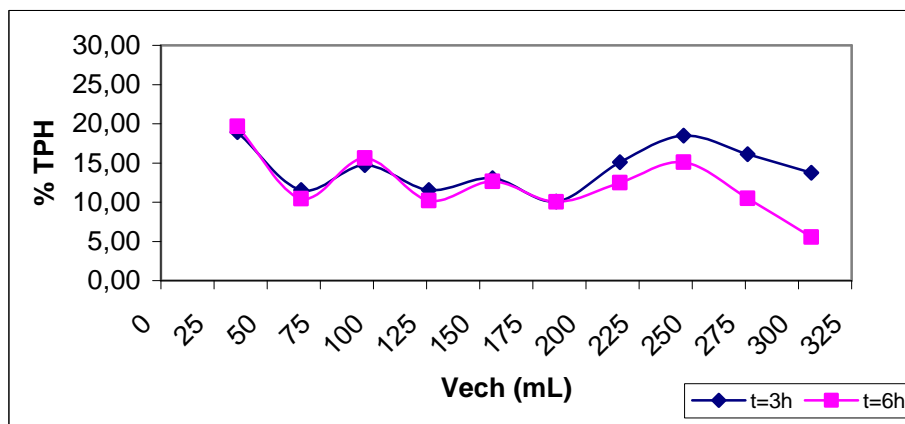


Figure 49 : Influence du temps de contact sur le % TPH pour différents Véch

Dans le cas de la résine XAD-4, peu de différences sont notées avec de faibles volumes d'échantillon. En revanche, une forte influence du temps de contact est observée pour des volumes d'échantillon élevés (> 200 mL). Le pourcentage de substances de type transphilique est plus faible à t = 6h qu'à t = 3h, mettant ainsi en évidence un phénomène de désorption. Ce phénomène a également été observé avec un volume de résine de 10 mL. L'adsorption de molécules à la surface d'une résine XAD est en effet fonction de ses propriétés physico-chimiques. L'adsorption est physique et fait intervenir des forces de Van Der Waals entre la surface du solide et les molécules proches de cette surface. L'adsorption

peut être du type monocouche ou multicouche, mais elle est toujours de faible énergie. C'est pourquoi la connaissance des paramètres cinétiques et du temps d'équilibre est nécessaire pour la détermination des capacités d'adsorption d'une résine donnée. Il s'avère que dans le cas de la résine XAD-4, la réaction d'adsorption est facilement réversible puisqu'étant relativement de faible force (5 à 10 kcal.mol⁻¹). La capacité d'adsorption d'une résine XAD vis-à-vis d'un adsorbat donné dépend : de la surface spécifique de la résine (160 m²/g pour DAX-8 et 725 m²/g pour XAD-4), de sa porosité, de sa polarité (DAX-8 légèrement polaire et XAD-4 non polaire), et du pH de la solution. Il semble donc que le temps de contact qui initialement a été fixé à 3 heures soit effectivement le temps de contact le plus adapté de manière à s'affranchir des problèmes de désorption pouvant intervenir avec des volumes importants d'échantillon. Le temps de contact de l'échantillon avec les résines en batch est donc le même qu'en colonne lorsque l'on utilise un volume de résine de 5 mL et un débit de 50 mL/h. Néanmoins le temps d'analyse est tout de même réduit. En effet, l'analyse en colonne nécessite plusieurs étapes qui n'ont plus lieu d'être en batch, notamment le remplissage des colonnes, le conditionnement des résines à pH 2 si l'on considère que le kit est prêt à l'emploi, et l'évacuation des volumes morts comprenant le volume mort de la colonne et des tuyaux. De plus l'analyse en batch présente l'avantage de pouvoir réaliser plusieurs fractionnements en parallèle ce qui n'est pas le cas en colonne.

Après avoir défini le temps de contact échantillon-résine à appliquer, des études en colonne et en batch ont été menées sur le lixiviat de Crézin considéré comme stabilisé et pour lequel le laboratoire possède des données qualitatives et quantitatives depuis plusieurs années, de manière à vérifier qu'il était possible d'établir des correspondances entre les résultats obtenus en colonne et les résultats obtenus en batch.

II-3 Vérification d'une correspondance entre les fractionnements en colonne et en batch

Cette première étude a été réalisée avec le lixiviat de Crézin. Le fractionnement colonne a été effectué avec un k' de 25, un volume de résine de 5 mL et un volume d'échantillon de 156 mL et pour un temps de percolation d'environ 3h soit un débit d'alimentation d'environ 50 mL/h. Les fractionnements ont tous été doublés et les résultats moyens obtenus sont présentés *Figure 50*.

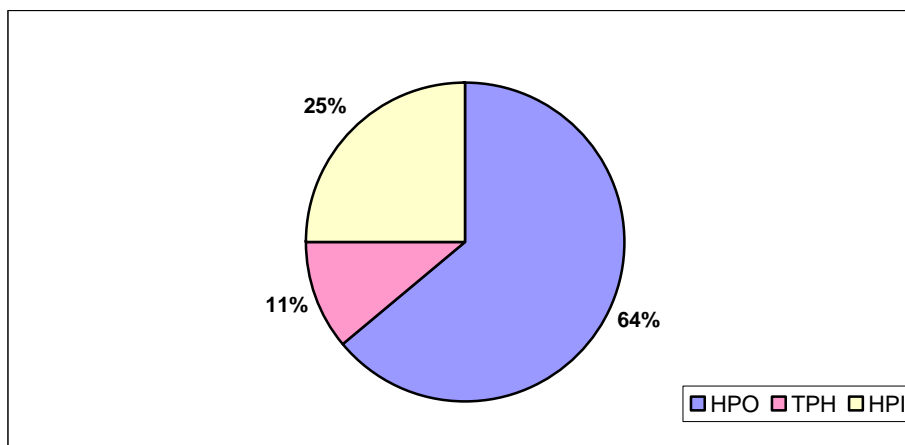


Figure 50 : Fractionnement en colonne du lixiviat de Crézin (incertitude à $\pm 3\%$)

Les composés de type hydrophobe sont présents à hauteur de 61% dans le lixiviat et représentent donc la fraction majoritaire. Ces résultats étaient attendus compte tenu de l'âge de la décharge (30 ans) qui génère un lixiviat considéré comme « stabilisé » et donc avec un

état d'humification très avancé. Les analyses en batch ont quant à elles été réalisées avec différents volumes d'échantillons variant de 36 mL à 306 mL pour un volume de résine de 5 mL et avec un temps de contact de 3 heures. Les mêmes essais ont également été réalisés avec 10 mL de résine et les volumes d'échantillon correspondants mais seuls les résultats des fractionnements réalisés avec 5 mL sont présentés *Figure 51*.

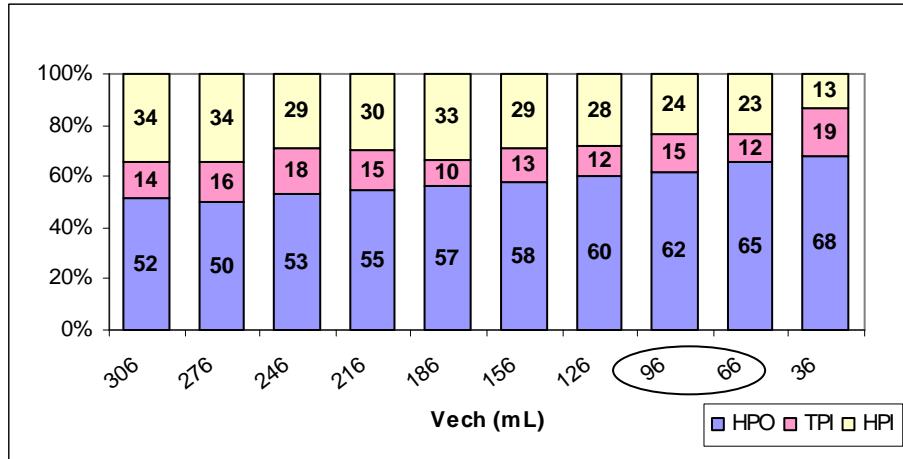


Figure 51 : Fractionnement en batch du lixiviat de crézin

La répartition de la MO évolue en fonction du volume d'échantillon utilisé. Plus le volume d'échantillon est faible, plus le pourcentage en HPO* augmente. Cette évolution a également été observée lors des analyses avec 10 mL de résine.

La fraction de composés de type hydrophobe est majoritaire quelque soit le volume d'échantillon ce qui confirme les résultats obtenus précédemment en colonne. Les valeurs de la fraction TPH* varient entre 10 et 18% (pour 11% en colonne) et la fraction HPI* correspondant aux substances non retenues sur résines augmente quand le volume d'échantillon augmente. La répartition obtenue en batch est quasi identique à celle obtenue en colonne avec des volumes d'échantillon compris entre 60 et 100 mL. Il est donc possible d'établir une correspondance entre les résultats obtenus en colonne et ceux obtenus en batch. Il semblerait que lors d'essais en batch le fractionnement nécessite des valeurs de coefficient de capacité plus faibles donc des volumes d'échantillons plus faibles que lors d'essais en colonne. Cette différence peut être liée aux conditions d'agitation ou aux volumes utilisés qui conditionneraient les capacités d'échange et de rétention sur la colonne. Une campagne de validation de ces résultats doit être menée pour confirmer ces évolutions.

III- Campagne d'essais et de validation

Dans un premier temps les lixiviats issus des pilotes expérimentaux ont été utilisés pour compléter l'étude de faisabilité. Avant d'essayer d'établir des correspondances entre les résultats colonne et batch à partir d'autres lixiviats, nous avons voulu nous affranchir des problèmes de saturation des résines, phénomène pouvant intervenir pour de grands volumes d'échantillon et pour des effluents très chargés. Pour cela des isothermes linéarisées de type Langmuir et Freundlich ont été tracées.

III-1 Isothermes d'adsorption appliqués aux résines DAX-8 et XAD-4

Lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint, il est possible de définir l'affinité des molécules pour le support adsorbant et la capacité maximale d'adsorption. Pour cela des

isothermes de type Langmuir et Freundlich sont très souvent utilisés. Le modèle de Langmuir est un modèle d'adsorption en monocouche développé à la base pour modéliser l'adsorption chimique des gaz sur des surfaces solides homogènes (Langmuir, 1918). Dans ce modèle on suppose que l'adsorption est localisée, que le nombre de sites d'adsorption à la surface du matériau est fixé et que chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule. On néglige de plus l'interaction entre particules adsorbées ce qui permet de considérer une énergie d'adsorption constante. L'équation de Langmuir s'écrit comme suit :

$$\Gamma = (\Gamma^\infty \cdot K_L \cdot m_r) / (1 + K_L \cdot m_r) \quad (1)$$

Γ = capacité d'adsorption en mol ou mg de soluté adsorbé par gramme d'adsorbant (m_{ads}/m)

Γ^∞ = capacité maximale d'adsorption en mol.g⁻¹ ou mg.L⁻¹

m_r = masse à l'équilibre du soluté en phase liquide en mol.L⁻¹ ou mg.L⁻¹

K_L = constante d'équilibre de l'adsorption en L.mg⁻¹ ou L.mol⁻¹

Le passage aux inverses de l'équation (1) permet d'obtenir une forme linéarisée de la fonction de saturation :

$$m/m_{ads} = (1/(\Gamma^\infty \cdot K_L)) \cdot (1/m_r) + (1/\Gamma^\infty) \quad (2)$$

m = volume de résine (mL)

m_{ads} : la masse adsorbée

A partir du tracé des isothermes linéarisées $m/m_{ads} = f(1/m_r)$, il est possible de déterminer la capacité maximale d'adsorption des résines pour les composés de type hydrophobe et transphiliques ainsi que d'évaluer la valeur de la constante de Langmuir. La capacité maximale d'adsorption est exprimée en mg C/ml résine. Plus Γ^∞ est grand, plus la rétention est forte. K_L représente l'affinité des substances avec les résines et plus K_L augmente, plus l'affinité diminue.

Le modèle de Freundlich a quant à lui, été largement utilisé pour les systèmes hétérogènes et en particulier pour décrire les phénomènes d'adsorption de composés organiques sur le charbon actif (Freundlich, 1906). La forme de l'équation est la suivante :

$$\Gamma = m_{ads}/m = K_F \cdot m_r^{1/n} \quad (3)$$

Où m_r et Γ ont les mêmes définitions que dans le cas des isothermes de Langmuir.

Cette équation (3) est exploitée sous sa forme linéaire :

$$\text{Log}(m_{ads}/m) = (1/n) \cdot \text{log } m_r + \text{log } K_F \quad (4)$$

A partir du tracé des isothermes linéarisées $\text{log}(m_{ads}/m) = f(\text{log } m_r)$, il est possible de déterminer les constantes de Freundlich K_F et n , indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

Des isothermes linéarisées de type Langmuir et Freundlich ont été tracées à partir du fractionnement en batch de plusieurs lixiviats, avec des volumes de résines de 10 mL et de 5 mL. Seuls les isothermes obtenus avec les lixiviats Bioréacteur et PTB et 5 mL de résine seront présentés dans ce rapport.

➤ Exemple du fractionnement du lixiviat Bioréacteur avec un volume de résine de 5 mL.

La masse de carbone introduite initialement en fonction du volume d'échantillon utilisé varie entre 1400 mg C et 164 mg C sur la DAX-8 et entre 1290 mg C et 98 mg C sur la résine XAD-4. Les formes linéarisées des isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich sont données *Figure 52*, *Figure 53*, *Figure 54* et *Figure 55*.

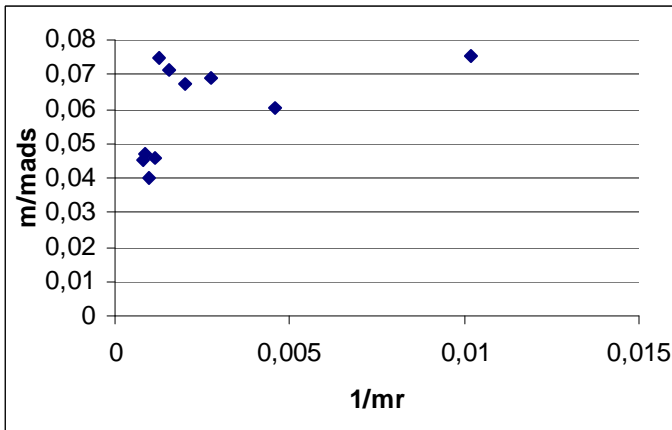


Figure 52 : Isotherme d'adsorption de Langmuir (forme linéarisée) sur résine DAX-8 du lixiviat Bioréacteur (16/09/2004)

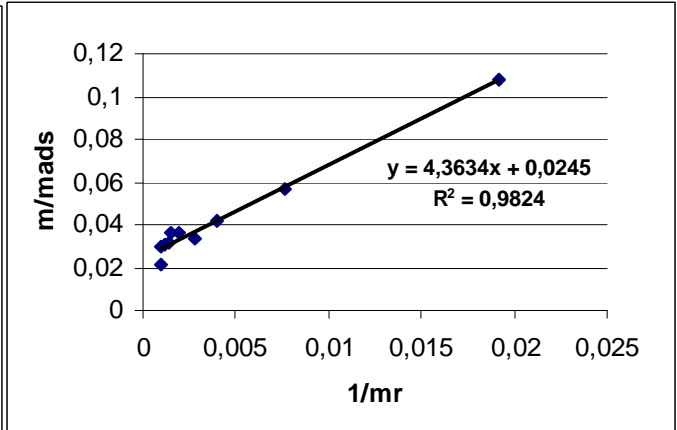


Figure 53 : Isotherme d'adsorption de Langmuir (forme linéarisée) sur résine XAD-4 du lixiviat Bioréacteur (16/09/2004)

Dans le cas du lixiviat Bioréacteur, la linéarisation est impossible avec la résine DAX-8 compte tenu de la forte teneur en COD (4500 mg/L). La capacité maximale d'adsorption sur la résine XAD-4 est d'environ 204 mg de composés transphiliques pour 5 mL de résine. Le calcul de la quantité de composés retenus sur chaque résine lors des essais en batch au 16/09/04 montre que la résine XAD-4 est saturée lors des essais avec des volumes d'échantillon supérieurs à 300 mL.

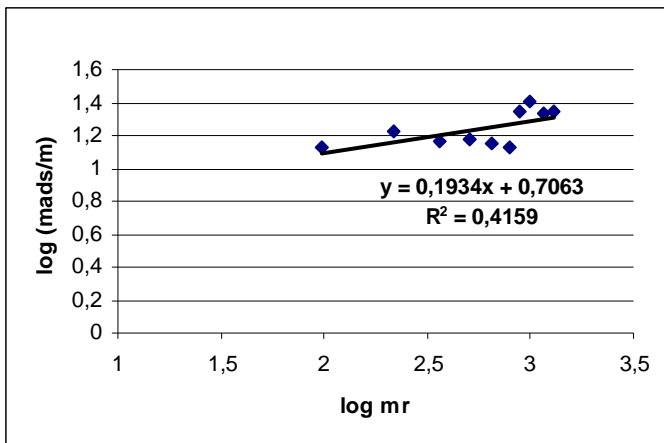


Figure 54 : Isotherme d'adsorption de Freundlich (forme linéarisée) sur résine DAX-8 du lixiviat Bioréacteur (16/09/2004)

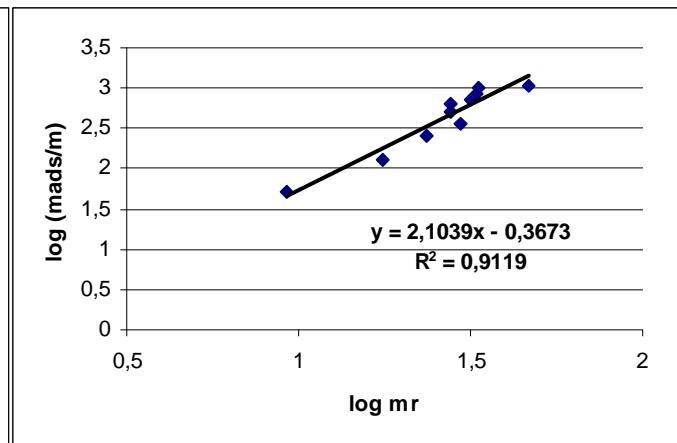


Figure 55 : Isotherme d'adsorption de Freundlich (forme linéarisée) sur résine XAD-4 du lixiviat Bioréacteur (16/09/2004)

Le coefficient de corrélation obtenu avec la résine DAX-8 confirme les phénomènes de saturation observés à partir de l'isotherme de Langmuir.

➤ Exemple du fractionnement des lixiviats PTB1 et PTB2 avec un volume de résine de 5 mL.

La masse de carbone introduite initialement en fonction du volume d'échantillon utilisé varie entre 110,8 mg C et 13 mg C sur la DAX-8 et entre 78 mg C et 5 mg C sur la

XAD-4 pour le lixiviat PTB1. Dans le cas du lixiviat PTB2, elle varie entre 83 mg C et 10 mg C sur la DAX-8 et entre 55 mg C et 4 mg C sur la XAD-4. Les formes linéarisées des isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich sont présentées en Annexe 12.

De très bons coefficients de corrélations sont obtenus pour les deux résines. A partir du tracé de ces isothermes, il est possible de déterminer les capacités maximales d'adsorption des résines pour les composés de types hydrophobe et transphiliques, ainsi que les constantes de Langmuir et Freundlich caractéristiques de l'affinité entre les résines et les substances de type hydrophobe et transphiliques pour chaque lixiviat (*Tableau XXIV*).

Tableau XXIV : Capacités maximales d'adsorption et constantes de Langmuir et Freundlich

	Bioréacteur		PTB1		PTB2	
	DAX-8	XAD-4	DAX-8	XAD-4	DAX-8	XAD-4
Γ^∞ (mg/L)	Pas de linéarisation possible	40,8	7,8	6,2	6,2	3,8
K_L	/	0,0056	0,059	0,079	0,057	0,126
K_F	5,1	0,43	0,84	0,54	0,53	0,49
n	1,07	0,47	2	1,5	1,7	1,7

Dans le cas du lixiviat PTB1, elle est d'environ 39 mg de composés hydrophobes pour 5 mL de résine DAX-8 et de 31 mg de composés transphiliques pour 5 mL de résine XAD-4. Le calcul de la quantité de composés retenus sur chaque résine lors des essais en batch montre que ni la résine DAX-8, ni la résine XAD-4 n'est saturée. Dans le cas du lixiviat PTB2, les capacités maximales d'adsorption sur les résines DAX-8 et XAD-4 sont respectivement d'environ 31 mg de composés hydrophobes pour 5 mL de résine DAX-8 et de 19 mg de composés transphiliques pour 5 mL de résine XAD-4. De la même façon, le calcul de la quantité de composés retenus sur chaque résine lors des essais en batch montre que ni la résine DAX-8, ni la résine XAD-4 n'est saturée.

L'affinité des molécules vis-à-vis des résines est plus grande dans le cas du lixiviat Bioréacteur avec une constante K_L plus faible que dans le cas des lixiviats PTB. Pour ces derniers, les constantes K_L et K_F déterminées à partir des isothermes sont très proches ce qui laisse penser que les molécules de type hydrophobe et transphiliques contenues dans les lixiviats PTB1 et PTB2 ont des propriétés et des caractéristiques assez similaires.

Les mêmes phénomènes ont été mis en évidence avec les isothermes tracées à partir de fractionnement en batch avec 10 mL de résine. Des phénomènes de saturation ont été observés dans le cas du lixiviat Bioréacteur pour des volumes d'échantillons élevés, ainsi que pour des lixiviats dont le COD est supérieur à 2000 mg/L. Sachant que la dilution n'a pas d'impact sur la répartition de la MO (Labanowski, 2004) et souhaitant s'affranchir complètement des problèmes de saturation des résines, tous les lixiviats utilisés au cours de la campagne de validation ont été dilués de manière à toujours avoir des effluents avec un COD de l'ordre de 1000 mg/L.

III-2 Réalisation d'essais en colonne et en batch sur différents lixiviats

Dans le but de compléter et de valider les résultats obtenus avec le lixiviat de Crézin lors de l'étude de faisabilité, des fractionnements en colonne et en batch ont été réalisés sur différents lixiviats, seize au total. Les lixiviats, dont les caractéristiques sont données dans la partie II p73, ont été choisis avec des âges et des origines différents dans le but d'établir des correspondances entre les deux méthodes pour des effluents très différents. Trois grandes

catégories de lixiviats ont ainsi été testés : des lixiviats en phase de méthanogénèse avancée, des lixiviats en phase de méthanogénèse et des lixiviats en phase d'acidogénèse (classement réalisé à partir des analyses des paramètres globaux donnés partie II, p73). Les fractionnements ont été appliqués sur chaque lixiviat selon les conditions opératoires précédemment définies, toujours avec des volumes de résines de 5 mL et de 10 mL, de manière à systématiquement vérifier la représentativité des résultats et à confirmer les correspondances observées. Seuls quelques exemples sont présentés en détail dans ce rapport, un tableau récapitulatif donné en Annexe 13 présente l'ensemble des correspondances obtenues pour chaque lixiviat.

III-1-1 Cas de lixiviat en fin de méthanogénèse

➤ *Lixiviat n°1*

Les principales caractéristiques du lixiviat n°1 sont les suivantes : pH=7,8 ; DCO=436 mg O₂/L ; DBO₅/DCO=0,08 ; COD=81 mg C/L ; SUVA=21 L/cm/g C. Ces caractéristiques correspondent à un lixiviat se trouvant en phase de méthanogénèse avancée. Les résultats des fractionnements batch et colonne sont donnés *Figure 56* et *Figure 57*.

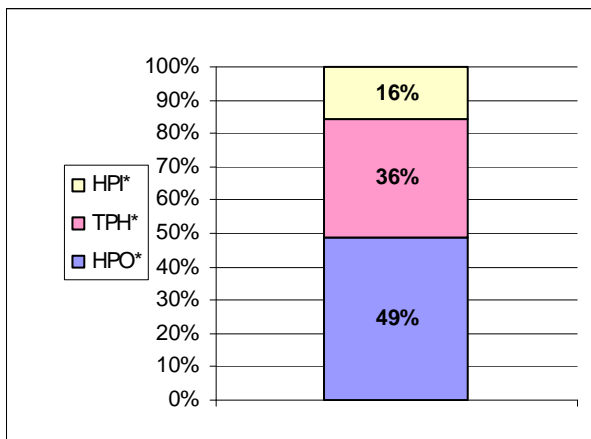


Figure 56 : Fractionnement de la MO en colonne du lixiviat n°1 (à ± 3%)

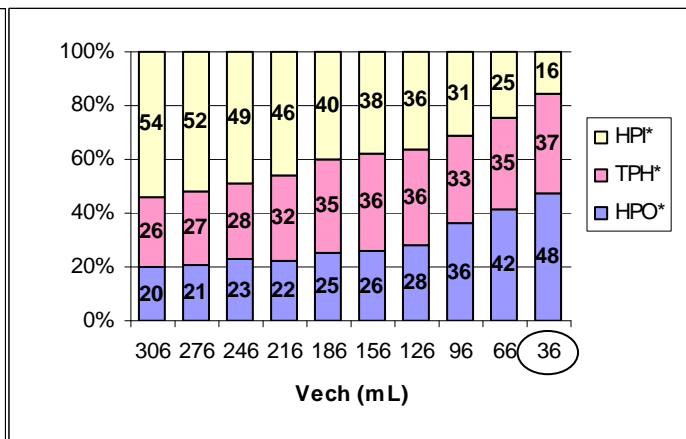


Figure 57 : Fractionnement de la MO en batch du lixiviat n°1 (à ± 3%)

Le pourcentage en substances de type hydrophobe obtenu en colonne pour le lixiviat n°1 est de 50% alors que le pourcentage en substances de type hydrophile est de 16%. Ces valeurs sont donc en accord avec les caractéristiques générales du lixiviat, la phase méthanogène correspondant à un état de dégradation du déchet avancé et donc à priori à une prédominance de composés hydrophobes. La correspondance entre les résultats obtenus en colonne et en batch est observée pour un volume d'échantillon de 36 mL soit un volume d'échantillon plus faible que dans le cas du lixiviat de Crézin impliquant que les correspondances entre les deux méthodes sont différentes selon les caractéristiques globales des effluents. Comme dans le cas du lixiviat de Crézin, on peut noter que plus le volume d'échantillon est élevé, plus le pourcentage de composés retenus sur résine est faible.

➤ *Lixiviat n°6*

Les principales caractéristiques du lixiviat n°6 sont les suivantes : pH=8,3 ; DCO=1044 mg O₂/L ; DBO₅/DCO=0,11 ; COD=248 mg C/L ; SUVA=22,6 L/cm/g C. Ce lixiviat a une charge organique plus élevée que le lixiviat n°1 mais correspond tout de même à une phase de méthanogénèse avancée. Les résultats des fractionnements batch et colonne sont donnés *Figure 58* et *Figure 59*.

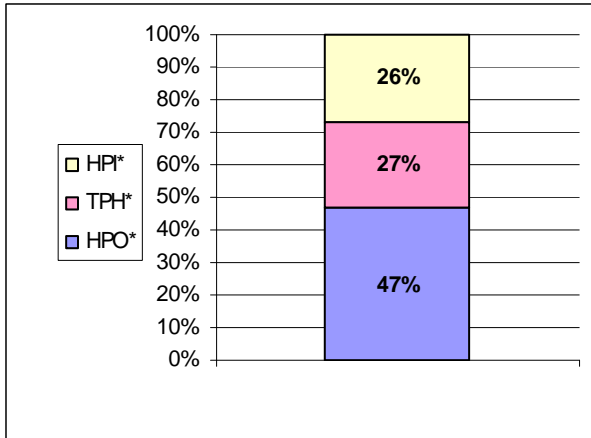


Figure 58 : Fractionnement de la MO en colonne du lixiviat n°6 (à ± 3%)

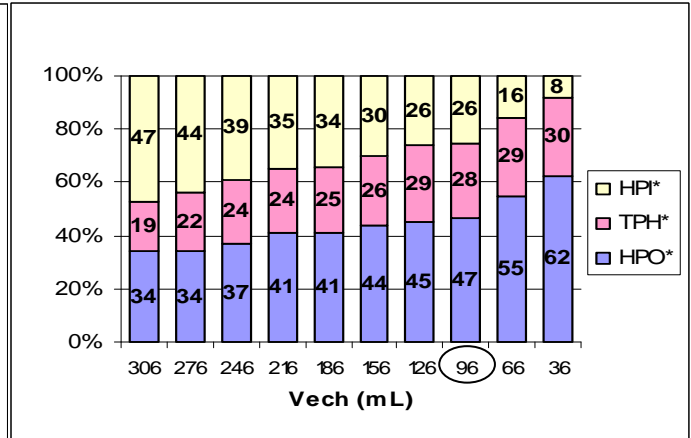


Figure 59 : Fractionnement de la MO en batch du lixiviat n°6 (à ± 3%)

Le pourcentage en substances de type hydrophobes dans le lixiviat n°6 est sensiblement identique à celui du lixiviat n°1 mais le pourcentage en substances de type hydrophile est de 26% contre 16% pour le lixiviat n°1 impliquant que le lixiviat n°1 est dans un état de dégradation plus avancé. Ceci est donc en accord avec les différences observées en terme de caractéristiques générales des deux lixiviats avec une charge organique plus forte pour le lixiviat n°6. La correspondance entre les deux méthodes de fractionnement, dans le cas du lixiviat n°6, est observée pour un volume d'échantillon de 96 mL soit un volume inférieur au volume d'échantillon utilisé en colonne.

III-1-2 Cas de lixiviat en phase de méthanogénèse

➤ Lixiviat n°10

Les principales caractéristiques du lixiviat n°10 sont les suivantes : pH=7,9 ; DCO=2444 mg O₂/L ; DBO₅/DCO=0,12 ; COD=678 mg C/L ; SUVA=16 L/cm/g C. Ce lixiviat présente une charge organique plus forte que les lixiviats n°1 et 6, ainsi qu'un indice SUVA plus faible, indiquant une plus faible aromaticité des molécules et un caractère hydrophobe moins marqué. Les résultats des fractionnements batch et colonne sont donnés Figure 60 et Figure 61.

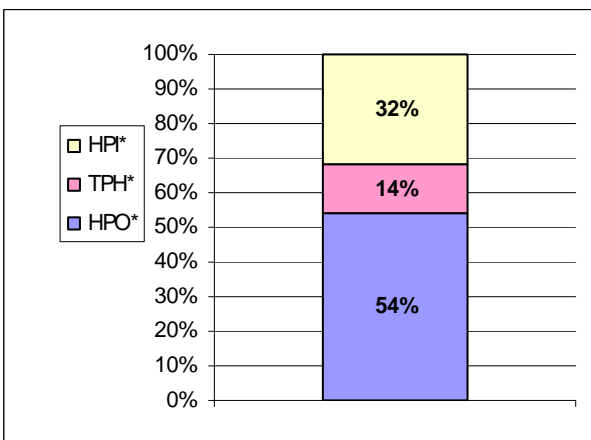


Figure 60 : Fractionnement de la MO en colonne du lixiviat n°10 (à ± 3%)

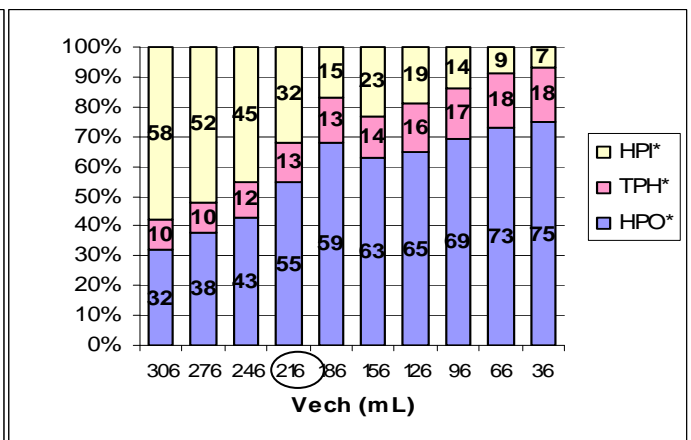


Figure 61 : Fractionnement de la MO en batch du lixiviat n°10 (à ± 3%)

Le pourcentage en substances de type hydrophobe est, dans le cas du lixiviat n°10, de l'ordre de 54% soit un pourcentage proche de ceux retrouvés pour les lixiviats considérés comme étant en fin de méthanogénèse. En revanche le pourcentage en substances de type hydrophile représente encore 32% du COD dans le lixiviat n°10. La correspondance est dans ce cas observée pour un volume d'échantillon de 216 mL soit un volume identique à celui utilisé en colonne.

➤ Lixiviat n°12

Le lixiviat n°12 est un lixiviat provenant d'une lagune aérobie dont les caractéristiques sont les suivantes : pH=8,1 ; DCO=5455 mg O₂/L ; DBO₅/DCO=0,14 ; COD=1493 mg C/L ; SUVA=16 L/cm/g C. La charge organique de ce lixiviat est plus élevée que celle du lixiviat n°10. Le lixiviat a donc préalablement été dilué par deux avant le fractionnement de manière à avoir une concentration en COD de l'ordre de 1000 mg C/L. Les résultats des fractionnements batch et colonne sont donnés *Figure 62* et *Figure 63*.

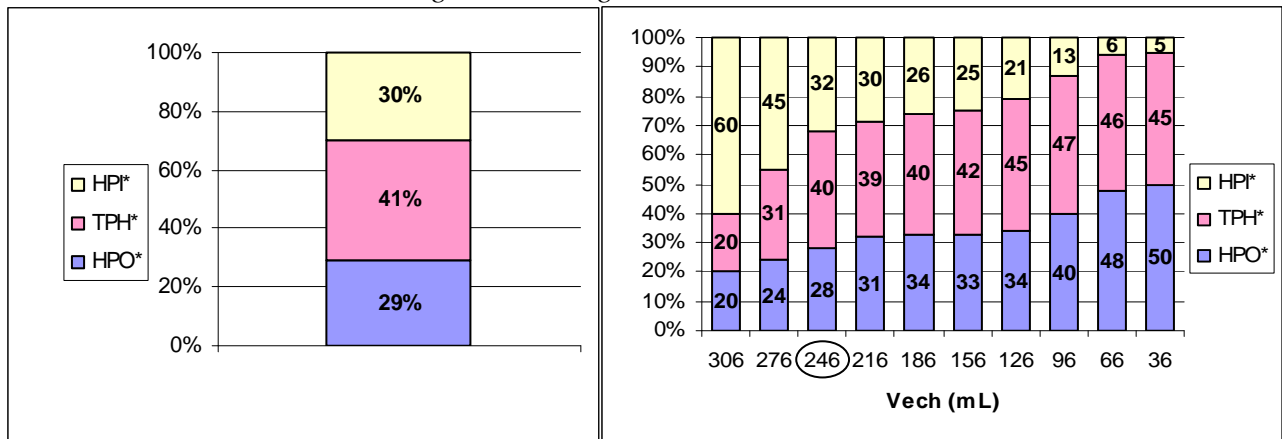


Figure 62 : Fractionnement de la MO en colonne du lixiviat n°12 (à ± 3%)

Figure 63 : Fractionnement de la MO en batch du lixiviat n°12 (à ± 3%)

La répartition de la MO du lixiviat n°12 indique que ce dernier est dans un état de dégradation moins avancé que le lixiviat n°10 avec notamment un pourcentage en substances de type hydrophobe de l'ordre de 30% soit un pourcentage presque deux fois plus faible que le lixiviat n°10. Le lixiviat n°12 semble donc correspondre à un lixiviat en début de méthanogénèse. Le volume d'échantillon permettant d'obtenir une bonne correspondance entre les résultats obtenus en colonne et en batch est de 246 mL soit, dans ce cas un volume d'échantillon supérieur à celui utilisé en colonne.

III-1-3 Cas de lixiviats en phase d'acidogénèse

➤ Lixiviat Bioréacteur

Les principales caractéristiques du lixiviat n°1 sont les suivantes : pH=6 ; DCO=98 160 mg O₂/L ; DBO₅/DCO=0,25 ; COD=27 900 mg C/L ; SUVA=0,9 L/cm/g C. Le lixiviat, très fortement chargé, a donc été dilué au 1/25^{ème} de manière à avoir un COD de l'ordre de 1000 mg C/L. Les résultats des fractionnements batch et colonne sont donnés *Figure 64* et *Figure 65*.

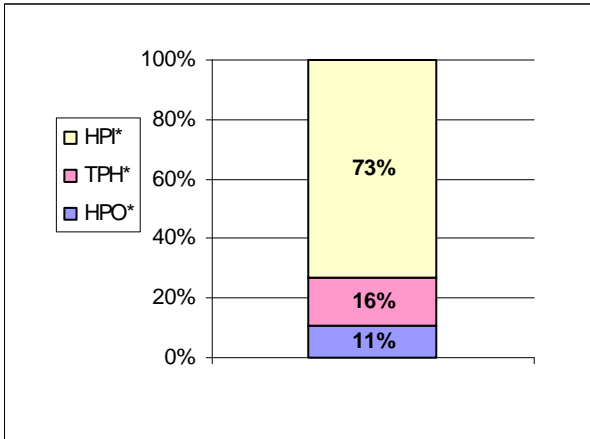


Figure 64 : Fractionnement de la MO en colonne du lixiviat Bioréacteur ($\pm 3\%$)

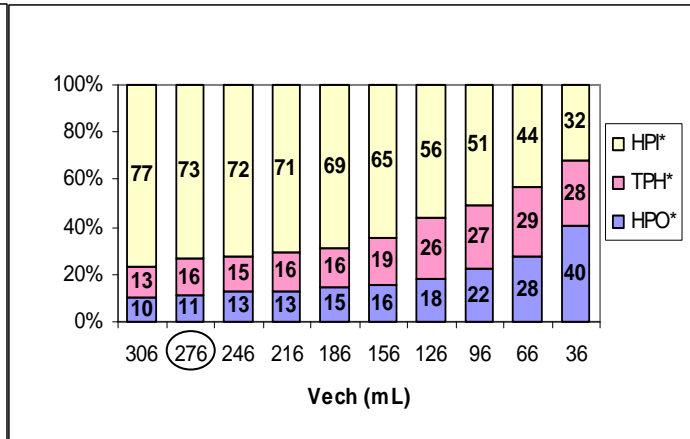


Figure 65 : Fractionnement de la MO en batch du lixiviat Bioréacteur ($\pm 3\%$)

La répartition de la MO dans le lixiviat Bioréacteur est en accord avec les caractéristiques générales de l'effluent. En effet les composés de type non humique et les composés simples prédominent dans les lixiviats acidogènes (Blakey *et al.*, 1992) où ils représentent plus de 90% du COD, sous la forme d'acides gras volatils, d'amines volatiles et d'alcools (Harmsen, 1983). La correspondance entre les deux méthodes de fractionnement est observée pour un volume de lixiviat de 276 mL soit un volume supérieur à celui utilisé en colonne.

➤ Lixiviat n°15

Les principales caractéristiques du lixiviat n°15 sont les suivantes : pH=6,1 ; DCO=6144 mg O₂/L ; DBO₅/DCO=0,41 ; COD=3170 mg C/L ; SUVA=7 L/cm/g C. L'effluent a été dilué par 3 pour avoir une teneur en COD de l'ordre de 1000 mg/L de manière à s'affranchir des phénomènes de saturation des résines. Les résultats des fractionnements batch et colonne sont donnés Figure 66 et Figure 67..

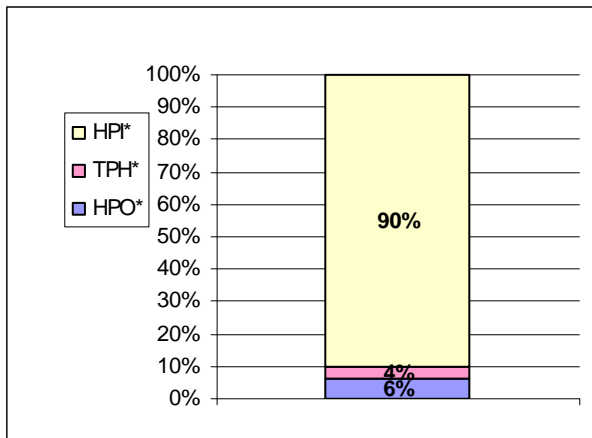


Figure 66 : Fractionnement de la MO en colonne du lixiviat n°15 ($\pm 3\%$)

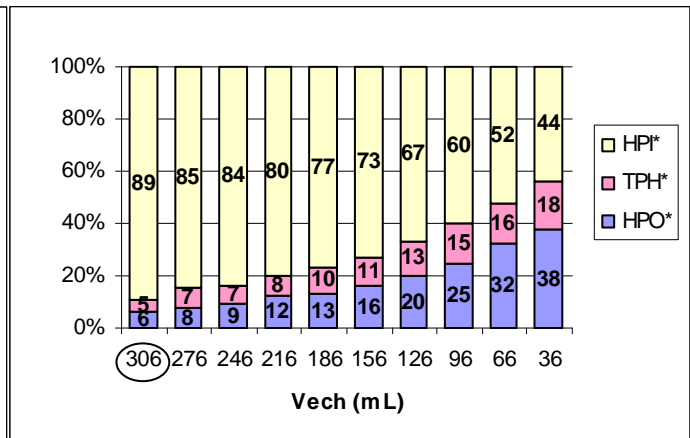


Figure 67 : Fractionnement de la MO en batch du lixiviat n°15 ($\pm 3\%$)

Le pourcentage en substances de type hydrophobe dans le lixiviat n°15 est de 6% ce qui correspond à un état de dégradation très peu avancé. Ceci est donc en accord avec les caractéristiques générales du lixiviat. La correspondance est dans ce cas observée pour un volume d'échantillon de 306 mL.

Un tableau récapitulatif des correspondances observées pour tous les lixiviats analysés est donné en Annexe 13. Les mêmes correspondances ont été retrouvées lors des essais avec 10 mL de résine. D'une manière générale, on constate que le volume d'échantillon à utiliser en batch dépend fortement de la nature et des caractéristiques de l'effluent. Plus l'effluent est jeune et chargé, plus le volume d'échantillon à utiliser est élevé. Tous les essais réalisés jusqu'à ce jour ont permis d'établir un tableau donnant les volumes d'échantillons à utiliser en fonction des caractéristiques des lixiviats à analyser (*Tableau XXV*).

Tableau XXV : Volume d'échantillon à utiliser en fonction de l'effluent à analyser

	Caractéristiques effluents bruts	COD (mg C/L) de l'effluent à mettre en contact avec les résines	Véché à utiliser (mL)
I	pH < 7 DCO > 5 g/L DBO ₅ /DCO > 0,3 Indice SUVA ≤ 10 L/cm/g C	COD entre 900 et 1000 mg C/L	306
		COD entre 800 et 900 mg C/L	276
		COD entre 700 et 800 mg C/L	246
II	pH = 7 DCO entre 1 et 5 g/L DBO ₅ /DCO entre 0,1 et 0,3 Indice SUVA entre 10 et 15 /cm/g C	COD entre 600 et 700 mg C/L	216
		COD entre 500 et 600 mg C/L	186
		COD entre 400 et 500 mg C/L	156
III	pH > 7 DCO < 1 g/L DBO ₅ /DCO ≤ 0,1 Indice SUVA ≥ 15 L/cm/g C	COD entre 300 et 400 mg C/L	126
		COD entre 200 et 300 mg C/L	96
		COD entre 100 et 200 mg C/L	66
		COD < 100 mg C/L	36

Les concentrations en COD données dans le tableau correspondent aux concentrations des échantillons à mettre en contact avec la résine. Des dilutions préalables peuvent donc être nécessaires. Ce tableau préconise donc les volumes d'échantillon en fonction des caractéristiques des effluents à analyser. Trois différentes classes de lixiviats ont ainsi été déterminées. En revanche il est important de noter que compte tenu de la grande hétérogénéité des lixiviats, il est parfois difficile de déterminer à quelle phase correspond un effluent, celui-ci pouvant présenter des caractéristiques répondant à plusieurs classes. On peut, par exemple, avoir des effluents dont la DCO sera comprise entre 1 et 5 g/L correspondant à la classe II alors que les autres principales caractéristiques l'identifient comme appartenant à la classe I. Dans ces cas là, il est nécessaire de faire un choix entre les classes concernées, choix effectué en fonction du nombre majoritaire de paramètres globaux dans une classe.

Ce tableau permet ainsi de disposer de différentes gammes de mesure en fonction de l'échantillon à analyser tout comme c'est le cas lors d'analyses d'autres paramètres avec des kits rapides de terrain.

IV- Optimisation du kit en vue de sa commercialisation

Le développement du kit a fait l'objet d'une approche complète concernant l'étude de marché, l'étude réglementaire et l'étude financière. L'étude de marché a ainsi permis de mettre en avant les clients potentiels mais également leurs besoins et leurs attentes. Il est en effet

impératif de répondre aux exigences des utilisateurs qui attendent des analyses simples, relativement rapides et utilisables sur le terrain sans un important besoin en matériels annexes. C'est dans cette optique que le kit a donc été développé avec pour but final de créer un kit d'analyse s'apparentant aux kits d'analyse de type Hach ou Dr Lange, kits très couramment utilisés sur le terrain. Or pour répondre à ces exigences, des améliorations sont encore nécessaires de manière à simplifier au maximum l'analyse du fractionnement de la MO sous forme de kit.

IV-1 Optimisation de la technique de mesure et des conditions d'agitation

IV-1-1 Optimisation des conditions d'agitation

Dans un premier temps, une des améliorations à apporter concerne les conditions d'agitation. Lors de l'étude de faisabilité et de la campagne de validation, les essais en batch ont été réalisés en utilisant un agitateur à mouvement orbital. Or bien que ce système d'agitation présente l'avantage de pouvoir effectuer plusieurs analyses simultanément, il est cependant très rare de disposer d'un tel matériel sur un site d'exploitation et il est difficilement possible d'envisager son transport sur le terrain. Différentes conditions d'agitation ont donc été testées selon les trois cas de figure suivants :

Cas n°1 : agitation en continu sur un agitateur à mouvement orbital.

Cas n°2 : agitation manuelle pendant 2 minutes au départ, puis toutes les heures pendant 2 min.

Cas n°3 : agitation manuelle pendant 2 minutes au départ puis arrêt complet de l'agitation.

Dans tous les cas, des prélèvements ont été effectués pour évaluer la répartition de la MO au bout de 1h, 2h et 3h de manière à essayer d'optimiser encore le temps d'analyse. En effet, ce dernier reste encore assez élevé (6h de contact entre l'échantillon et les deux résines) et une réduction de ce temps d'analyse permettrait ainsi de réaliser facilement l'analyse au cours d'une journée de travail pour un technicien de site.

Les essais ont été réalisés avec 5 mL de résine en utilisant le lixiviat issu du casier PTB2 dont les caractéristiques au moment de l'analyse sont les suivantes : pH=7,5 ; DCO=4285 mg O₂/L ; DBO₅/DCO=0,08 ; SUVA=45 L/cm/g C ; COD=1900 mg C/L. Ce lixiviat fait parti des lixiviats dont la composition le classe à la fois dans la phase II compte tenu de sa DCO et dans la phase III si l'on regarde les autres paramètres. Or les caractéristiques penchant en majorité vers la classe III, le lixiviat est alors dilué au 1/10 de manière à se situer dans la gamme de COD de 190 mg/L correspondant à la classe III. Le COD après dilution est donc de 190 mg/L ce qui correspond d'après le *Tableau XXV* à un volume d'échantillon de 66 mL. Les résultats de ces différents essais sont donnés *Figure 68*, *Figure 69* et *Figure 70*.

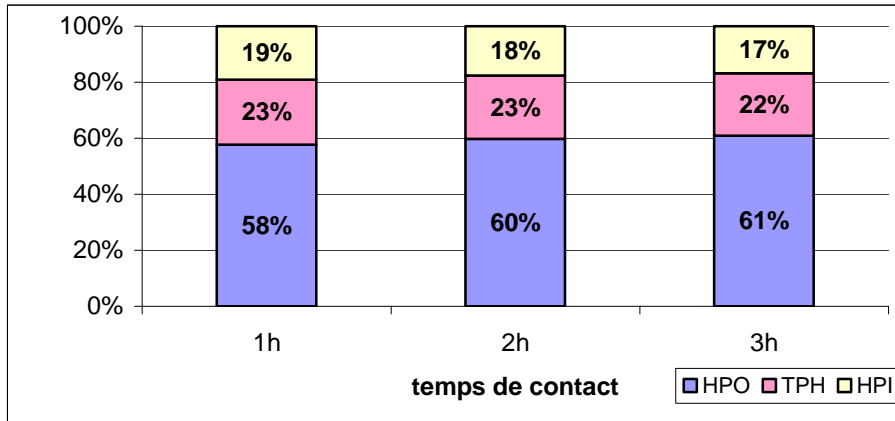


Figure 68 : Répartition de la MO du lixiviat PTB2 avec une agitation continue à mouvement orbital et en fonction du temps de contact (à $\pm 3\%$)

En appliquant une agitation continue à l'aide d'un agitateur à mouvement orbital, on constate que la répartition de la MO obtenue après deux heures d'agitation est sensiblement identique à celle obtenue au bout de 3 heures. Ces résultats laissent donc envisager une possible réduction du temps de contact entre l'échantillon et la résine. Un temps de contact de 1heure semble même envisageable compte tenu des faibles différences observées en terme de répartition en comparaison avec un temps de contact de 3 heures.

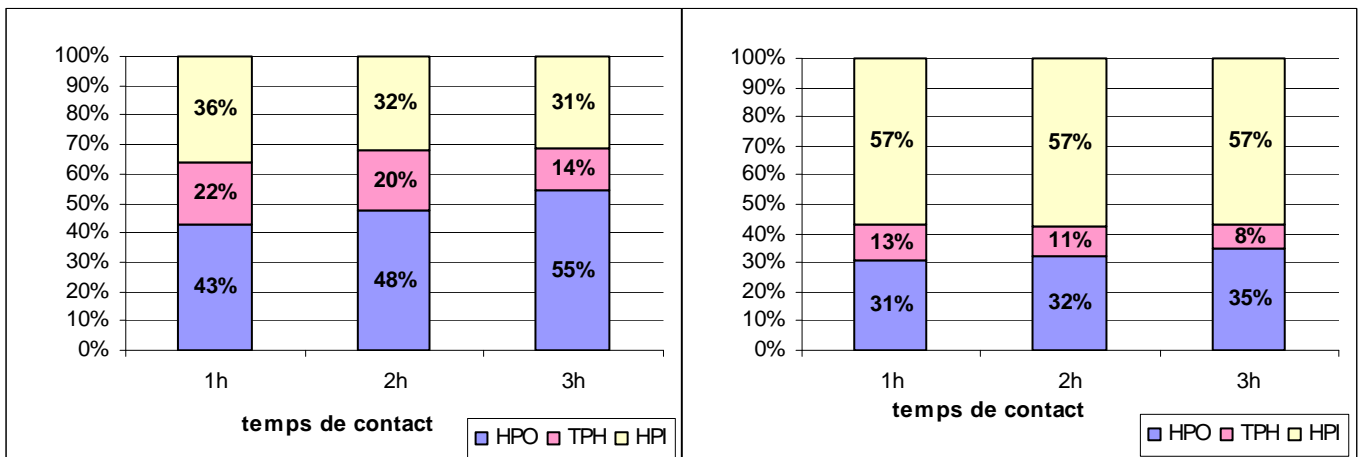


Figure 69 : Répartition de la MO du lixiviat PTB2 obtenue par agitation manuelle 2 minutes toutes les heures et en fonction du temps de contact (à $\pm 3\%$)

Figure 70: Répartition de la MO du lixiviat PTB2 obtenue sans agitation et en fonction du temps de contact (à $\pm 3\%$)

Lors des essais réalisés par agitation manuelle 2 minutes toutes les heures, le pourcentage de composés de type hydrophobe adsorbés sur la résine DAX-8 augmente au cours du temps. En revanche, cette agitation partielle ne permet pas une adsorption aussi optimale que dans le cas d'une agitation continue. 55% de composés hydrophobes sont adsorbés contre 61% lors d'une agitation orbitale continue. De plus on constate que le pourcentage de composés de type transphiliques adsorbés sur la résine XAD-4 diminue au cours du temps mettant en évidence des phénomènes de désorption durant les phases de repos. Ces phénomènes ont également été observés dans le cas n°3 correspondant à l'absence d'agitation durant l'adsorption. Les composés ont probablement du être adsorbés durant les deux minutes d'agitation du départ avec un pourcentage en TPH* de 13% au bout d'une heure puis ce

pourcentage diminue progressivement pour atteindre 8% au bout de 3h. Le pourcentage de composés de type hydrophobe augmente, quant à lui, très légèrement au cours du temps traduisant une très faible adsorption des composés. D'une manière générale, l'idée d'un système sans agitation est à proscrire car trop défavorable à l'adsorption. La même remarque peut être faite quant au système à agitation partielle compte tenu des phénomènes de désorption observés sur la résine XAD-4. Une agitation de type vortex peut éventuellement être envisagée et fera l'objet de futurs travaux.

IV-1-2 Optimisation de la technique de quantification de la MO

Le kit a été développé en utilisant du matériel de laboratoire avec notamment l'utilisation d'un COTmètre pour quantifier le COD de chaque fraction et donc déterminer la répartition de la MO dans les effluents. Or il est évident que cette technique n'est en aucun cas utilisable en dehors d'un laboratoire c'est pourquoi une nouvelle technique de quantification est nécessaire. L'absorbance UV semble être la méthode de choix pour réaliser l'analyse sur le terrain. La comparaison de la répartition de la MO d'un effluent à partir de la mesure du COD et à partir de la mesure de l'UV a été réalisée.

Des essais ont été menés avec 5 mL de résine et le lixiviat issu du casier PTB2 dont les caractéristiques au moment de l'analyse sont les suivantes : pH=7,5 ; DCO=4285 mg O₂/L ; DBO₅/DCO=0,08 ; SUVA=45 L/cm/g C ; COD=1900 mg C/L.

Des essais ont donc été réalisés avec 5 mL de résine à la fois en colonne (Vech=156 mL) et en batch (Vech=66 mL). La répartition de la MO a été déterminée par mesure d'absorbance UV à 254 nm. Les résultats sont présentés *Figure 71* et *Figure 72*.

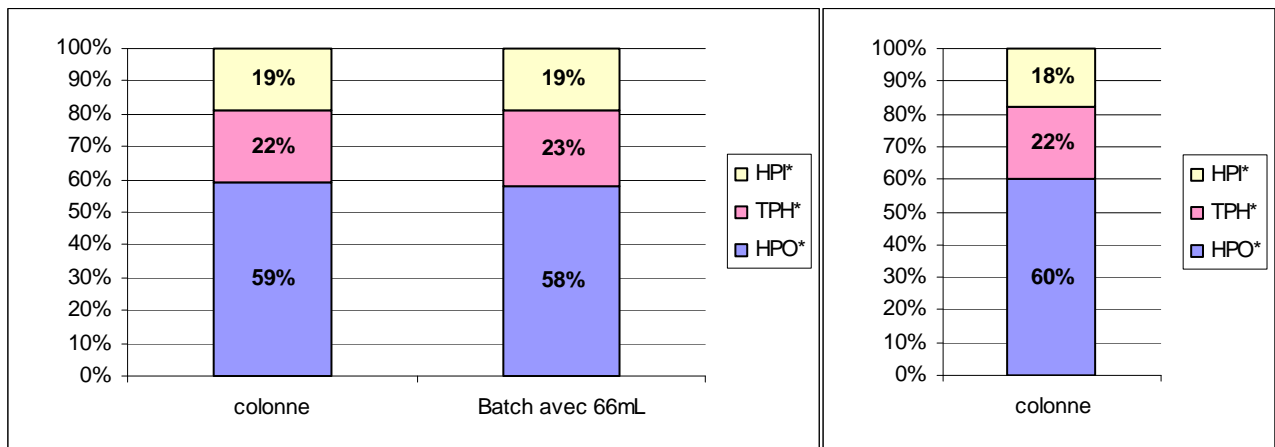


Figure 71 : Répartition de la MO du lixiviat PTB2 en colonne et en batch par mesure de l'UV à 254 nm (à ± 3%)

Figure 72 : Répartition de la MO su lixiviat PTB2 en colonne par mesure du COD (à ± 3%)

La répartition de la MO du lixiviat PTB2 obtenue à partir d'un fractionnement en colonne est la même quelque soit la technique d'analyse utilisée ce qui montre que la mesure du COD, effectuée à l'aide du COTmètre qui est un appareil de laboratoire, peut être remplacée par une mesure d'absorbance UV sur le terrain. Une répartition identique à celle déterminée en colonne est obtenue à partir des essais réalisés en batch avec un volume d'échantillon de 66 mL ce qui confirme la validité du tableau.

IV-1-3 Corrélation entre l'UV à 254 nm et le COD

Suite aux différents essais menés jusqu'à aujourd'hui dans le cadre de cette étude, des corrélations entre l'absorbance UV à 254 nm et les concentrations en COD ont pu être déterminées pour chaque gamme de concentrations. La corrélation obtenue est donnée *Figure 73*.

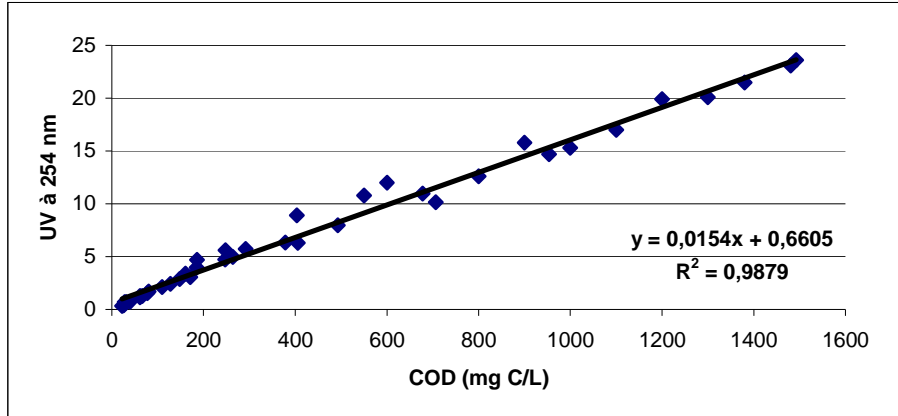


Figure 73 : Corrélation entre l'absorbance UV à 254 nm et le COD

Les valeurs d'absorbances UV indiquées sur la *Figure 73* ont été obtenues après multiplication des valeurs mesurées par les facteurs de dilution. A partir de cette corrélation, il est possible de déterminer un ordre de grandeur du COD permettant également d'estimer l'indice SUVA.

IV-2 Utilisation du kit

L'idéal, avant d'effectuer le fractionnement de la MO à l'aide du kit, est effectivement de disposer des valeurs de tous les paramètres donnés dans le *Tableau XXV*. Certaines de ces données sont très souvent connues comme la DBO₅ et la DCO mais ce n'est pas toujours vrai pour le COD. Or avec la corrélation entre l'UV et le COD (*Figure 73*), il suffit de mesurer l'absorbance UV de l'effluent à 254 nm pour avoir un ordre de grandeur du COD et donc de l'indice SUVA.

Étape 1 : déterminer les caractéristiques de l'effluent si celles-ci ne sont pas connues. En fonction de ces caractéristiques, obtenues directement par mesure ou grâce à l'utilisation de la corrélation UV = f(COD), classer le lixiviat dans une des classes I, II ou III.

Étape 2 : en fonction de la classe déterminée à l'étape 1 et de la teneur estimée ou mesurée en COD, diluer si nécessaire l'échantillon de manière à se situer dans la gamme de COD données dans le *Tableau XXV* et correspondant à la classe en question.

Étape 3 : filtrer l'échantillon et mesurer l'absorbance UV à 254 nm (UV₀). L'échantillon obtenu est ensuite acidifié à pH 2 à l'aide d'acide chlorhydrique, agité, puis refiltrer avant une nouvelle analyse de l'absorbance UV (UV₁).

Étape 4 : mettre l'échantillon à pH 2 en contact avec la résine DAX-8 et agiter pendant une durée minimale de 1 heure. Séparer l'échantillon de la résine et mesurer l'absorbance UV (UV₂).

Etape 5 : mettre l'échantillon issu de l'étape 4 en contact avec la résine XAD-4 et agiter pendant une durée minimale de 1 heure. Séparer l'échantillon de la résine et mesurer l'absorbance UV (UV_3).

Etape 6 : calculer la proportion de matière organique dans chacune des fractions.

$$AH^* = (UV_0 - UV_1) / UV_0$$

$$HPO^* = (UV_1 - UV_2) / UV_0$$

$$TPH^* = (UV_2 - UV_3) / UV_0$$

$$HPI^* = UV_3 / UV_0$$

IV-3 Perspectives

Concernant l'aspect technique, la description du kit n'a pas encore été déterminée de façon définitive. A l'heure actuelle le kit repose sur l'utilisation de plusieurs flacons pouvant contenir des volumes d'échantillon variant de 36 mL à 306 mL en fonction de la nature de l'échantillon à analyser. Or une autre idée serait de réduire le nombre de flacons à un flacon par classe (I, II, et III) voire même de n'utiliser qu'un seul volume d'échantillon et donc un seul flacon avec un volume d'échantillon assez faible de manière à faciliter la conception du kit. Il serait alors nécessaire d'adapter la dilution de l'échantillon en fonction de ces caractéristiques afin de toujours travailler avec la même concentration en carbone organique dissous. Pour cela des vérifications sont cependant nécessaires. Il faudra notamment vérifier, dans le cas d'un effluent fortement chargé, qu'une trop forte dilution ne modifie pas la répartition de la MO par rapport à la distribution obtenue en colonne.

Chapitre 3 : Fractionnement de la matière organique contenue dans les lixiviats issus des pilotes expérimentaux

I- Fractionnement de la Matière Organique (MO) en fonction du caractère hydrophobe des molécules

Le protocole de Aiken *et al.*, (1992) et Croué *et al.*, (1993) a été appliqué sur chacun des lixiviats issus des pilotes expérimentaux, de manière régulière tout au long de l'étude dans le but (i) de séparer la MO en fonction de son caractère hydrophobe et (ii) de déterminer le pourcentage en substances de type humique pour mieux appréhender l'état de stabilisation des déchets contenus dans les différents casiers. Les fractionnements ont été réalisés systématiquement en colonne et en batch selon le protocole défini Chapitre 2.

I-1 Evolution de la distribution de la Matière Organique

I-1-1 Cas du lixiviat Témoin

Les résultats des paramètres globaux (Chapitre 1) ayant montré un dysfonctionnement du casier témoin, et compte tenu des faibles quantités de lixiviats récupérées, le fractionnement de la matière organique n'a été réalisé qu'après réparation de la fuite au niveau du système d'arrosage. L'évolution de la distribution de la MO dans le lixiviat Témoin est donnée *Figure 74*, l'incertitude sur les pourcentages étant estimée à $\pm 3\%$.

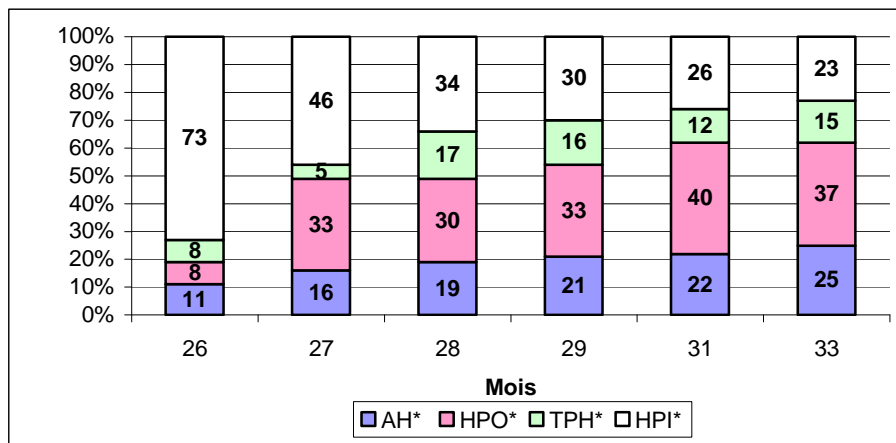


Figure 74 : Evolution de la distribution de la MO dans le lixiviat Témoin ($\pm 3\%$)

Les résultats du premier fractionnement réalisé le 26^{ème} mois dans le lixiviat Témoin indiquent un pourcentage en acides de type humique de 11%. Or d'après Blakey *et al.*, (1992), des lixiviats jeunes contiennent très peu d'acides de type humique. Ils représentent en général entre 0,5% et 5% du carbone organique total. Ces résultats confirment que malgré la mauvaise humidification des déchets durant les premiers mois de l'étude, la dégradation a bien eu lieu. En revanche, le pourcentage de substances de type hydrophile est encore de 73% ce qui implique que les substances de type non humique sont encore majoritaires au 26^{ème} mois. Or les composés de type non humique et les composés simples prédominent dans les lixiviats

acidogènes (Blakey *et al.*, 1992) où il représente plus de 90% du COD, sous la forme d'acides gras volatils, d'amines volatiles et d'alcools (Harmsen, 1983). Les déchets du casier Témoin présentent encore un état de dégradation peu avancé au 26^{ème} mois et se situent probablement en fin d'acidogénèse comme le montraient les valeurs de pH proches de 7 entre le 25^{ème} et le 26^{ème} mois (*Figure 11*). Au cours des mois suivants de nettes évolutions sont observées. Le pourcentage en acides de type humique augmente progressivement jusqu'à atteindre une valeur de 25%. En effet la proportion des AH* tend à augmenter avec l'âge de la décharge mais les quantités retrouvées dans la littérature peuvent être très différentes. Artiola-Fortuny & Fuller (1982) estiment que les AH* peuvent représenter jusqu'à plus de 40% du COD alors que Lagier (2000) présente un lixiviat en début de stabilisation dont 25% du COD est sous forme d'AH* et que Xu *et al.*, (2006) ne retrouve que 4% d'AH* dans un lixiviat considéré comme mature. Dans le même temps, le pourcentage en substances de type hydrophobe augmente lui aussi, passant de 8% à 37%. Cette fraction, dans les milieux naturels, est principalement due à une contribution allochtone des sols et de l'humus. Le rapport entre la décomposition des déchets et la composition des lixiviat étant bien établie (Barlaz *et al.*, 1990), on peut supposer que dans un lixiviat stabilisé cette fraction découle de débris organiques de type bois, papiers, cartons et journaux restants. Elle consiste en des macromolécules aromatiques dérivées de la cellulose et de la lignine (Labouyrie-Rouillier, 1997). Le pourcentage de composés de type transphiliques (représentant des composés intermédiaires: entre composés de type hydrophobe et hydrophile), varie peu, alors que le pourcentage de composés de type hydrophile augmente. Ces deux fractions sont généralement représentatives d'une contribution indigène c'est-à-dire d'origine bactérienne. Cette diminution en composés de type hydrophile se traduit par une augmentation du pourcentage en substances de type humique, représentées par les acides de type humique et les composés hydrophobes qui regroupent essentiellement des acides de type fulvique. Cette augmentation au cours du temps traduit un état d'humification de plus en plus avancé. Le taux de SH* passe en effet de 19% à 62%. Dans la littérature, les substances de type humique sont répertoriées dans l'ensemble des lixiviats à des teneurs très variables. Artiola-Fortuny & Fuller (1982) ont estimé à 60% du COD la proportion des SH* dans un lixiviat stabilisé alors que Lagier (2000) a mis en évidence que le COD d'un lixiviat stabilisé est constitué jusqu'à 83% de composés de type substances humiques. Castagnoli *et al.*, (1990) ainsi que Christensen *et al.*, (1998) indiquent quant à eux, par comparaison de plusieurs lixiviats d'âges et de sites différents, que les teneurs en AH* et AF* varient respectivement de 4 à 44% et de 7 à 72% du COD. L'évaluation du rapport AH*/AF* permet d'estimer le taux d'humification des déchets. L'évolution de ce rapport dans le lixiviat Témoin en fonction du temps d'exploitation des casiers est donnée *Figure 75*.

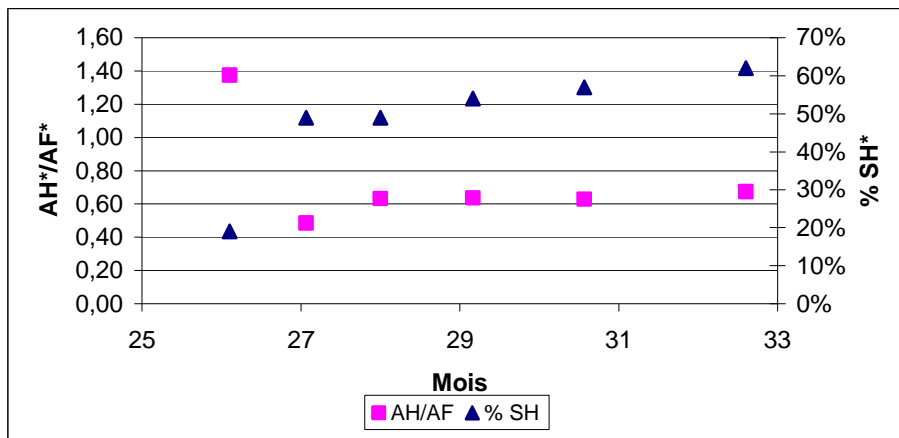


Figure 75 : Evolution du rapport AH*/AF* dans le lixiviat Témoin

La valeur de ce rapport dans le lixiviat Témoin au 26^{ème} mois est d'environ 1,4. Cette valeur diminue les mois suivants pour atteindre 0,6 lors des cinq derniers mois. Castagnoli *et al.*, (1994) ont montré que la distribution des AH* et AF* est supposée changer à chaque phase de la vie de la décharge tout en restant corrélé à l'âge des déchets. Selon Artiola-Fortuny & Fuller (1992) et Castagnoli *et al.*, (1990), le rapport AH*/AF* passe d'inférieur à 1 à plus grand que 1 au fur et à mesure que le lixiviat vieillit et perd en concentration. En revanche pour Chian *et al.*, (1976), l'évolution inverse s'observe. Il semble donc que le rapport AH*/AF* commence d'abord par diminuer, suite à la disparition des molécules assimilées à des acides de type humique, puis réaugmente lorsque le processus d'humification se met en oeuvre. Les évolutions de ce rapport, observées dans la littérature, dépendent donc du stade de dégradation auquel les déchets se trouvent au moment de la détermination de la quantité de AH* et AF*.

I-1-2 Cas du lixiviat Bioréacteur

L'évolution de la distribution de la MO du lixiviat Bioréacteur est donnée *Figure 76* avec une incertitude de $\pm 3\%$ sur les résultats.

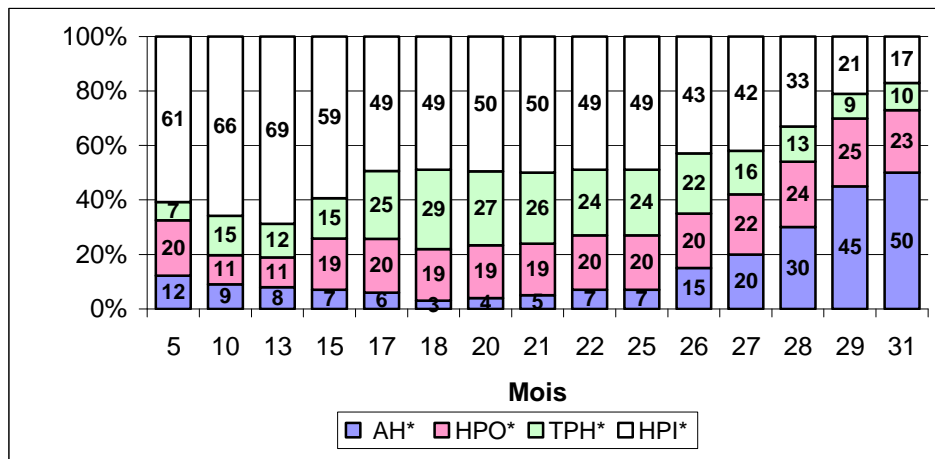


Figure 76 : Evolution du fractionnement de la MO dans le lixiviat Bioréacteur (à $\pm 3\%$)

Le pourcentage en acides de type humique au 5^{ème} mois de l'étude est de 12% ce qui, d'après les données de Blakey *et al.*, (1992), constitue une valeur élevée pour un lixiviat résultant de déchets frais. On note également un pourcentage en HPO* très élevé. En réalité ces molécules identifiées comme des substances de type humique par le protocole n'en sont pas. Ce sont des substances qui étaient initialement présentes dans le déchet et qui ont été assimilées à des substances de type humique par le biais du protocole. Ces molécules peuvent être des hydrates de carbone, des alcools, des acides aminés ou des acides gras volatils qui sont lessivés durant les premières phases de dégradation. Selon Hedges (1988), les composés répondant aux définitions de AH et AF sont formés à deux stades différents du turnover de la MO naturelle : en phase de dégradation et en phase d'humification. En effet, la dégradation des biopolymères organiques peut conduire à la formation de composés de type AH qui en se décomposant donnent des composés de type AF qui se décomposent à leur tour en plus petites molécules organiques. Cette dernière fraction organique, définie fréquemment comme de la MO labile (Stevenson, 1982), est alors directement minéralisée ou bien impliquée dans des processus d'humification. Dès lors des réactions de condensations biotiques ou abiotiques interviennent sur ces petites molécules pour donner en premier lieu des AF puis des AH. Par conséquent la dégradation tout comme l'humification conduisent à la formation de molécules répondant aux critères de définition des AH et AF, mais les composés formés sont

théoriquement différents. De plus Weber & Huang (2003) introduisent également l'idée que la dégradation de composés anthropogènes, tout comme les composés naturels, peut aussi engendrer des composés apparaissant comme des SH. Ainsi, il est probable d'observer simultanément des SH de décomposition et des SH d'humification mais il est difficile de les distinguer. Le pourcentage de ces AH de décomposition doit donc normalement diminuer au cours de la dégradation et se décomposer en AF de décomposition. Cette diminution est en effet observée au cours des dix mois suivants atteignant des valeurs très faibles de 3% en accord avec les valeurs données par Blakey *et al.*, (1992). Les soit disant AH* se décomposent en soit disant AF* qui eux-mêmes se décomposent en HPI*. On peut ainsi supposer que lors des tous premiers mois d'enfouissement, le pourcentage en AH* était plus élevé que le pourcentage en AF* et qu'au bout du 5^{ème} mois une partie des AH* s'est déjà décomposée en AF* expliquant la valeur élevée de 20% en HPO*. Ainsi à partir du 10^{ème} mois, on assiste à la décomposition des soit disant AF* en petites molécules organiques expliquant ainsi l'augmentation du pourcentage en substance de type hydrophile et la diminution des HPO*. Cette première phase de dégradation correspond à une phase de lessivage des espèces présentes initialement dans les déchets. Ces molécules sont dans un premier temps lessivées et assimilées à des SH* puis décomposées. Une augmentation des HPO* et une diminution des HPI* est ensuite notée le 15^{ème} mois, probablement due à un réassemblage de petites molécules organiques hydrophiles. Le 17^{ème} mois se caractérise quant à lui par une diminution des HPI* qui représente 50% de la MO dissoute, au profit des TPH* dont le pourcentage augmente. Cette étape de dégradation correspond à une seconde phase où le processus d'humification commence à se mettre en place avec une diminution des substances de type non humique. En revanche, les TPH* restants supérieurs aux HPO*, on ne parle alors que d'une phase de pré-humification. A partir du 17^{ème} mois jusqu'au 25^{ème} mois, aucune évolution n'est notée traduisant le blocage de la dégradation déjà observée suite à l'analyse des paramètres globaux. Ce n'est qu'à partir du 26^{ème} mois que de nettes évolutions sont observées. Le pourcentage en acides de type humique, résultant maintenant d'un processus d'humification, a considérablement augmenté atteignant des valeurs proches de 50% traduisant un état d'humification de plus en plus avancé. Cette valeur est assez proche des valeurs retrouvées par Artiola-Fortuny & Fuller (1982) mais elle est nettement plus élevée que les valeurs données par Lagier (2000) ou encore Xu *et al.*, (2006). En parallèle le pourcentage en substances de type hydrophobe devient supérieur au pourcentage en substances de type transphilique et le pourcentage en HPI* devient inférieur à 30%. Ces évolutions et pourcentages sont alors caractéristiques d'une troisième phase de dégradation correspondant à une phase d'humification à proprement dit.

En recirculant le lixiviat, on maintient une charge organique. Or des fractionnements de la MO contenue dans le lixiviat recirculé, c'est-à-dire le lixiviat stocké dans la cuve de recirculation, ont également été effectués mais de manière plus ponctuelle. Aucune différence majeure n'a été notée en terme de répartition de la MO, en revanche le pH du lixiviat dans la cuve est devenu plus élevé qu'en sortie de casier à partir du 22^{ème} mois. Or, François (2004) a montré à partir de tests de lixiviation, que lorsque la composition du lixiviat entrant était différente du lixiviat sortant alors le système évoluait. En revanche, lorsque le lixiviat entrant a la même composition que le lixiviat sortant, alors système semble lentement évolutif. Ces explications pourraient alors en partie expliquer le blocage observé durant les 20 premiers mois pour le casier Bioréacteur.

L'évolution du pourcentage en substances de type humique (AH* + HPO*) est caractéristique de ces différentes phases de dégradation des déchets au cours du temps. Ce pourcentage est en effet de 32% au 5^{ème} mois de l'étude sachant que ce pourcentage

correspond à des SH de décomposition observées dans une phase de lessivage appelée phase I. Une diminution est ensuite observée en phase de pré-humification (phase II) avec un pourcentage de SH* avoisinant 27%. Ce taux passe ensuite de 27% à 73% soit des valeurs fréquemment retrouvées dans la littérature (Artiola-Fortuny & Fuller, 1982 ; Lagier, 2000). L'évolution du rapport AH*/AF* dans le lixiviat Bioréacteur est donnée *Figure 77*.

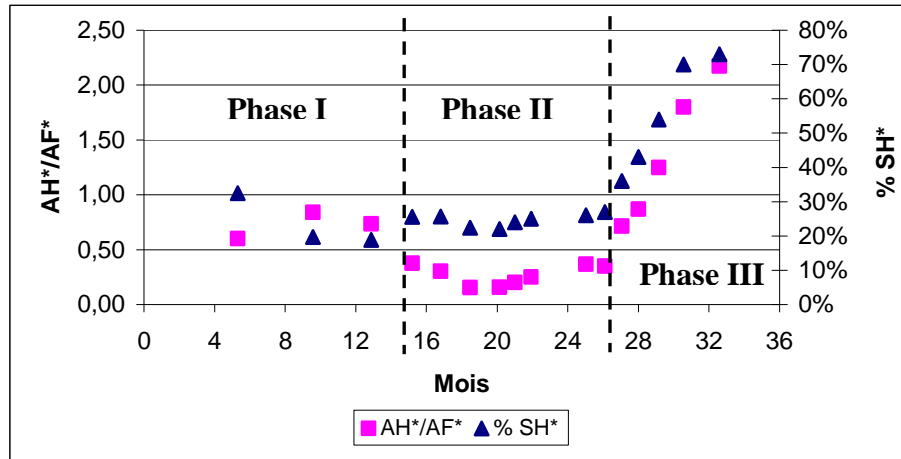


Figure 77 : Evolution du rapport AH*/AF* et de la quantité de SH* dans le lixiviat Bioréacteur

Les évolutions du rapport AH*/AF* dans le lixiviat Bioréacteur permet d'identifier les trois phases de dégradation de manière très distincte. Lors de la première phase de lessivage et de décomposition, le rapport est de 0,6 (5^{ème} mois), valeur s'expliquant par le fait que les composés identifiés comme des AH* se sont transformés en AF* de décomposition dont le pourcentage devient supérieur à celui des AH*. Au cours du 10^{ème} mois, le rapport AH*/AF* augmente jusqu'à 0,8 compte tenu de la dégradation des AF* de décomposition en HPI*. La seconde phase est caractérisée par un rapport AH*/AF* compris entre 0,2 et 0,4 soit des rapports inférieurs à ceux observés lors de la première phase. Une diminution est donc bien notée comme l'indique les données de la littérature (Lagier, 2000). En revanche, ce rapport augmente ensuite très rapidement atteignant une valeur de 2,2 montrant ainsi la prédominance des acides de type humique sur les acides de type fulvique et traduisant ainsi un état d'humification avancé.

Les résultats de ce fractionnement de la MO dans le lixiviat Bioréacteur sont bien corrélés avec les tendances dégagées lors de l'étude des paramètres globaux. En revanche, l'étude de la charge organique relarguée dans le lixiviat avait mis en évidence une DCO aux environs de 5000 mg O₂/L durant les derniers mois laissant penser que le système n'évoluait plus. Or c'est durant cette période que les plus grandes évolutions de la répartition de la MO contenue dans le lixiviat sont observées. Ces résultats permettent donc de mettre en évidence qu'une DCO constante ne signifie pas que le système n'est plus en évolution et que la DCO n'est donc pas un indicateur de stabilité fiable et pertinent d'où la nécessité d'étudier la MO de manière plus intrinsèque.

I-1-3 Cas du lixiviat PTB1

L'évolution de la distribution de la MO du lixiviat PTB1 est donnée *Figure 78* avec une incertitude de $\pm 3\%$ sur les résultats.

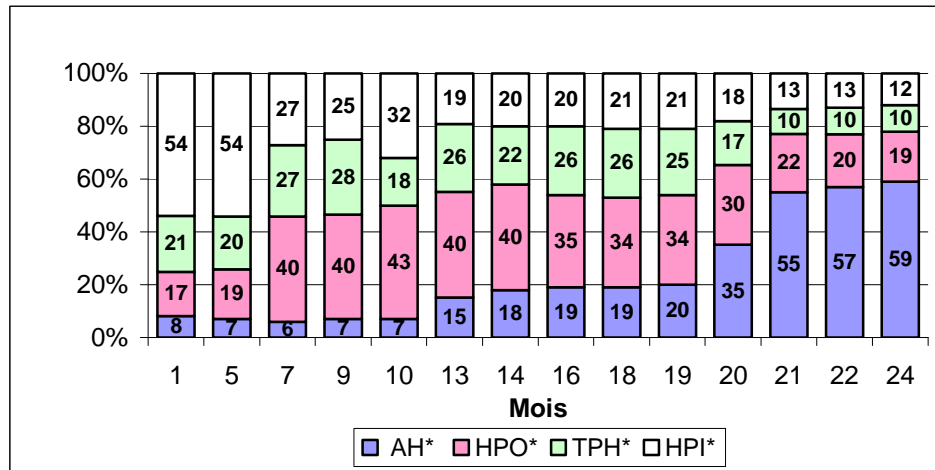


Figure 78 : Evolution du fractionnement de la MO dans le lixiviat PTB1 (à $\pm 3\%$)

Les répartitions observées entre le 1^{er} et le 5^{ème} mois dans le lixiviat PTB1 sont caractéristiques d'une phase de pré-humification avec un pourcentage en substances de type hydrophile encore de l'ordre de 50% et un pourcentage en TPH* toujours supérieur au pourcentage en HPO*. La première phase de lessivage et de décomposition observée dans le cas du lixiviat Bioréacteur n'est donc pas observée pour le lixiviat PTB1, celle-ci ayant probablement eu lieu durant la phase de stabilisation biologique aérobie réalisée pendant 12 semaines avant l'enfouissement des déchets. C'est à partir du 7^{ème} mois que la phase d'humification s'amorce réellement avec un pourcentage en HPO* de l'ordre de 40% et un pourcentage en HPI* de l'ordre de 25%. Blakey *et al.*, (1992) rapportent que les AF* sont majoritaires dans les lixiviats méthanogènes où leur faible dégradation conduit à leur accumulation. La quantité de composés de type hydrophobe est d'une manière générale en plus grande quantité dans le lixiviat PTB1 que dans le lixiviat Bioréacteur notamment durant les vingt premiers mois d'enfouissement. Cette différence pourrait expliquer celles observées en terme d'absorbance UV spécifique avec des indices SUVA deux fois plus grands pour le lixiviat PTB1 (de l'ordre de 30 L/cm/g C à partir du 5^{ème} mois) que pour le lixiviat Bioréacteur. En effet, la fraction HPO est principalement constituée de macromolécules aromatiques dérivées de la cellulose et de la lignine (Labouyrie-Rouillier, 1997) ce qui se traduit par un indice SUVA élevé, celui-ci étant représentatif de l'aromaticité des molécules contenues dans un effluent.

Au cours des mois suivants le pourcentage en HPI* diminue et ne représente plus que 12% de la MO dissoute. Le taux d'acides de type humique augmente considérablement en atteignant des valeurs proches de 60% c'est-à-dire des valeurs supérieures de 10% à celles atteintes dans le cas du lixiviat Bioréacteur. Les molécules d'acides de type humique sont très réactives et évoluent dans un milieu concentré et contenant une grande variété de molécules. On peut ainsi émettre l'hypothèse que les AH* pourraient adsorber ou capturer par « effet de cage » des hydrocarbures, des lipides ou des protéines présents dans le lixiviat. Chian *et al.*, (1976) ont en effet montré qu'il était possible d'extraire des quantités importantes de ce type de composés dans les fractions de haut poids moléculaires apparents (PMA) du lixiviat. Ceci pourrait ainsi expliquer que l'on retrouve des pourcentages un peu plus élevés que ceux publiés dans la littérature.

Le pourcentage en substances de type humique (AH* + HPO*) dans le cas du lixiviat PTB1 passe de 25 à 78% (Figure 79) soit une évolution assez similaire à celle observée dans le lixiviat Bioréacteur. L'évolution du rapport AH*/AF* dans le lixiviat PTB1 est aussi donnée Figure 79.

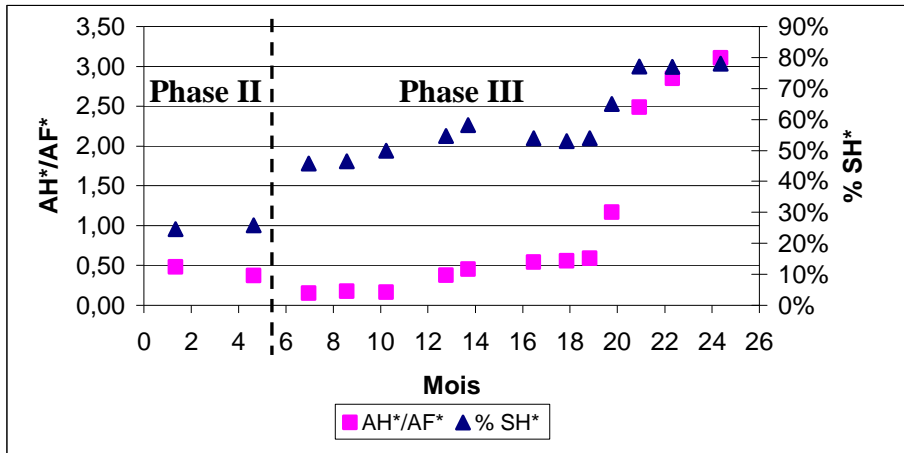


Figure 79 : Evolution du rapport AH*/AF* et de la quantité de SH* dans le lixiviat PTB1

Le rapport AH*/AF* dans le lixiviat PTB1 se situe entre 0,4 et 0,5 entre le 1^{er} mois et le 5^{ème} mois c'est-à-dire pendant la phase de pré-humification. Au cours des mois suivants ce rapport diminue aux environs de 0,15 puis augmente progressivement pour finalement atteindre une valeur de 3,1 (contre une valeur de 2,2 dans le cas du lixiviat Bioréacteur). L'évolution du rapport AH*/AF* permet donc d'identifier les différentes phases de dégradation observées dans le cas du casier PTB1, à savoir une phase de pré-humification pendant laquelle le rapport diminue et une phase d'humification où le rapport reste constant pendant plusieurs mois puis augmente, traduisant ainsi l'augmentation des acides de type humique qui deviennent alors majoritaires.

Comme dans le cas du lixiviat Bioréacteur, les évolutions les plus importantes sont notées durant les derniers mois alors qu'à cette même période la DCO semblait constante et ne reflétait plus aucune évolution du système. Ces résultats permettent donc de confirmer qu'une DCO constante ne signifie pas que le système n'est plus en évolution et qu'elle n'est donc pas un indicateur fiable et pertinent pour estimer la stabilité d'un système.

I-1-4 Cas du lixiviat PTB2

L'évolution de la distribution de la MO du lixiviat PTB2 est donnée Figure 80 avec une incertitude de $\pm 3\%$.

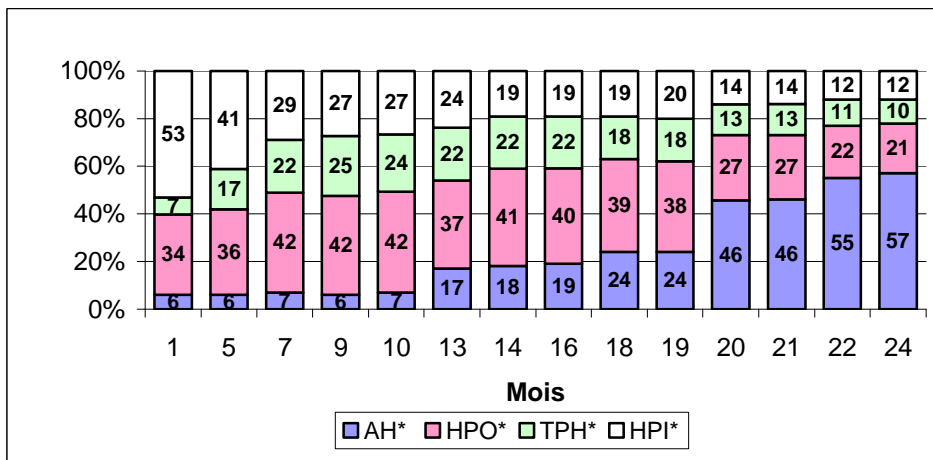


Figure 80 : Evolution du fractionnement de la MO dans le lixiviat PTB2 (à $\pm 3\%$)

Dès le 1^{er} mois d'enfouissement, le pourcentage en substances de type hydrophobe est égal à 34% contre 17% pour le lixiviat PTB1 à la même date, confirmant les résultats obtenus lors de l'étude des paramètres globaux : les déchets PTB2 se situent à un stade de dégradation plus avancé que les déchets PTB1 au moment de l'enfouissement et on observe une absence totale des premières phases de dégradation dans le cas du casier PTB2. Cependant le pourcentage en substances de type hydrophile est encore majoritaire par rapport aux substances de type humique impliquant que les déchets sont encore en fin de phase II de pré-humification après un mois d'enfouissement. A partir du 5^{ème} mois, le pourcentage de SH* devient supérieur au pourcentage en HPI* traduisant le début de la phase III d'humification. Concernant le pourcentage en HPO*, la même remarque que dans le cas de PTB1 peut être formulée à savoir que l'on a des quantités deux fois plus élevées que dans le cas du lixiviat Bioréacteur expliquant ainsi les valeurs d'indice SUVA (entre 30 et 40 L/cm/g C). Les différences observées en début d'étude entre les lixiviats PTB disparaissent rapidement et les deux lixiviats tendent très vite vers un même état de dégradation des déchets. En effet les pourcentages obtenus le 24^{ème} mois pour le lixiviat PTB2 sont quasiment les mêmes que pour PTB1, environ 58% d'acides de type humique, 20% de HPO*, 10% de TPH* et 12% de HPI*. Le pourcentage en substances de type humique passe quant à lui de 40% à 78%, cette forte proportion initiale indiquant un état d'humification avancé dès l'enfouissement. L'évolution du rapport AH*/AF* et de la quantité de SH* dans le lixiviat PTB2 est donnée Figure 81.

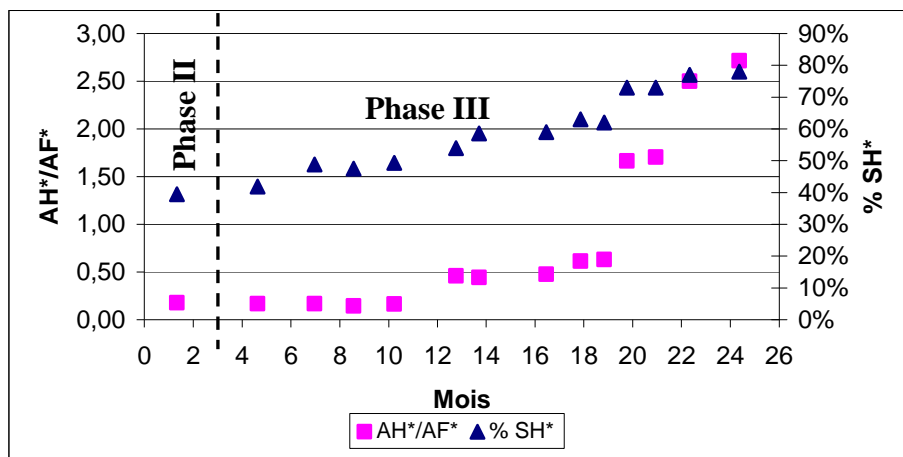


Figure 81 : Evolution du rapport AH*/AF* et de la quantité de SH* dans le lixiviat PTB2

Contrairement aux cas des lixiviats Bioréacteur et PTB1, aucune diminution du rapport AH*/AF* n'est notée dans le lixiviat PTB2 confirmant l'absence totale des premières phases de dégradation. Le rapport est de 0,18 jusqu'au 10^{ème} mois puis augmente progressivement jusqu'à des valeurs de 2,7, valeurs légèrement inférieures à celles retrouvées pour le lixiviat PTB1 mais supérieures à celle du lixiviat Bioréacteur.

La même remarque que pour les autres casiers peut être formulée quant à l'insuffisance de la DCO pour définir un état de stabilisation montrant ainsi tout l'intérêt du fractionnement de la matière organique afin de mieux appréhender la stabilité d'un déchet. Il est par ailleurs intéressant de noter que dans le cas du lixiviat PTB2 tout comme dans le cas du lixiviat PTB1, aucune évolution significative de la répartition de la MO n'est notée durant les deux derniers mois ce qui pourrait signifier que la stabilisation des déchets est proche. Seul le suivi du fractionnement de la MO des lixiviats au cours des mois à venir permettra de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

Cette étude du fractionnement de la MO en fonction du caractère hydrophobe des molécules a permis de confirmer les tendances observées lors de l'analyse des paramètres globaux. Elle a également permis de mettre en évidence différentes phases de dégradation des déchets en étudiant l'état d'humification de chaque déchet au cours du temps. Trois phases ont ainsi été déterminées :

- **La phase I** est une phase de **lessivage** et de **décomposition** où l'on a libération de molécules qui sont assimilées à des acides de type humique et fulvique par le biais du protocole de fractionnement mais qui ne sont pas des substances de type humique résultant du processus d'humification. On parle alors de SH* de décomposition. Ces molécules sont très peu stables et vont subir des décompositions jusqu'à disparaître. Le rapport AH*/AF* est alors élevé durant cette première phase tout comme les pourcentages en AH* et en HPO* qui diminuent ensuite progressivement. Aucune caractérisation de ces SH* de décomposition n'a été effectuée au cours de cette étude, en revanche cela fera l'objet de travaux futurs dans le but de mieux les identifier.

- **La phase II** est une phase de dégradation un peu plus avancée avec formation de macromolécules de stabilité plus élevée. Les SH* de décomposition se sont décomposées en petites molécules organiques entraînant des pourcentages en HPI* élevés et une diminution du rapport AH*/AF*. Cette phase de **pré-humification** correspond à la mise en place du processus d'humification et se caractérise comme suit : un pourcentage en HPI* supérieur ou égal à 50%, un pourcentage en TPH* supérieur au pourcentage en HPO* et un pourcentage en AH* qui augmente progressivement tout en restant inférieur à 10%.

- **La phase III** correspond quant à elle à la phase d'**humification** à proprement dite avec formation de macromolécules de stabilité très élevée. Elle peut être plus ou moins longue selon l'origine et la nature du lixiviat. Elle se caractérise par une augmentation significative des substances de types humiques avec notamment une augmentation des acides de type humique qui deviennent supérieurs à 10%, un pourcentage en HPO* supérieur au pourcentage en TPH* et un pourcentage en HPI* qui est inférieur à 30%. Le rapport AH*/AF* augmente tout au long de cette phase pouvant atteindre des valeurs de 2,5.

Ces phases ont été plus ou moins observées selon les différents casiers pilotes expérimentaux. Les principales caractéristiques des phases sont redonnées *Tableau XXVI* avec la durée de chacune d'entre elles pour chacun des lixiviats.

Tableau XXVI : Caractéristiques des différentes phases de dégradation observées (M=mois)

	Phase I	Phase II	Phase III
Caractéristiques	-% AH* de décomposition élevé -AH*/AF* entre 0,5 et 1 Molécules de très faible stabilité	-% de AH* faible -% HPO* < % TPH* -% HPI* > 50% -AH*/AF* < 0,5 Molécules de faible stabilité	-% de AH* > 10% -% HPO* > % TPH* -% HPI* < 30% -AH*/AF* > 0,5 Molécules de stabilité élevée
Témoin	Non observée pour cause de dysfonctionnement du casier	? → M26	M27 → ?
Bioréacteur	M0 → M13	M15 → M25	M26 → ?
PTB1	Non observée	M0 → M5	M7 → ?
PTB2	Non observée	M0 → M3	M5 → ?

Si l'on compare les données de ce tableau avec celles du *Tableau XX* (Partie III, Chapitre 1, page 94), on constate qu'il y a une bonne concordance entre les résultats des paramètres globaux et le fractionnement de la MO. Les phases I, II et III, déterminées par l'intermédiaire du fractionnement de la MO correspondent respectivement (i) à la phase d'acidogénèse, (ii) à la fin de l'acidogénèse et au début de la méthanogénèse, (iii) à la méthanogénèse et à la maturation. Elle apporte cependant des informations complémentaires en indiquant le taux d'humification des déchets, qui est représentatif de la stabilité des déchets, et en reflétant l'évolution du système de manière plus intrinsèque, chose que ne font pas la DCO ou le COD. De plus, cette analyse présente l'avantage de pouvoir repérer d'éventuels « blocages » de la dégradation comme ce fut le cas pour les déchets du casier Bioréacteur.

Les déchets du casier Témoin rentrent en phase III à partir du 27^{ème} mois alors que les déchets du casier Bioréacteur s'y trouvent à partir du 26^{ème} mois. De plus, au cours des dernières analyses le lixiviat Bioréacteur avait un taux de SH* de 73% contre 62% pour le lixiviat Témoin et un taux de HPI* de 17% contre 23% pour le lixiviat Témoin indiquant ainsi un état d'humification plus avancé pour les déchets du casier Bioréacteur. Bien que la détermination de l'impact de la recirculation du lixiviat soit difficile à évaluer compte tenu du mauvais fonctionnement du casier Témoin au début de l'étude, on peut tout de même penser que sans l'accumulation des AGV qui ont bloqué la dégradation des déchets pendant plusieurs mois, la troisième phase de dégradation aurait été atteinte beaucoup plus rapidement que pour le lixiviat Témoin. Concernant les lixiviats PTB, la phase III a été atteinte entre le 6^{ème} et le 7^{ème} mois d'enfouissement pour les déchets du casier PTB1 après 9 ou 10 mois de traitement en comptant la période de prétraitement. Dans le cas du lixiviat PTB2, cette phase d'humification s'est mise en place entre le 2^{ème} et le 5^{ème} mois d'enfouissement soit après 8 et 11 mois de traitement. Les différences observées entre les états de dégradation des deux déchets sont donc peu importantes d'autant plus que les déchets tendent rapidement vers un même état d'humification de la MO.

Le biais de l'utilisation de cette méthode de fractionnement se situe cependant dans la difficulté de différencier les SH* de décomposition et les SH* d'humification lors des premières phases de dégradation. En revanche, l'analyse préalable des paramètres globaux les plus pertinents permet de corréler les données et de conclure sur le type de SH* impliquées à un moment donné dans la dégradation du déchet.

II- Fractionnement de la MO en fonction du PMA

Les fractionnements de la MO par taille ou plus précisément par poids moléculaires apparents ont été réalisés sur chaque lixiviat mais de façon beaucoup plus ponctuelle compte tenu de la durée importante de l'analyse.

II-1 Cas des lixiviats Témoin et Bioréacteur

Le fractionnement par PMA des lixiviats du casier Témoin n'a été effectué qu'après réparation et remise en route de ce casier. Les analyses ont été réalisées après le 27^{ème} et le 29^{ème} mois d'enfouissement c'est-à-dire en phase III d'humification et les résultats sont présentés *Figure 82*. Dans le cas du lixiviat Bioréacteur, les fractionnements ont été effectués au 21^{ème} mois soit en phase II de pré-humification et en phase III d'humification aux 27^{ème} et 29^{ème} mois. Les résultats sont présentés *Figure 84*. Ces résultats sur la répartition des PMA

sont comparés à ceux du fractionnement selon le caractère hydrophobe des molécules (*Figure 83* pour le lixiviat Témoin et *Figure 85* pour le lixiviat Bioréacteur).

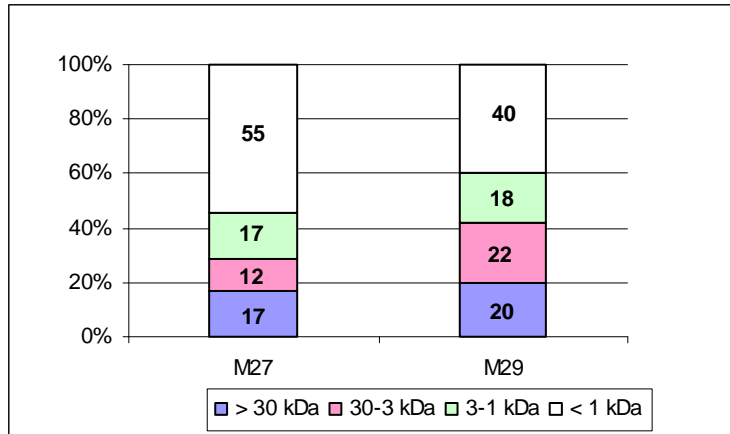


Figure 82 : Evolution de la répartition la MO du lixiviat Témoin par PMA (à $\pm 5\%$)

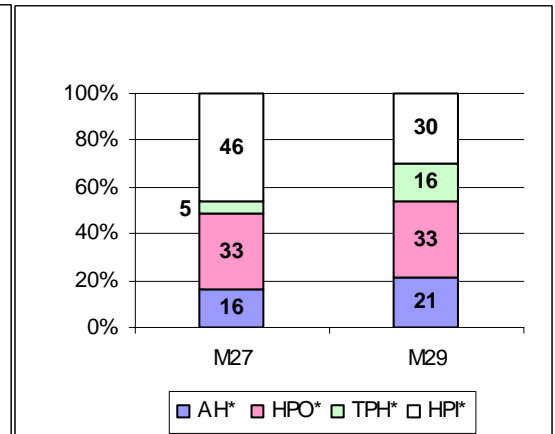


Figure 83 : Répartition de la MO du lixiviat Témoin selon le caractère hydrophobe (à $\pm 3\%$)

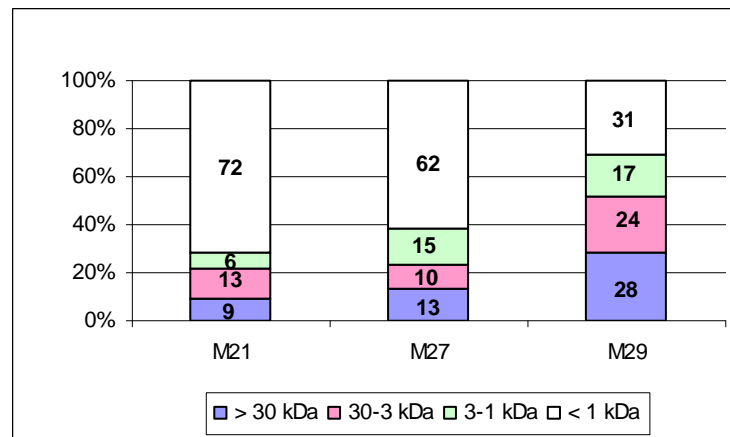


Figure 84 : Evolution de la répartition de la MO du lixiviat Bioréacteur par PMA (à $\pm 5\%$)

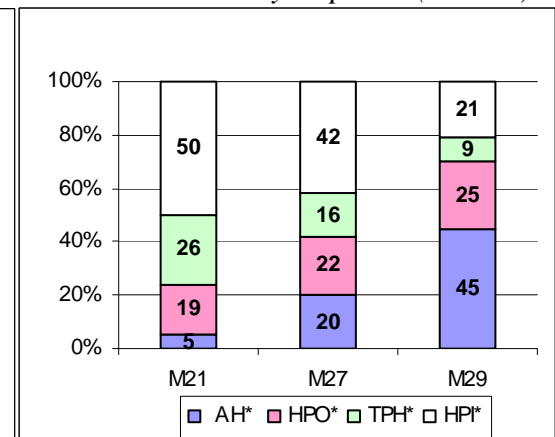


Figure 85 : Répartition de la MO du lixiviat Bioréacteur selon le caractère hydrophobe (à $\pm 3\%$)

Une très bonne corrélation entre le fractionnement par PMA et le fractionnement selon le caractère hydrophobe est observée. En effet, les données sur la taille de la MO confirment généralement les résultats concernant la distribution des SH* (Artiola-Fortuny & Fuller, 1982 ; Calace & Petronio, 1997). Dans le cas du lixiviat Témoin et du lixiviat Bioréacteur, une augmentation du pourcentage en molécules de PMA > 30 kDa est observée au cours du temps. Plusieurs auteurs ont en effet montré que le pourcentage de molécules ayant un PMA élevé augmentait avec l'âge du déchet et donc avec son état d'humification (Chian & Dewalle, 1977 ; Frimmel & Weis, 1991 ; Kang *et al.*, 2002). Calace *et al.*, (2001) montrent qu'un jeune lixiviat est constitué à plus de 70% de composés inférieurs à 0,5 kDa ce qui est en accord avec l'ensemble de la littérature. Les résultats du fractionnement par PMA des lixiviats Témoin et Bioréacteur confirment en effet qu'au cours des derniers mois le lixiviat Bioréacteur est dans un état d'humification plus avancé que le lixiviat Témoin avec 52% de molécules ayant un PMA > 3 kDa pour le lixiviat Bioréacteur le 29^{ème} mois contre 42% pour le lixiviat Témoin. Le pourcentage de molécules ayant un PMA inférieur à 1 kDa dans le lixiviat Témoin passe de 55% à 40% lorsque le pourcentage de substances de type hydrophile passe de 46% à 30% impliquant, en accord avec la littérature, que les HPI* sont composés de molécules de faibles PMA. Selon Labanowski (2004), la fraction HPI* se compose en effet

essentiellement de composés inférieurs à 3 kDa et la fraction TPH* semble être un intermédiaire de taille entre les fractions HPO* et HPI*. La même remarque peut être faite pour le lixiviat Bioréacteur avec une diminution au cours du temps du pourcentage de molécules ayant un PMA < 1 kDa, ce dernier passant de 72% à 31% alors que le pourcentage en HPI* passait dans le même temps de 50% à 21%. Concernant les molécules dont les PMA sont supérieurs à 30 kDa, on note une augmentation de leur pourcentage semblant correspondre à l'augmentation des AH*. Labanowski (2004) a en effet montré que la fraction AH* était essentiellement constituée de composés de haut PMA supérieurs à 3 kDa, alors que la fraction HPO* se définit par la présence de composés de plus petites tailles inférieures à 3 kDa. Lagier (2000) estime quant à lui que 54% des acides humiques ont un PMA > 10 kDa. En revanche, les acides de type humique et fulvique sont répartis suivant une gamme de PMA étendue (Lagier, 2000), c'est pourquoi dans le cas du lixiviat Bioréacteur, une augmentation du pourcentage en AH* est observée le 27^{ème} mois alors que le pourcentage de molécules supérieur à 3 kDa semble rester constant. L'évolution de la taille des AH* et des AF* au sein d'un lixiviat n'est pas toujours très claire car la MO dépend de la composition des déchets, du type d'enfouissement, du type de collecte du lixiviat et des conditions climatiques (El-Fadel *et al.*, 2002) tout autant que de l'âge du site (Kang *et al.*, 2002) et de nombreux auteurs ont montré les difficultés inhérentes à la détermination des PMA des substances de type humique (Logan & Jiang, 1990 ; Chin *et al.*, 1994). Li *et al.*, (2004) ont montré que les poids moléculaires apparents des AH* pouvaient en effet être très différents compte tenu de l'hétérogénéité de leur composition et de leur structure. Selon eux, les AH* ayant de faibles PMA peuvent provenir de la dégradation de la lignine et ont des rapports atomiques O/C élevés et H/C faibles et une grande quantité de groupes fonctionnels oxygénés. En revanche les AH* ayant des PMA élevés proviendraient de biopolymères riches en lipides et présentent des rapports atomiques O/C faibles, H/C élevés et une faible quantité de groupes fonctionnels oxygénés. Kang *et al.*, (2002) rajoutent qu'avec le vieillissement de la décharge, les AH* voient leur masse moléculaire augmenter et les AF* leur masse diminuer.

II-2 Cas des lixiviats PTB

Les fractionnements ont tous été effectués au cours de la phase III de dégradation, le 13^{ème}, 19^{ème} et 23^{ème} mois. Les résultats sont présentés et *Figure 88*. Les répartitions de la MO en fonction du caractère hydrophobe des molécules sont données respectivement *Figure 87* et *Figure 89* pour les lixiviats PTB1 et PTB2.

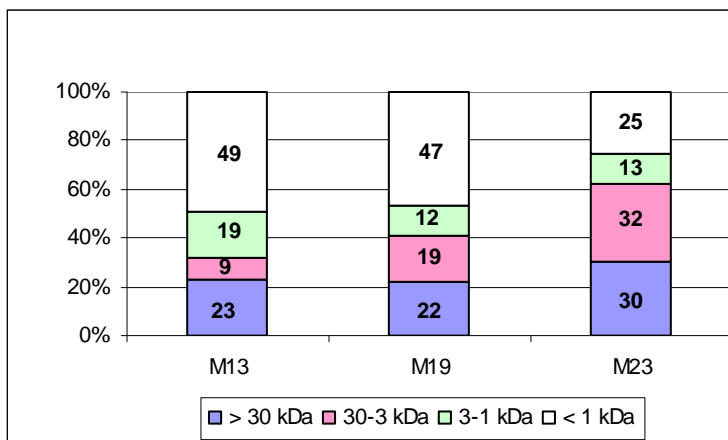


Figure 86 : Evolution de la répartition de la MO du lixiviat PTB1 par PMA (à ± 5%)

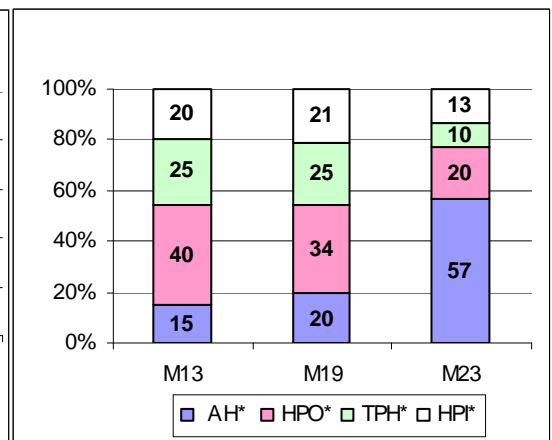


Figure 87 : Répartition de la MO du lixiviat PTB1 selon le caractère hydrophobe (à ± 3%)

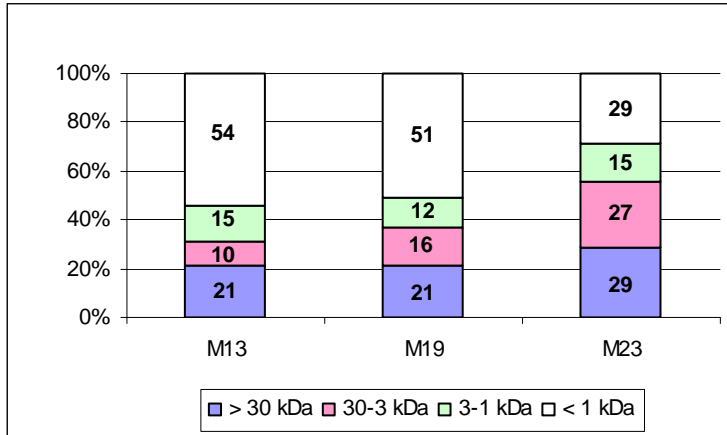


Figure 88 : Evolution de la répartition de la MO du lixiviat PTB2 par PMA ($\pm 5\%$)

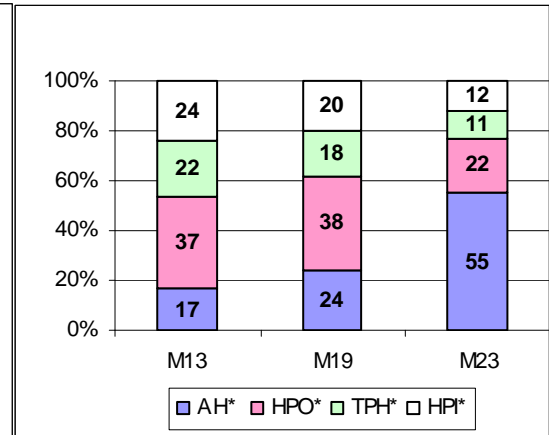


Figure 89 : Répartition de la MO du lixiviat PTB2 selon le caractère hydrophobe ($\pm 3\%$)

Une bonne corrélation est observée entre les résultats des fractionnements par PMA et les résultats des fractionnements en fonction du caractère hydrophobe des molécules. Le pourcentage de molécules ayant un fort PMA augmente avec l'état d'humification des déchets alors que le pourcentage de molécules dont les PMA sont < 1 kDa diminue. Les répartitions des PMA des lixiviats PTB1 et PTB2 sont quasiment identiques confirmant donc que ces lixiviats tendent vers un même état d'humification. Le pourcentage de molécules ayant un PMA > 3 kDa varie en moyenne entre 30% et 60% pour les lixiviat PTB alors qu'il ne varie qu'entre 20 et 50% dans le cas du lixiviat Bioréacteur. Cette différence peut s'expliquer par le taux de SH* qui est de 77% pour les lixiviats PTB le 23^{ème} mois et de 70% pour le lixiviat Bioréacteur.

Cette étude de la MO a ainsi permis de compléter les résultats obtenus à partir des paramètres globaux. Les différentes phases de dégradation ayant eu lieu au sein de chaque casier ont été identifiées en mettant en avant principalement 3 phases : une phase de lessivage et de décomposition, une phase de pré-humification et une phase d'humification. Le suivi de la répartition de la MO en fonction du caractère hydrophobe des molécules a également permis de voir l'évolution du taux d'humification qui semble avoir une allure en cloche lors de la phase I, puis il diminue pendant la phase II et reste constant pendant le début de la phase III avec des valeurs comprises entre 0,1 et 0,3, période pouvant être plus ou moins longue. Il augmente ensuite considérablement en fin de phase III. Les résultats ont mis en évidence un état d'humification avancé et quasi identique pour les lixiviats PTB. L'humification des déchets du casier Bioréacteur semble moins avancée que pour les déchets PTB mais plus avancée que pour les déchets du casier Témoin mettant ainsi en avant l'impact de la recirculation. Tous ces résultats ont été confirmés par les fractionnements par PMA qui ont montré que les lixiviats PTB étaient ceux qui, durant les dernières analyses, contenaient le plus de molécules ayant un PMA > 3 kDa, suivi du lixiviat Bioréacteur et enfin du lixiviat Témoin.

**CONCLUSION
GENERALE**

CONCLUSION GENERALE

Le programme de recherche ELIA, initié par le CReeD vise à comparer les avantages et les inconvénients de trois modes de gestion des déchets (enfouissement selon l'arrêté de 1997, bioréacteur anaérobie et prétraitement mécanique et biologique) sur les pratiques d'exploitation sur site, à comparer les trois techniques sur le plan technico-économique et à évaluer les impacts environnementaux des trois filières. Ce travail de thèse s'est inscrit plus particulièrement dans ce dernier objectif et concerne l'impact des trois filières de gestion des Déchets Ménagers et Assimilés sur la dégradation des déchets à l'aide de casiers expérimentaux à l'échelle semi-industrielle permettant un suivi sur une durée minimale de 3 ans.

La synthèse bibliographique préalablement réalisée a permis de soulever un certain nombre d'interrogations quant aux conditions d'exploitation, à l'avancement de la dégradation des déchets, à la définition d'un système stabilisé et à la pertinence d'indicateurs physiques et chimiques de stabilisation. Ce travail de recherche a tenté en partie de répondre dans la mesure du possible à ces interrogations.

Les premières réponses apportées concernent notamment la représentativité des essais expérimentaux qui se déroulent généralement dans des conditions plus optimisées et plus maîtrisées que lors d'essais sur site. **Les masses de déchets utilisées sont-elles suffisantes pour prendre en compte l'hétérogénéité des déchets enfouis? Les problèmes de chemins préférentiels sont-ils pris en compte lors des essais colonnes? N'est-il pas préférable de réaliser des études avec des pilotes à une échelle semi-industrielle pour une meilleure représentativité ?**

L'étude ayant été réalisée sur des pilotes expérimentaux dimensionnés à l'échelle semi industrielle avec un volume intérieur de 23 m³ et une quantité de déchets enfouis d'environ 10 tonnes par casier, elle a tenu compte de l'hétérogénéité des déchets et a permis une bonne représentativité. Les résultats obtenus ont confirmé ceux retrouvés sur site. Cette étude a également mis en évidence différents problèmes techniques liés à la conception et à la mise en place des casiers, problèmes peu fréquents en colonne mais auxquels on est souvent confrontés sur site. Le dysfonctionnement du casier Témoin en a été la preuve. La fuite au niveau de la canalisation simulant les précipitations ayant entraîné plusieurs mois de latence entre la détection du problème et la réparation. Ce dysfonctionnement sur le casier Témoin constitue une limite importante à ce travail, rendant l'interprétation des résultats difficile et ne permettant pas de déterminer réellement l'impact de la recirculation sur la dégradation des déchets.

Toutes les conditions n'étaient cependant pas réunies pour être dans des conditions similaires à celles retrouvées sur site. Les phénomènes météorologiques n'ont pas totalement été pris en compte car les casiers ont finalement été recouverts à l'aide de plaques en acier soudées au container. Or bien qu'une simulation moyenne de pluie ait été effectuée, les conditions sont différentes de celles rencontrées sur site avec de possibles alternances de périodes sèches et de périodes humides qui peuvent avoir un impact sur la dégradation des déchets. De plus, les déchets ont été enfouis à des densités légèrement plus faibles que sur site compte tenu de la hauteur de déchet qui est inférieure à celle retrouvée en CSD.

Quels sont les moyens à mettre en œuvre pour atteindre des conditions optimales de fonctionnement ?

Les déchets du casier Bioréacteur sont tout d'abord passés par une phase d'acidogénèse dans laquelle ils sont restés bloqués pendant plusieurs mois suite à une accumulation d'acides gras volatils. La forte recirculation appliquée durant cette première phase a favorisé le lessivage du déchet et la production d'un lixiviat fortement chargé. L'alternance des périodes de recirculation avec des périodes de repos a ensuite permis la mise en place progressive de la méthanogénèse. Ces résultats ont donc mis en évidence et confirmé certaines conditions optimales de fonctionnement du bioréacteur notamment en terme de stratégie de recirculation. Il semble en effet nécessaire d'alterner les phases de recirculation et les phases de repos de manière à éviter l'accumulation d'espèces capables de bloquer la dégradation tels que les AGV ou l'azote. Une dilution du lixiviat à réinjecter peut également être envisagée de manière à favoriser le développement de bactéries méthanogènes. Il semble également nécessaire de tamponner suffisamment le milieu de manière à limiter les premières phases de dégradation. En revanche, il faut veiller à ne pas trop le tamponner car ceci pourrait avoir un effet néfaste sur la dégradation des déchets en empêchant le déroulement de la phase d'hydrolyse qui permet une diminution de la taille des molécules et une meilleure biodégradabilité. Cette étude a également mis en évidence l'importance de la nature du lixiviat recirculé à savoir que lorsque la composition du lixiviat entrant est différente de celle du lixiviat sortant alors le système évolue. En revanche, lorsque le lixiviat entrant a la même composition que le lixiviat sortant, alors le système est peu évolutif.

Concernant le Prétraitement Mécanique et Biologique, la ventilation, telle qu'elle l'a été appliquée dans cette étude, n'apparaît pas suffisante pour dégrader la matière organique. En effet, compte tenu de l'hétérogénéité des déchets, des zones anaérobies peuvent se créer en l'absence de retournements, notamment en bas de l'andain saturé en eau, ce qui favorise le développement de réactions anaérobies. De plus, des chemins préférentiels peuvent apparaître au sein du massif de déchets et les surfaces de déchets en contact avec l'air sont alors toujours les mêmes. C'est pourquoi des retournements peuvent être associés au système d'aération pour une dégradation optimale. Concernant la durée du prétraitement, plus le déchet est prétraité longtemps, plus la charge organique au moment de l'enfouissement est faible. En revanche, les différences observées entre deux déchets plus ou moins prétraités disparaissent vite et les déchets tendent rapidement vers un même état de dégradation. Ceci implique donc qu'il est peut être préférable de faire un compromis entre la durée du prétraitement et le caractère polluant du déchet enfouis sachant que le prétraitement peut générer une grande quantité de gaz à effet de serre.

Est-il acceptable de ré-injecter un lixiviat chargé en polluants dans un massif de déchets contenant lui-même une quantité importante de polluants ? N'y a-t-il pas finalement un paradoxe dans cette stratégie de gestion ?

Une accumulation d'espèces a été mise en évidence au cours de la phase d'acidogénèse. En revanche aucune accumulation d'espèces n'a été observée au cours de la méthanogénèse. La concentration en azote ammoniacal ayant même tendance à diminuer au cours des derniers mois ce qui n'a pas été le cas pour les lixiviats issus des casiers PTB1 et PTB2. Les métaux ont quant à eux été relargués majoritairement en phase d'acidogénèse et les concentrations retrouvées en cours de méthanogénèse correspondent à des concentrations fréquemment retrouvées dans la littérature pour des CSD classiques. La réinjection de polluants dans un massif de déchets contenant lui-même des polluants n'est donc pas obligatoirement synonyme d'accumulation de polluants.

N'existe-t-il pas un mode de gestion aussi voire plus efficace en terme d'accélération de la dégradation des déchets, avec une mise en œuvre simple et permettant d'éviter l'accumulation de polluants?

L'analyse des paramètres globaux et du fractionnement de la MO dans les casiers PTB a mis en évidence un état d'humification avancé et quasi identique pour les lixiviats PTB après 25 mois d'enfouissement. L'humification des déchets du casier Bioréacteur semble moins avancée que pour les déchets PTB mais plus avancée que pour les déchets du casier Témoin mettant ainsi en avant l'impact de la recirculation. Tous ces résultats ont été confirmés par les fractionnements par PMA qui ont montré que les lixiviats PTB étaient ceux qui, durant les dernières analyses, contenaient le plus de molécules ayant un PMA > 3 kDa, suivi du lixiviat Bioréacteur et enfin du lixiviat Témoin.

En revanche, on peut imaginer que le lixiviat Bioréacteur aurait pu atteindre un état d'humification similaire à celui des lixiviats PTB si la dégradation n'avait pas été bloquée pendant plusieurs mois. De plus, la part de DCO dure retrouvée en phase de méthanogénèse dans les lixiviats PTB est plus importante que dans le cas du lixiviat Bioréacteur. Une accumulation de l'azote ammoniacal dans les lixiviats PTB a également été mise en évidence et les quantités de métaux relargués dans ces lixiviats en phase méthanogène sont plus élevées que dans le lixiviat issu du casier Bioréacteur.

Il semble donc qu'en terme d'accélération de la dégradation des déchets les concepts du bioréacteur anaérobie et du prétraitement mécanique et biologique aient des impacts assez similaires. En revanche, le PTMB s'avère être plus coûteux et nécessite une forte demande en énergie alors que le bioréacteur permet une récupération importante de biogaz et donc d'énergie.

Quels sont les paramètres à prendre en compte dans la composition des effluents ? Ces paramètres sont-ils vraiment représentatifs d'un état stabilisé ?

Les différents paramètres mesurés ont permis de déterminer les indicateurs de dégradation les plus pertinents. Le pH, les AGV ainsi que la DCO et le COD apparaissent comme de bons indicateurs de dégradation au sein du lixiviat. Les rapports DBO₅/DCO et DCO/COT ne semblent pas être des indicateurs très fiables. Bien que le suivi de l'évolution de ces rapports informe sur l'évolution des déchets, ils ne permettent pas, mesurés de manière ponctuelle, de déterminer avec précision l'état de dégradation des déchets. Ceci est d'autant plus vrai que les gammes de valeurs observées sont souvent très larges. L'indice SUVA se positionne comme un bon indicateur cependant il est dépendant des mesures d'absorbances UV nécessitant le plus souvent d'importantes dilutions et peut être de ce fait entaché d'erreur. Le suivi des paramètres évaluant les charges métalliques et minérales apportent des informations mais des mesures ponctuelles sont insuffisantes pour déterminer l'état de dégradation d'un déchet et ces paramètres ne sont en rien des paramètres indicateurs de stabilité. Une étude plus complète sur les métaux permettrait peut être de mettre en évidence un élément en tant qu'indicateur pertinent. Ce travail a montré la nécessité de caractériser la Matière Organique pour mieux la connaître à chaque étape de la dégradation en fonction des traitements appliqués aux déchets, et ensuite étudier sa réactivité avec les métaux, travail qui devra être réalisé dans l'avenir.

N'est-il pas possible que le système soit toujours en évolution bien que ces paramètres semblent stables dans le temps ?

L'étude plus intrinsèque de la Matière Organique a permis de compléter les résultats obtenus à partir des paramètres globaux. Les différentes phases de dégradation ayant eu lieu au sein de chaque casier ont été identifiées en mettant en avant principalement 3 phases : une phase de lessivage et de décomposition, une phase de pré-humification et une phase

d'humification. Une bonne concordance entre les résultats des paramètres globaux et le fractionnement de la Matière Organique a été observée. Les phases I, II et III, déterminées par l'intermédiaire du fractionnement correspondent respectivement (i) à la phase d'acidogénèse, (ii) à la fin de l'acidogénèse et au début de la méthanogénèse, (iii) à la méthanogénèse et à la maturation. En revanche, alors que les paramètres globaux semblaient ne plus évoluer, d'importants changements dans la répartition de la Matière Organique en fonction du caractère hydrophobe des molécules ont été observées mettant ainsi en évidence le fait que la DCO n'est pas un paramètre suffisant pour déterminer l'état de stabilité des déchets.

Quels sont les indicateurs les plus pertinents ? Quand et sous quelles conditions le suivi post-exploitation peut-il être arrêté ?

Le suivi de la répartition de la Matière Organique en fonction du caractère hydrophobe des molécules semble être un indicateur pertinent de stabilité d'un système. On peut ainsi penser qu'un système est stable lorsque les paramètres globaux et la répartition de la matière organique n'évoluent plus. Cependant pour confirmer cette hypothèse, il est nécessaire de poursuivre le suivi de ces différents paramètres de manière à vérifier que l'on atteint bien une stabilisation de cette répartition, phénomène qui semblait se mettre en place dans les lixiviats PTB durant les derniers mois. Il sera de plus nécessaire d'étudier la biodégradabilité des différentes fractions de la Matière Organique et notamment celle de la fraction de type hydrophobe qui caractérise un état d'humification avancé afin de s'assurer que l'on est bien en présence de composés très peu voir pas biodégradables.

L'identification des molécules assimilées à des substances humiques s'avère également nécessaire car ce phénomène constitue à l'heure actuelle un biais à la technique bien qu'il soit possible de s'en affranchir en complétant le fractionnement par la mesure de paramètres globaux. Cette identification permettrait de plus de mieux appréhender le processus d'humification en identifiant de manière plus précise les réactions mettant en jeu les substances humiques de décomposition.

Comment systématiser l'analyse du fractionnement de la MO ?

Cette analyse de fractionnement de la MO n'est actuellement pas utilisée pour décider de l'arrêt du suivi post-exploitation. En revanche, le développement d'un kit d'analyse rapide réalisé au cours de ce travail devrait permettre sa systématisation. L'analyse de la MO pourrait ainsi s'ajouter aux nombreux autres paramètres analysés à ce jour. Des conditions optimales ont été définies de manière à rendre son utilisation simple et rapide. D'autres conditions d'agitation demandent cependant à être testées avec notamment des essais avec une agitation vortex. Le fonctionnement du kit n'a été optimisé que pour les lixiviats issus de CSD, les autres effluents feront l'objet de futurs travaux.

La commercialisation de ce kit d'analyse permettra aux exploitants de posséder un outil d'aide à la décision et contribuera à une meilleure gestion des Centres de Stockage des Déchets.

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Répartition des modes de traitement des OM en France (ADEME, 2002b).....	14
Figure 2 : Procédé de séparation des déchets entrants (Source : Juniper, 2005).....	33
Figure 3 : Courbe de percée idéale sur une résine XAD 8 d'une eau naturelle de COD = 10 mg C.L ⁻¹ (Malcolm & Mac Carthy, 1992).....	49
Figure 4 : Répartition granulométrique des déchets frais.....	55
Figure 5 : Etapes d'évolution de l'andain au cours du temps (S _x =Semaine x).....	58
Figure 6 : Protocole d'ultrafiltration du lixiviat réalisé en mode diafiltration.....	66
Figure 7 : Détermination du pourcentage en acides de type humique selon le protocole de Schnitzer & Khan (1972).....	68
Figure 8 : Protocole de fractionnement de la MO en colonne.....	70
Figure 9 : Evolution de la concentration en AGV dans le lixiviat Bioréacteur.....	76
Figure 10 : Evolution de la concentration en AGV dans les lixiviats PTB.....	77
Figure 11 : Evolution du pH dans le lixiviat Témoin.....	77
Figure 12 : Evolution du pH du lixiviat Bioréacteur en sortie de casiers.....	78
Figure 13 : Evolution du pH des lixiviats PTB.....	79
Figure 14 : Evolution de la DCO et du COD dans le lixiviat Témoin.....	80
Figure 15 : Evolution de la DCO et du COD dans le lixiviat Bioréacteur.....	80
Figure 16 : Evolution de la DCO et du COD dans le lixiviat PTB1.....	81
Figure 17 : Evolution de la DCO et du COD dans le lixiviat PTB2.....	81
Figure 18 : Evolution de l'indice SUVA dans le lixiviat Bioréacteur.....	82
Figure 19 : Evolution de l'indice SUVA dans les lixiviats PTB.....	83
Figure 20 : Evolution du rapport DCO/COT dans le lixiviat Bioréacteur.....	84
Figure 21 : Evolution du rapport DCO/COT dans le lixiviat PTB1.....	85
Figure 22 : Evolution du rapport DCO/COT dans le lixiviat PTB2.....	85
Figure 23 : Evolution du rapport DBO ₅ /DCO dans le lixiviat Bioréacteur.....	86
Figure 24 : Evolution du rapport DBO ₅ /DCO dans les lixiviats PTB.....	87
Figure 25 : Evolution de la conductivité dans les lixiviats issus des pilotes.....	88
Figure 26 : Evolution de la teneur en anions dans le lixiviat Témoin.....	88
Figure 27 : Evolution de la teneur en anions dans le lixiviat Bioréacteur.....	88
Figure 28 : Evolution de la teneur en anions dans le lixiviat PTB1.....	89
Figure 29 : Evolution de la teneur en anions dans le lixiviat PTB2.....	89
Figure 30 : Evolution de la teneur en cations dans le lixiviat Témoin.....	90
Figure 31 : Evolution de la teneur en cations dans le lixiviat Bioréacteur.....	90
Figure 32 : Evolution de la teneur en cations dans le lixiviat PTB1.....	90
Figure 33 : Evolution de la teneur en cations dans le lixiviat PTB2.....	90
Figure 34 : Evolution de la teneur en Fer dans le lixiviat Bioréacteur.....	92
Figure 35 : Evolution de la teneur en Fer dans les lixiviats PTB.....	92
Figure 36 : Evolution de la teneur en Cuivre et en Plomb dans le lixiviat Bioréacteur.....	93
Figure 37 : Evolution de la teneur en Cuivre et en Plomb dans le lixiviat PTB1.....	93
Figure 38 : Evolution de la teneur en Cuivre et Plomb dans le lixiviat PTB2.....	93
Figure 39 : Evolution de la teneur en Nickel et en Zinc dans le lixiviat Bioréacteur.....	94
Figure 40 : Zoom sur les concentrations en Ni et en Zn dans le lixiviat Bioréacteur à partir du 20 ^{ème} mois d'enfouissement.....	94
Figure 41 : Evolution de la teneur en Nickel et en Zinc dans le lixiviat PTB1.....	94
Figure 42 : Evolution de la teneur en Nickel et en Zinc dans le lixiviat PTB2.....	94
Figure 43 : Fractionnement en colonne du lixiviat PTB1 avec Vr=60, 10 et 5 mL (à ± 3%)	102
Figure 44 : Fractionnement en colonne du lixiviat PTB2 avec Vr=60, 10 et 5 mL (à ± 3%)	102

Figure 45 : Fractionnement colonne du lixiviat Bioréacteur avec $V_r=60, 10$ et 5 mL ($\pm 3\%$)	102
Figure 46 : Cinétique d'adsorption sur la résine DAX-8	103
Figure 47 : Cinétique d'adsorption sur la résine XAD-4	103
Figure 48 : Influence du temps de contact sur le % en HPO^* pour différents Véch	104
Figure 49 : Influence du temps de contact sur le % TPH pour différents Véch	104
Figure 50 : Fractionnement en colonne du lixiviat de Crézin (incertitude $\pm 3\%$)	105
Figure 51 : Fractionnement en batch du lixiviat de crézin	106
Figure 52 : Isotherme d'adsorption de Langmuir (forme linéarisée) sur résine DAX-8 du lixiviat Bioréacteur (16/09/2004)	108
Figure 53 : Isotherme d'adsorption de Langmuir (forme linéarisée) sur résine XAD-4 du lixiviat Bioréacteur (16/09/2004)	108
Figure 54 : Isotherme d'adsorption de Freundlich (forme linéarisée) sur résine DAX-8 du lixiviat Bioréacteur (16/09/2004)	108
Figure 55 : Isotherme d'adsorption de Freundlich (forme linéarisée) sur résine XAD-4 du lixiviat Bioréacteur (16/09/2004)	108
Figure 56 : Fractionnement de la MO en colonne du lixiviat n°1 ($\pm 3\%$)	110
Figure 57 : Fractionnement de la MO en batch du lixiviat n°1 ($\pm 3\%$)	110
Figure 58 : Fractionnement de la MO en colonne du lixiviat n°6 ($\pm 3\%$)	111
Figure 59 : Fractionnement de la MO en batch du lixiviat n°6 ($\pm 3\%$)	111
Figure 60 : Fractionnement de la MO en colonne du lixiviat n°10 ($\pm 3\%$)	111
Figure 61 : Fractionnement de la MO en batch du lixiviat n°10 ($\pm 3\%$)	111
Figure 62 : Fractionnement de la MO en colonne du lixiviat n°12 ($\pm 3\%$)	112
Figure 63 : Fractionnement de la MO en batch du lixiviat n°12 ($\pm 3\%$)	112
Figure 64 : Fractionnement de la MO en colonne du lixiviat Bioréacteur ($\pm 3\%$)	113
Figure 65 : Fractionnement de la MO en batch du lixiviat Bioréacteur ($\pm 3\%$)	113
Figure 66 : Fractionnement de la MO en colonne du lixiviat n°15 ($\pm 3\%$)	113
Figure 67 : Fractionnement de la MO en batch du lixiviat n°15 ($\pm 3\%$)	113
Figure 68 : Répartition de la MO du lixiviat PTB2 avec une agitation continue à mouvement orbital et en fonction du temps de contact ($\pm 3\%$)	116
Figure 69 : Répartition de la MO du lixiviat PTB2 obtenue par agitation manuelle 2 minutes toutes les heures et en fonction du temps de contact ($\pm 3\%$)	116
Figure 70 : Répartition de la MO du lixiviat PTB2 obtenue sans agitation et en fonction du temps de contact ($\pm 3\%$)	116
Figure 71 : Répartition de la MO du lixiviat PTB2 en colonne et en batch par mesure de l'UV à 254 nm ($\pm 3\%$)	117
Figure 72 : Répartition de la MO su lixiviat PTB2 en colonne par mesure du COD ($\pm 3\%$)	117
Figure 73 : Corrélation entre l'absorbance UV à 254 nm et le COD	118
Figure 74 : Evolution de la distribution de la MO dans le lixiviat Témoin ($\pm 3\%$)	120
Figure 75 : Evolution du rapport AH^*/AF^* dans le lixiviat Témoin	121
Figure 76 : Evolution du fractionnement de la MO dans le lixiviat Bioréacteur ($\pm 3\%$)	122
Figure 77 : Evolution du rapport AH^*/AF^* et de la quantité de SH^* dans le lixiviat Bioréacteur	124
Figure 78 : Evolution du fractionnement de la MO dans le lixiviat PTB1 ($\pm 3\%$)	125
Figure 79 : Evolution du rapport AH^*/AF^* et de la quantité de SH^* dans le lixiviat PTB1	126
Figure 80 : Evolution du fractionnement de la MO dans le lixiviat PTB2 ($\pm 3\%$)	126
Figure 81 : Evolution du rapport AH^*/AF^* et de la quantité de SH^* dans le lixiviat PTB2	127
Figure 82 : Evolution de la répartition la MO du lixiviat Témoin par PMA ($\pm 5\%$)	130

<i>Figure 83 : Répartition de la MO du lixiviat Témoin selon le caractère hydrophobe (à ± 3%)</i>	130
<i>Figure 84 : Evolution de la répartition de la MO du lixiviat Bioréacteur par PMA (à ± 5%)</i>	130
<i>Figure 85 : Répartition de la MO</i>	130
<i>Figure 86 : Evolution de la répartition de la MO</i>	131
<i>Figure 87 : Répartition de la MO du lixiviat PTB1 selon le caractère hydrophobe (à ± 3%)</i>	131
<i>Figure 88 : Evolution de la répartition de la MO du lixiviat PTB2 par PMA (à ± 5%)</i>	132
<i>Figure 89 : Répartition de la MO du lixiviat PTB2 selon le caractère hydrophobe (à ± 3%)</i>	132
<i>Figure 90 : Isotherme d'adsorption de Langmuir (forme linéarisée) sur résine DAX-8 du lixiviat PTB2 (12/01/2005)</i>	184
<i>Figure 91 : Isotherme d'adsorption de Langmuir (forme linéarisée) sur résine XAD-4 du lixiviat PTB2 (12/01/2005)</i>	184
<i>Figure 92 : Isotherme d'adsorption de Freundlich (forme linéarisée) sur résine DAX-8 du lixiviat PTB2 (12/01/2005)</i>	184
<i>Figure 93 : Isotherme d'adsorption de Freundlich (forme linéarisée) sur résine XAD-4 du lixiviat PTB2 (12/01/2005)</i>	184
<i>Figure 94 : Isotherme d'adsorption de Langmuir (forme linéarisée) sur résine DAX-8 du lixiviat PTB1 (25/11/2004)</i>	185
<i>Figure 95 : Isotherme d'adsorption de Langmuir (forme linéarisée) sur résine XAD-4 du lixiviat PTB1 (25/11/2004)</i>	185
<i>Figure 96 : Isotherme d'adsorption de Freundlich (forme linéarisée) sur résine DAX-8 du lixiviat PTB1 (25/11/2004)</i>	185
<i>Figure 97 : Isotherme d'adsorption de Freundlich (forme linéarisée) sur résine XAD-4 du lixiviat PTB1 (25/11/2004)</i>	185

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau I : Composition physique moyenne des déchets ménagers et assimilés en France en 1993 (ADEME, 2000b).....</i>	<i>7</i>
<i>Tableau II : Facteurs d'influence de la biodégradation des déchets en conditions d'enfouissement.....</i>	<i>8</i>
<i>Tableau III : Principaux tests indicateurs de la biodégradabilité des déchets.....</i>	<i>11</i>
<i>Tableau IV : Caractéristiques des lixiviats d'ordures ménagères (Christensen et al., 1994)..</i>	<i>17</i>
<i>Tableau V : Composition moyenne d'un lixiviat en phase acidogène et méthanogène.....</i>	<i>18</i>
<i>Tableau VI : Classement des lixiviats selon l'âge de la décharge.....</i>	<i>19</i>
<i>Tableau VII : Biodégradabilité et stabilité des déchets en fonction du rapport DBO₅/DCO..</i>	<i>20</i>
<i>Tableau VIII : Comparaison de la composition des lixiviats dans les décharges conventionnelles et celles pratiquant la recirculation (d'après Reinhart & Townsend, 1998).....</i>	<i>27</i>
<i>Tableau IX : Conditions optimales de fonctionnement d'un PTMB.....</i>	<i>39</i>
<i>Tableau X : Composition des DMA frais (à ± 5%).....</i>	<i>55</i>
<i>Tableau XI : Principales caractéristiques des containers.....</i>	<i>56</i>
<i>Tableau XII : Caractéristiques de l'andain à sa mise en place.....</i>	<i>57</i>
<i>Tableau XIII : Principales caractéristiques des déchets enfouis.....</i>	<i>58</i>
<i>Tableau XIV : Quantité d'eau injectée dans les différents casiers depuis le début de l'étude</i>	<i>60</i>
<i>Tableau XV : Bilan des différentes phases de recirculation du casier Bioréacteur.....</i>	<i>61</i>
<i>Tableau XVI : Limites de détections des principaux métaux lourds.....</i>	<i>64</i>
<i>Tableau XVII : Volume d'échantillon utilisé en fonction du facteur de capacité en batch (k'') et du volume de résine.....</i>	<i>71</i>
<i>Tableau XVIII : Caractéristiques du lixiviat utilisé pour l'étude de faisabilité du kit.....</i>	<i>72</i>
<i>Tableau XIX : Principales caractéristiques des lixiviats utilisés pour la campagne d'essais et de validation pour le développement du kit.....</i>	<i>73</i>
<i>Tableau XX : Atteinte des paliers de relargage en fonction des paramètres analysés.....</i>	<i>95</i>
<i>Tableau XXI : Estimation de la quantité de métaux lixiviés dans le cas des casiers Bioréacteur et PTB.....</i>	<i>96</i>
<i>Tableau XXII : Comparaison des gammes de métaux lourds dans les différents lixiviats.....</i>	<i>96</i>
<i>Tableau XXIII : Avantages de l'invention par rapport à la technique actuelle.....</i>	<i>100</i>
<i>Tableau XXIV : Capacités maximales d'adsorption et constantes de Langmuir et Freundlich.....</i>	<i>109</i>
<i>Tableau XXV : Volume d'échantillon à utiliser en fonction de l'effluent à analyser.....</i>	<i>114</i>
<i>Tableau XXVI : Caractéristiques des différentes phases de dégradation observées (M=mois).....</i>	<i>128</i>
<i>Tableau XXVII: Composition chimique moyenne d'un déchet ménager en France en 1993</i>	<i>168</i>
<i>Tableau XXVIII: Valeurs limites des paramètres des rejets liquides acceptables dans le milieu naturel (arrêté du 9 septembre 1997, modifié par l'arrêté du 31 décembre 2001).....</i>	<i>171</i>
<i>Tableau XXIX : Exemples d'essais réalisés en colonne pour évaluer l'impact du bioréacteur anaérobie.....</i>	<i>172</i>
<i>Tableau XXX: Avantages et limites de la recirculation du lixiviat sur un massif de déchets</i>	<i>176</i>
<i>Tableau XXXI: Avantages et limites du prétraitement mécanique et biologique.....</i>	<i>178</i>
<i>Tableau XXXII: Paramètres indicateurs de stabilité des déchets.....</i>	<i>179</i>
<i>Tableau XXXIII : Techniques de caractérisation de la Matière Organique.....</i>	<i>180</i>

**REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ACHOUR F., de ARAUJO-MORAIS J., ROUEZ M., de BRAUER C., DUCOM G. & BAYARD R. (2005).** Characterization of organic matter in Municipal Solid waste: a pertinent tool for the assessment of a mechanical-biological treatment. International Symposium MBT 2005. Hanovre, Allemagne, 23-25 novembre 2005.
- ADANI F., TAMBONE F. & GOTTI A. (2004).** Biostabilization of municipal solid waste. *Waste Management*, 24, 775-783.
- ADEME (1993).** Méthode de Caractérisation des Ordures Ménagères. Connaître pour agir-manuel de base, 64 pages + complément.
- ADEME (1999a).** Les installations de stockage des déchets ménagers et assimilés : techniques et recommandations. Ademe Editions, Paris, 106 pages et annexes.
- ADEME (1999b).** La composition des ordures ménagères en France (données et références). Ademe Editions, Paris, 60 pages.
- ADEME (2000a).** Atlas des déchets en France 2^{ème} édition (données et références). ADEME éditions, Paris, 27 pages.
- ADEME (2000b).** Déchets municipaux 2^{ème} édition. ADEME éditions, Paris, 11 pages.
- ADEME (2002a).** Enquête sur les installations de traitement des déchets ménagers et assimilés en 2002, ITOM 2002, le bilan général. <http://www.ademe.fr/collectivites/Déchets-new/mots-chiffres/ITOM2002.asp>.
- ADEME (2002b).** Enquête sur les installations de traitement des déchets ménagers et assimilés en 2002, le tri des matériaux recyclables. <http://www.ademe.fr/collectivites/Déchets-new/mots-chiffres/ITOM2002.asp>.
- ADEME (2004).** Les déchets en France – chiffres clés. <http://www2.ademe.fr>
- AFNOR (1997).** Recueil des normes afnor. Qualité de l'Eau, méthodes d'analyses (4 tomes) 2^{ème} édition, Eds Afnor.
- AGUILAR A., CASAS C. & LEMA J.M. (1995).** Degradation of volatile fatty acids by differently enriched methanogenic cultures- kinetics and inhibition. *Wat. Res.*, 29(2), 505-509.
- AGUILAR-JUAREZ O. (2000).** Analyse et modélisation des réactions biologiques aérobies au cours de la phase d'exploitation d'un casier d'un centre d'enfouissement technique. Thèse de doctorat, INSA de Toulouse.
- AHEL M., MIKAC N., COSOVIC B. & PROHIC E. (1999).** Transport of contaminants from an unprotected landfill into adjacent groundwater aquifer. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceedings Sardinia 1999, Seventh International Landfill Symposium*, 1999, Cagliari, Italy, I, 213-218.
- AHRING B.K., SANDBERG M. & ANGELIDAKI I. (1995).** Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 43, 559-565.
- AIKEN G.R. (1992).** Chloride interference in the analysis of dissolved organic carbon by the wet oxidation method. *Environ. Sci. Technol.*, 26(12), 2435-2439.
- AIKEN G.R., MCKNIGHT D.M., THORN K.A. & THURMAN E.M. (1992).** Isolation of hydrophilic organic acids from water using non-ionic macroporous resins. *Org.Geochem.*, 18, 567-573.
- AIKEN G.R. & LEENHEER J.A. (1993).** Isolation and chemical characterization of dissolved and colloidal organic matter. *Chemical and Ecology*, 8, 135-151.
- AIT BADDI G., ALBURQUERQUE J.A., GONZALVES J., CEGARRA J. & HAFIDI M. (2004).** Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformation during

- composting of olive mill wastes. *International biodeterioration and biodegradation*, 54, 39-44.
- ALLEN A.R., DILLON A.M. & O'BRIEN M. (1997).** Approaches to landfill site selection in Ireland. In: Marinos, P.G., Koukis G.C., Tsiambaos G.C., (Eds). *International Symposium Engineering Geology and the Environment*. Athens, 1997, 1569-1574.
- AL-YAQOUT A.F. & HAMODA M.F. (2003).** Evaluation of landfill leachate in arid climate – a case study. *Environment International*, 29, 593-600.
- AMIR S., HAFIDI M., MERLINA G. & REVEL J.C (2005).** Structural characterization of fulvic acids during composting of sewage sludge. *Process Biochemistry*, 40, 1693-1700.
- AOUSTIN E., REDON E. & TOFFOLETTO L. (2006).** LCA as a decision making tool in household waste management : application to mechanical-biological pretreatment before landfilling compared to conventional and bioreactor landfilling. *Proceedings ICLRS 2006, 4th Intercontinental Landfill Symposium, 2006, Gällivare, Suède*, 38-39.
- ARAGNO M. (1988).** The landfill ecosystem: a microbiologist's look inside a "black box". In: Peter Baccini (Ed), *The landfill reactor in final storage*. Berlin, Springer-Verlag, 1, 15-38.
- ARAN C., FRANCK S., BERROIR G. & GISBERT T. (1999).** Leachate recirculation by horizontal trenches instrumentation. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceedings Sardinia 1999, Seventh International Landfill Symposium, 1999, Cagliari, Italy, II*, 185-191.
- ARAN C. (2001).** Modélisation des écoulements des fluides et des transferts de chaleur au sein des déchets ménagers. Application à la réinjection de lixiviat dans un centre de stockage. Thèse de doctorat, INP de Toulouse.
- ARTINGER R., BUCKAU G., GEYER S., FRITZ P., WOLF M. & KIM J. (2000).** Characterization of groundwater humic substances: influence of sedimentary organic carbon. *Appl. Geochem.*, 15, 97-116.
- ARTIOLA-FORTUNY J. & FULLER W. (1982).** Humic substances in landfill leachates – Humic acid extraction and identification. *J. Environ. Qual.*, 11, 663-668.
- ASSEMI S., NEWCOMBE G., HEPPLWHITE C. & BECKETT R. (2004).** Characterization of natural organic matter fractions separated by ultrafiltration using flow field-flow fractionation. *Wat. Res.*, 38, 1467-1476.
- ASTER B., BURBA P. & BROEKAERT J.A.C. (1997).** Analytical fractionation of aquatic humic substances and their metal species by means of multistage ultrafiltration, *Frenesius J. Anal. Chem.*, 354, 722-728.
- ATTAL A., AKUNNA J.C., CAMACHO P., SALMON P. & PARIS I. (1992).** Anaerobic degradation of municipal wastes in landfill. *Water Science and Technology*, 25(7), 246-253.
- AUGENSTEIN D. & YAZDANI R (1995).** Landfill Bioreactor instrumentation and monitoring. In: *Landfill bioreactor design and operation EPA seminar, Wilmington, Delaware, 23-24 March 1995, EPA/600/R-95/146, 1995, 57-68.*
- AUGENSTEIN D., YAZDANI R., MANSOUBI A. & PACEY J. (1999).** Yolo County controlled landfill demonstration. In: T.H Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceedings Sardinia 1999, Seventh International Landfill Symposium, 2003, Cagliari, Italy, I*, 235-242.
- AULIN C., BOZKURT S., MORENO L. & NERETNIEKS I. (1997).** The influence of humic substances on the long term mobility of toxic metals. In: T.H Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceedings Sardinia 1997, Sixth International Waste Management and Landfill Symposium, Cagliari, Italy*, 267-277.

- AVNIMELECH Y., BRUNER M., EZRONY I., SELA R. & KOCHBA M. (1996).** Stability indexes for municipal solid waste compost. *Compost Science & Utilization*, 4 (2), 13-40.
- BACCINI P., HENSELER G., FIGI R. & BELEVI H. (1987).** Water and element balances of municipal solid waste landfills. *Waste Management and Research*, 5, 483-499.
- BARBER C. & MARIS P.J. (1984).** Recirculation of leachate as a landfill management option: benefits and operational problems. *Quarterly Journal of Engineering Geology*, London, 17, 19-29.
- BARI Q.H. & KOENIG A. (2001).** Effect of air recirculation and reuse on composting of organic solid waste. *Resources, Conservation and Recycling*, 33, 93-111.
- BARINA G., BUDKA A., GISBERT T., GUYONNET D., PUGLIERIN L. & CIRINO N. (2001).** Identification and assessment of leachate recirculation effects at a real-scale landfill. In: T.H Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceedings Sardinia 2001, Eighth International Waste Management and Landfill Symposium*, Cagliari, Italy, 2, 95-104.
- BARINA G., GISBERT T., PUGLIERIN L., LEFEBVRE X. & GEMIGNANI A. (2003).** Integrated study of waste characteristics, effluents and waste mass evolution after 4 years of large scale recirculation. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Landfill Symposium*, 2003, Cagliari, Italy, A06, 41-43.
- BARLAZ M.A., MILKE M.W. & HAM R.K. (1987).** Gas production Parameters in Sanitary Landfill Simulators, *Waste Management and Research*, 5, 27.
- BARLAZ M.A. (1996).** Microbiology of solid waste landfill. In: Edited by A.C. Palmisano and M.A Barlaz, *Microbiology of solid waste*, Boca Raton: CRC Press, 1996, 31-70.
- BARLAZ M.A., HAM R.K. & SCHAEFER D.M. (1990).** Methane production from Municipal Refuse : A review of enhancement Techniques and Microbial Dynamics.
- BARLAZ M.A., ROOKER A.P., KJELDSSEN P., GABR M.A. & 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.
- BARTON A.M. (1979).** Resource recovery and recycling. John Wiley and Sons, 1979.
- BAUMLER R., LINDEL S., KNICKER H. & KOGEL-KNABER I. (2001).** Stability of organic matter in an old landfill site-A case study in northern bavaria (Germany). In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceedings Sardinia 2001, Eighth International Landfill Symposium*, 2001, Cagliari, Italy, I, 457-464.
- BEAVEN R.P. & WALKER A.N. (1997).** Evaluation of the total pollution load of MSW. In: T.H Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceedings Sardinia 1997, Sixth International Waste Management and Landfill Symposium*, Cagliari, Italy, 57-72.
- BELEVI H. & BACCINI P. (1989).** Long term behaviour of municipal solid waste landfills. *Waste Management and Research*, 7, 43-56.
- BEZAMA A., AGUAYO P., KONRAD O., NAVIA R. & LORBER K.E. (2006).** Investigations on mechanical biological treatment of waste in South America: towards more sustainable MSW management strategies. *Waste Management*, in press.
- BERNAL M.P., PAREDES C., SANCHEZ-MONEDERO M.A. & CEGARRA J. (1998).** Maturity and stability parameters of compost prepared with a wide range of organic waste. *Bioresource Technology*, 63, 91-99.
- BERTANZA G., CAVALLARI S., COLLIVIGNARELLI C. & AVANZI P. (2001).** Characterization of waste extracted from MSW landfills: correlation between waste stabilization and characteristics of landfill emissions. In: T.H Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceedings Sardinia 2001, Eighth International Waste Management and Landfill Symposium*, Cagliari, Italy, 181-186.

- BIDLINGMAIER W. & SCHEELHAASE T. (1999).** Characterization of solid waste and determination of the emission potential. In: T.H Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). Proceedings Sardinia 1999, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, Cagliari, Italy, 1, 12-18.
- BINNER E. & ZACH A. (1998).** Biological reactivity of residual wastes in dependence on the duration of pretreatment. In: The 3rd Swedish Landfill Symposium, Lulea, Sweden, 1998.
- BINNER E. & ZACH A. (1999).** Biological reactivity of residual wastes in dependence on the duration of the pre-treatment. Waste Management Research, 17, 1-20.
- BLAKEY N., COSSU R., MARIS P. & MOSEY F. (1992).** Anaerobic lagoons and UASB reactors: Laboratory experiments. In: Landfilling of waste: leachate. Christensen T.H., Cossu R., Stegmann R. (Eds), Elsevier Applied Science Publisher, Amsterdam, 245-263.
- BLANCHETTE R.A. (1995).** Degradation of lignocellulose complex in wood. Can. J. Bot., 73, S999-S1010.
- BOCKREIS A. & STEINBERG I. (2005).** Influence of mechanical-biological pretreatment methods on the gas formation in landfills. Waste Management, 25, 337-343.
- BODA B. (2002).** Evaluation of stability parameters for landfills. 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.
- BOLZONELLA D., BATTISTONI P., MATA-ALVAREZ J. & CECCHI F. (2003).** Anaerobic digestion of organic solid wastes: process behaviour in transient conditions. Water Science and Technology, 48(4), 1-8.
- BONE B.D., KNOX K., PICKEN A. & ROBINSON H.D. (2003).** The effect of mechanical and biological pretreatment on landfill leachate quality. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Landfill Symposium, 2003, Cagliari, Italy, A4, 10p.
- BONI M.R, CHIAVOLA A., LOMBARDI F., POMI R. & ROTONDI D. (2001).** Co-disposal of bottom ash mechanically biologically pre-treated MSW. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). Proceedings Sardinia 2001, eighth International Landfill Symposium, 2001, Cagliari, Italy.
- BONI M.R, CHIAVOLA A., NAPOLEONI Q., SBAFFONI S. & STACUL E. (2003).** Biochemical and mechanical behaviour of different pre-treated waste. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Landfill Symposium, 2003, Cagliari, Italy, W3, 10p.
- BONI M.R, CHIAVOLA A. & SBAFFONI S. (2006).** Pretreated waste landfilling: relation between leachate characteristics and mechanical behaviour. Waste Management, 26(10), 1156-1165.
- BOOKTER T.J. & HAM R.K. (1982).** Stabilizations of solid wastes in landfills. Journal of Environmental Engineering, 108, 1089-1100.
- BOUCHEZ T., BOBE'E-FLANDROIS S., MUNOZ M-L., MOREAU-LEGOLVAN Y., BORDIER C. & DUQUENNOI C. (2001).** Consequences of leachate concentrate injection into municipal solid waste. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). Proceedings Sardinia 2001, Eighth International Landfill Symposium, 2001, Cagliari, Italy, 1, 133-142.
- BOURG A.C.M. & LOCH J.P.G. (1995).** Mobilization of heavy metals as affected by pH and redox conditions. In Biogeochemistry of pollutants in soils and sediments. Eds. Springer, 88-102.

- BOZKURT S., MORENO L. & NERETNIEKS I. (2000).** Long term processes in waste deposits. *The Science of the Total Environment*, 250, 101-121.
- BRINTON R.B. & EVANS E. (2004).** A novel Ex-situ test kit to assess microbial spoilage of grains by means of carbon-dioxide respiration capture. Dans "International Quality Grains Conference Proceedings".
- 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 & WATSON-CRAIK I.A. (1997).** Nitrogen balances in Landfills. The EPA, Waste Management Information Bureau. Abingdon, Oxfordshire, UK, Department of the Environment Report No CWM A 125b/97.
- BURTON S.A.Q. & WATSON-CRAIK I.A. (1998).** Ammonia and nitrogen fluxes in landfill sites: applicability to sustainable landfilling. *Waste Management and Research*, 16, 41-53.
- CALACE N. & PETRONIO B.M. (1997).** Characterization of high molecular weight organic compounds in landfill leachate: humic substances. *J. Environ. Sci. Health*, A32(8), 2229-2244.
- CALACE N., LIBERATORI A., PETRONIO B.M. & PIETROLETTI M. (2001).** Characteristics of different molecular weight fractions of organic matter in landfill leachate and their role in soil sorption of heavy metals. *Environ. Polut.*, 113, 331-339.
- CANET R. & POMARES F. (1995).** Changes in physical, chemical and physicochemical parameters during the composting of municipal solid waste in two plants in Valencia. *Bioresource Technology*, 51, 259-264.
- CAPPAI G., CARUCCI A., de GIOANNIS G. & MUNTONI A. (2005).** Further investigations on MBP and relative implications. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceedings Sardinia 2005, Tenth International Landfill Symposium, 2001, Cagliari, Italy.*
- CASTAGNOLI O., MUSMECI O., ZAVATTIERO E., & CHIRICO M. (1990).** Humic substances and humification rate in a municipal refuse disposed of in a landfill. *Water Air Soil Poll.*, 53, 1-12.
- CASTAGNOLI O., MUSMECI L., ZAVATTIERO E. & CHIRICO C. (1994).** Humic substances and humification rate in a municipal refuse disposed of in a landfill. *Water, Air and Soil Pollution*, 53, 1-12.
- CASTALDI P., ALBERTI G., MERELLA R. & MELIS P. (2005).** Study of the organic matter evolution during municipal solid waste composting aimed at identifying suitable parameters for the evaluation of compost maturity. *Waste Management*, 25, 209-213.
- CATALANI S. & COSSU R. (1999).** Flushing of mechanical-biological and thermal pre-treated waste. Lab scale tests. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceedings Sardinia 1999, Seventh International Landfill Symposium, 1999, Cagliari, Italy*, 1, 345.
- CHAN G., CHU L.M. & WANG M.H. (2002).** Effects of leachate recirculation on biogas production from landfill co-disposal of municipal solid waste, sewage sludge and marine sediment. *Environ. Pollut.*, 2002, 118, 393-9.
- CHEN Y. & IN BAR Y. (1993).** Chemical and spectroscopical analyses of organic matter transformations during composting in relation to compost maturity. *Science and engineering of composting: Design, Environmental, Microbiological and Utilization aspects.* The Ohio State University, 551-600.
- CHEN T., ESNAULT D. & KOENIG A. (1997).** First year operation of the NENT landfill leachate treatment works in Hong-Kong. In: T.H Christensen, R. Cossu & R. Stegmann

- (Eds). Proceedings Sardinia 1997, Sixth International Waste Management and Landfill Symposium, Cagliari, Italy, 2, 219-228.
- CHEN J., LE BŒUF E.J., DAI S. & GU B. (2003).** Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions. *Chemosphere*, 50, 639-647.
- CHESCHIRE M.V, TUSSELL J.D., FRASER A.R., BRACEWELL J.M, ROBERTSON G.W., BENZING-RURDIE L.M., RATCLIFFE C.I, RIPMEESTER J.A & GOODMAN B.A (1992).** Nature of soil carbohydrate and its association with soil humic substances. *J. Soil Sci.*, 43, 359-373.
- CHIAMPO F., CONTI R. & COMETTO D. (1996).** Morphological characterisation of MSW landfills. *Resources, Conservation and Recycling*, 17, 37-45.
- CHIAN E.S.K., ASCE M. & DEWALLE F.B. (1976).** Sanitary landfill leachates and their treatment. *Journal of the Environmental Engineering Division, American Society of Civil Engineering (EE2)*, 102, 411-431.
- CHIAN E.S.K. & DEWALLE F.B. (1977).** Characterization of soluble organic matter in leachate. *Environ. Sci. Technol.*, 11, 158-162.
- CHIN Y.P., AIKEN G. & O'LOUGHLIN E. (1994).** Molecular weight, polydispersity and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environmental Science and Technology*, 28(11), 1853-1858.
- CHIRIAC R. (2004).** Caractérisation des émissions de composés organiques volatils issus des centres de stockage des déchets ménagers et assimilés et de leur dispersion dans l'environnement. Thèse de doctorat, INSA de Lyon.
- CHRIST M.J. & DAVID M.B. (1996).** Dynamics of extractable organic carbon in Spodosol forest floors. *Soil Biol. Biochem.*, 28(9), 1171-1179.
- CHRISTENSEN T.H. & KJELDSSEN P. (1989).** Basic Biochemical Processes in Landfills, Sanitary Landfilling: Process, Technology and Environmental Impact : Academic Press.
- CHRISTENSEN T.H. KJELDSSEN P., ALBRECHTSEN H.J, BJERG P.L. & HOLM P.E. (1994).** Attenuation in landfill leachate pollutants and aquifers. *Critical reviews in Environmental Science Technology*, 24(2), 119-202.
- CHRISTENSEN J.B., JENSEN D.L. & CHRISTENSEN T.H. (1996).** Effect of dissolved organic carbon on the mobility of cadmium, nickel and zinc in leachate polluted groundwater. *Wat. Res.*, 30, 3037-3049.
- CHRISTENSEN J.B., JENSEN D.L., GRON C., FILIP Z. & CHRISTENSEN T.H. (1998).** Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater. *Wat. Res.*, 32(1), 125-135.
- CHRISTENSEN T.H., KJELDSSEN P., BJERG P.L., JENSEN D.L., CHRISTENSEN J.B., BAUN A., ALBRECHTSEN H-J. & HERON G. (2001).** Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Applied Geochemistry*, 16, 659-718.
- CHUGH S., PULLAMMANAPPALLIL P. & RUDOLPH V. (1998).** Effect of recirculated leachate volume on MSW degradation. *Waste Management and Research*, 16(6), 564-573.
- CHYNOWETH D.P. & PULLAMMANAPPALLIL P. (1996).** Anaerobic digestion of municipal solid waste. In: Edited by A.C. Palmisano and M.A Barlaz, *Microbiology of solid waste*, Boca Raton: CRC Press, 71-113.
- CLARK M.M. & JUCKER M. (1993).** Interactions between hydrophobic ultrafiltration membranes and humic substances. *Membranes technology conference*, 1-4 august 1993, Baltimore.
- COATES J.D., COLE K.A., CHAKRABORTY R., O'CONNOR S.M. & ACHENBACH L.A. (2002).** Diversity and ubiquity of bacteria capable of utilizing humic substances as electron donors for anaerobic respiration. *Appl. Environ. Microb.*, 68(5), 2445-2452.

- COBLE P.G. (1996).** Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater rising excitation-emission matrix spectroscopy. *Mar. Chem.*, 51(4), 325-346.
- COLLINS H.J. (2001).** Compaction of municipal solid waste after mechanical and biological treatment. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceedings Sardinia 2001, Eighth International Landfill Symposium, 2001, Cagliari, Italy, III*, 455-464.
- CONTE P. & PICCOLO A. (1999).** Conformational arrangement of dissolved humic substances. Influence of solution composition on the association of humic molecules. *Env. Sci. Technol.*, 33(10), 1682-1690.
- COSSU R., BLACKKEY N. & TRAPANI P. (1987).** Degradation of mixed solid wastes in conditions of moisture saturation. In: Christensen T.H., Cossu R. & Stegmann R., *Proceedings Sardinia 1987, International Landfill Symposium., Cagliari, Italy, Vol. 3*, 1-33.
- COSSU R., RAGA R. & VASCELLARI V. (1999).** Comparison of different stability criteria for MBP waste in view of landfilling. In: Christensen T.H., Cossu R. & Stegmann R. *Proceedings Sardinia 1999, Seventh International Landfill Symposium., Cagliari, Italy, 1*, 473-478.
- COSSU R., LARAIA R., ADANI F. & RAGA A. (2001).** Test methods for the characterization of biological stability of pretreated municipal solid waste in compliance with the EU objectives. In: Christensen T.H., Cossu R. & Stegmann R. *Proceedings Sardinia 2001, Eighth International Landfill Symposium., Cagliari, Italy, 1*, 545-554.
- COSSU R., RAGA R. & ROCCHETTO E. (2003).** Co-disposal in landfill of mechanical biological and thermal pretreated waste: lab scale. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Landfill Symposium, 2003, Cagliari, Italy, W3*, 505-506.
- COSSU R., CESTARO S. & ROSSETTI D. (2006).** Full-scale application of aerobic in situ stabilization of an old landfill in north Italy. *Proceedings ICLRS 2006, 4th Intercontinental Landfill Symposium, 2006, Gällivare, Suède*, 65-66.
- COUTURIER C. (2003).** Du centre d'enfouissement au bioréacteur? Site www.solagro.fr
- CROUÉ J.P., MARTIN B., DEGUIN A. & LEGUBE B. (1993).** Isolation and characterization of dissolved hydrophobic and hydrophilic organic substances of a water reservoir. In proceeding of workshop on NOM in Drinking Water, Chamonix France, Sept.19-22, 43-51.
- CROUE J.P. (2001).** Les matières organiques naturelles des eaux. Cours au Diplôme d'Etude Approfondie « Chimie & Microbiologie de l'eau ». Université de Poitiers
- CROUE J.P., BENEDETTI M.F., VIOLLEAU D. & LEENHEER J.A. (2003).** Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from the South Platte river: Evidence for the presence of nitrogenous binding site. *Environ. Sci. Technol.*, 37(2), 328-336.
- DAMIECKI R. (2002).** Mechanical-Biological Pretreatment of MSW. *Bioprocessing of Solid Waste and Sludge*, 2, 31-36.
- DAMIEN A. (2004).** Guide du traitement des déchets, 3ème édition. Paris, France.431.
- DE ARAUJO MORAIS J., ACHOUR F., DUCOM G. & BAYARD R. (2005).** MBT before landfilling in France – state of the art and results of mass balance in SDEE – Mende landfill. *Proceedings International Symposium MBT 2005. Hanovre, Allemagne, 23-25 novembre 2005*, 122-130.
- DE GUARDIA A., BRUNET S., ROGEAU D. & MATEJKA G. (2002).** Fractionation and characterisation of dissolved organic matter from composting green wastes. *Bioresource Technology*, 83, 181-187.

- 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. & BUDKA A. (2000).** Rapport final SITA: état de l'art, le concept du bioréacteur.
- DE NOBILI M., BRAGATO G., ALCANIZ J.M., PUIGBO A. & COMELLAS L. (1990).** Characterization of electrophoretic fractions of humic substances with different electrofocusing behaviour. *Soil Sci.*, 150(5), 763-770.
- DEMIR A., BILGILI M.S. & OZKAYA B. (2004a).** Effect of leachate recirculation on refuse decomposition rates at landfill site: a case study. *Intercontinental Journal of Environment and Pollution*, 21(2), 175-187.
- DE WALLE F.B., CHAIN E.S.K., AXE M. & HAMMABERG E. (1978).** Gas production from solid waste on landfills. *J. Environ. Eng. Division*, 104(3), 415-432.
- DIAS PEREIRA C. (2005).** Practical experience with MBT in emerging nations – example Brazil. *Proceedings International Symposium MBT 2005*. Hanovre, Allemagne, 23-25 novembre 2005, 42-50.
- DINEL H., SCHNITZER M. & DUMONTET S. (1996).** Compost maturity: extractable lipids as indicators of organic matter stability. *Compost Science & Utilization*, 4(2), 6-12.
- DILEWSKI G. & STRETZ J. (2003).** Mechanical-biological waste treatment options in developing countries – Results of the sector project of the German technical co-operation society (GTZ). In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Landfill Symposium, 2003, Cagliari, Italy*, W3, 505-506.
- DOMEIZEL M., KHALIL A. & PRUDENT P. (2004).** UV spectroscopy: a tool for monitoring humification and for proposing an index of the maturity of compost. *Bioresource Technology*, 94, 177-184.
- EGGEN T. & VETHE O. (2001).** Stability indices for different composts. *Compost Science & Utilization*, 9, 19-36.
- EHRIG H.-J. (1983).** Quality and quantity of sanitary landfill leachate. *Waste Management and Research*, 1, 53-68.
- EHRIG H. (1989).** Leachate quality. *Sanitary landfilling: Process, Technology, and environmental impact*. T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann. London, Academic Press Limited, 213-229.
- EHRIG H.-J., HÖRING K. & HELFER A. (1998).** Requirements and assessment of mechanical biological pretreatment for landfilling. Final report for the German Federal Research Project on mechanical-biological treatment of waste before landfill. Wuppertal, Bergische Universität, 1998.
- 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. & KHOURY R. (1999).** Simulation of solid waste settlement in laboratory columns. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceeding Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium*, 521-528.
- EL FADEL M. & MASOUD M. (2000).** Emissions from landfills: a methodology comparative assessment. *Environmental Technology*, 21, 965-978.
- EL-FADEL M., BOU-ZEID E., CHAHINE W. & 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.

- EUROPEAN COMMUNITY. (2001).** Working document: biological treatment of biowaste 2nd Draft. DG ENV A2/LM/biowaste/2nd Draft.
- 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.
- FAKHARELINE N., EL-HAJJOUJI H., AIT BADDI G., REVEL J.C. & HAFIDI M. (2006).** Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformation during aerobic digestion of olive-mill waste-waters. *Process Biochemistry*, 41, 398-404.
- FAN H.J., SHU H.Y., YANG H.S. & CHEN W.C. (2005).** Characteristics of landfill leachates in central Taiwan. *Science of the Total Environment*.
- FARNWORTH J.J. (1995).** *IHSS Newsletter*, 13, 8.
- FARQUHAR G.J. & ROVERS F.A. (1973).** Gas production during refuse composition. *Water, Air and Soil Pollution*, 2, 483-495.
- FARQUHAR G.J. & ROVERS F.A. (1997).** Gas production during refuse decomposition. In: T.H Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceedings Sardinia 1997, Sixth International Waste Management and Landfill Symposium, Cagliari, Italy*, 1, 3-12.
- FLYHAMMAR P. & HAKANSSON K. (1999).** The mobilization of heavy metals in partly stabilised MSW during oxidation. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceedings Sardinia 1999, Seventh International Landfill Symposium, 1999, Cagliari, Italy*, I, 213-218.
- FLYHAMMAR P. (1997).** Estimation of heavy metal transformations in municipal solid waste. *The Science of the Total Environment*, 198, 123-133.
- FORSTER J.C., ZECH W. & WURDINGER E. (1993).** Comparison of chemical and microbial methods for the characterization of the maturity of composts from contrasting sources. *Biol. Fertil. Soils*, 16, 93-99.
- FRANÇOIS V., FEUILLADE G., SKHIRI N., LAGIER T & MATEJKA G. (2006).** Indicating the parameters of the state of degradation of Municipal Solid Waste. *Journal of Hazardous Materials*, 137(2), 1008-1015.
- FRANÇOIS V. (2004).** Détermination d'indicateurs d'accélération et de stabilisation de déchets ménagers enfouis. Etude de la recirculation de lixiviats sur colonnes de déchets. Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- FRANCOU C. (2003).** Stabilisation de la matière organique au cours du compostage de déchets urbains: Influence de la nature des déchets et du procédé de compostage - Recherche d'indicateurs pertinents. Paris, Grignon, Institut National de Recherche Agronomique.
- FREUNDLICH H. (1906).** *Z. Phys. Chem.*, A57, 385.
- FRICKE K., SANTEN H. & WALLMAN R. (2005).** Comparison of selected aerobic and anaerobic procedures for MSW treatment. *Waste Management*, 25, 799-810.
- FRIENDS OF THE EARTH. (2004).** Mechanical and Biological treatment (MBT).
- FRIMMEL F.H. & WEIS M. (1991).** Ageing effects of high molecular weight organic acids which can be isolated from landfill leachates. *Water Sciences Technology*, 23, 419-426.
- GACHET C. (2005).** Evolution bio-physico-chimique des déchets enfouis au Centre de Stockage de Déchets Ultimes du SYDOM du Jura sous l'effet de la recirculation des lixiviats. Thèse de doctorat, INSA Lyon.
- GAGNON B., SIMARD R.R., ROBITAILLE R., GOULET M. & RIOUX R. (1997).** Effect of composts and inorganic fertilizers on spring wheat growth and N uptake. *Can. J. Soil. Sci.*, 77, 487-495.
- GARCIA C., HERNANDEZ T., COSTA F. & PASCUAL J.A. (1992).** Phytotoxicity due to the agricultural use of urban wastes. Germination experiments. *J. Sci. Food Agric.*, 59, 313-319.

- GAU S. & CHOW J. (1998).** Landfill leachate characteristics and modelling of municipal solid wastes combined with incinerated residuals. *Journal of Hazardous Materials*, 58.
- GIEGUZYNSKA E., KOCCMIT A. & GOLEBIEWSKA D. (1998).** Studies on humic acids in eroded soils of Western Pomerania. In: Zaujec A., Bielek P., Gonet S.S (Eds), *Humic substances in Ecosystems*. Slovak agricultural University, Nitra, 35-41.
- GIMBERT L.J., ANDREW K.N., HAYGARTH P.M. & WORSFOLD P.J. (2003).** Environmental applications of flow field-flow fractionation (FIFFF). *Trac-Trend Anal. Chem.*, 22(10), 615-633.
- GODDEN B. (1986).** Les tests enzymatiques et chimiques de maturité des composts. *Compost Information*, 22, 20-24.
- GOURDON R. (1987).** Traitement d'un lixiviat en filtre bactérien: - étude cinétique de l'épuration de la fraction organique facilement biodegradable (acides gras volatils), - analyse de la fraction organique non biodegradable. Thèse de doctorat, INSA de Lyon.
- GOYAL S., DHULL S.K. & KAPOOR K.K. (2005).** Chemical and biological changes during composting of different organic wastes and assessment of compost maturity. *Bioresource Technology*, 96(14), 1584-1591.
- GRAINDORGE P. (1990).** Contribution à l'étude du traitement des déchets urbains par fermentation méthanique : a) cinétiques de la fermentation et application au contrôle d'un réacteur ouvert, b) Modélisation de l'étape acétoclaste du processus biologique. Thèse de doctorat, Université de Montpellier II.
- GURIJALA K.R. & SULFITA J.M. (1993).** Environmental factors influencing methanogenesis from refuse in landfill samples. *Environmental Science and Technology*, 6(6), 32-36.
- HANSEN J.B. & CHRISTENSEN T.H. (1999).** Evaluating long term mobility of heavy metals in leachate plumes. In: Christensen T.H., Cossu R. & Stegmann R. *Proceedings Sardinia 1999, Seventh International Landfill Symposium.*, Cagliari, Italy, IV, 195-202.
- HANTSCH S., MICHALZIK B. & BILITEWSKI B. (2003).** Different intensities of aeration and their effect on contaminant emission via the leachate pathway from old landfill waste a laboratory scale study. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Landfill Symposium, 2003*, Cagliari, Italy, B13, 10p.
- HARMSSEN J. (1983).** Identification of organic compound in leachate from a waste tip. *Wat. Res.*, 17, 669-705.
- HARRIES C.R., CROSS C.J. & SMITH R. (2001b).** Application of biochemical methane potentiel (BMP) testing to the study of MSW decomposition in a municipal solid waste lysimeter. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceedings Sardinia 2001, Eighth International Landfill Symposium, 2001*, Cagliari, Italy, I, 589-598.
- HATCHER P.G. & SPIKER E.C. (1988).** Selective degradation of plant biomolecules. In : *Humic Substances and their role in the environment*. Frimmel F.H. & Christman R.F. (Eds), John Wiley & Sons, New York, 59-74.
- HAUG R.T. (1993).** *The practical handbook of compost engineering*. Boca Raton, Florida. 717.
- HE P.J., XUE J.F., SHAO L.M., LI G.J. & LEE D.J. (2005).** Dissolved organic matter (DOM) in recycled leachate of bioreactor landfill. *Wat. Res.*, 40, 1465-1473.
- HEDGES J.I. (1988).** Polymerization of humic substances in natural environments. In: *Humic substances and their role in the environment*. Life Sciences Research report 41. Frimmel F.H. & Christman R.F. (Eds), Wiley interscience, Chichester, 45-58.
- HEDGES J.I. (1993).** Comparative analyses of dissolved organic carbon and nitrogen in natural waters. *Mar. Chem.*, 41(1-3), 121-134.

- HEERENKLAGE J. & STEGMANN R. (1995).** Overview on mechanical-biological pre-treatment of residual MSW. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceedings Sardinia 95, Fifth International landfill Symposium*. S.Margherita di Pula, Cagliari, Italy, 2-6 october 1995, 913-925.
- HEERMAN C. (2002).** Mechanical-Biological Treatment – applicability to household waste. *Warmer Bulletin*.
- HEISS-ZIEGLER C. & LECHNER P. (1999).** Behaviour of stabilized organic matter under anaerobic landfill conditions. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceedings Sardinia 99, Seventh International landfill Symposium*. S.Margherita di Pula, Cagliari, Italy, I, 511-518.
- HELFRICH P., CHEFETZ B., HADAR Y., CHEN Y. & SCHNABL H. (1998).** A novel method for determining phytotoxicity in composts. *Compost Science & Utilization*, 6(3), 6-13.
- HESSE S. & FRIMMEL F.H. (1999).** Biochemical characterization of refractory organic substances. *Acta Hydroch. Hydrob.*, 27(2), 94-97.
- HEYER K.-U, HUPE K., KOOP A., RITZKOWSKI M. & STEGMANN R. (2003).** The Low Pressure Aeration of Landfills: Experience, Operation and Costs. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Landfill Symposium*, 2003, Cagliari, Italy, W3, 10p.
- HEYER K.-U., HUPE K., RITZKOWSKI M. & STEGMANN R. (2005).** Pollutant release and pollutant reduction – impact of the aeration of landfills. *Waste Management*, 25(4), 353-359.
- HIRAI M.F., KATAYAMA A. & KUBOTA H. (1986).** Effect of compost maturity on plant growth. *BioCycle*, 27, 58-61.
- HJELMAR O. & 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.
- HSU J.H. & LO S.L. (1999).** Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformations during composting of pig manure. *Environmental pollution*, 104, 189-196.
- HUANG G.F., WU Q.T., WONG J.W.C. & NAGAR B.B. (2006).** Transformation of organic matter during co-composting of pig manure with sawdust. *Bioresource Technology*, 97, 1834-1842.
- IANNOTTI D.A., GREBUS M.E., TOTH B.L., MADDEN L.V. & HOITINK A.J. (1994).** Oxygen respirometry to assess stability and maturity of composted municipal solid waste. *J. Environ. Qual.*, 23, 1177-1183.
- IGLESIAS-JIMENEZ E. & PEREZ-GARCIA V. (1989).** Evaluation of city refuse compost maturity: A review. *Biological Wastes*, 27, 115-142.
- IGLESIAS-JIMENEZ E., PEREZ GARCIA V., ESPINO M. & HERNADEZ J.M. (1993).** City refuse compost as a phosphorus source to overcome the P-fixation capacity of sesquioxide-rich soils. *Plant and Soil*, 148, 115-127.
- IHSS (2004).** Site web de l'International Humic Substances Society, www.ihss.gatech.edu
- IMAI A., FUKUSHIMA T., MATSUSHIGE K., KIM Y.-H. & CHOI K. (2002).** Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants. *Wat. Res.*, 36(4), 859-870.
- IRENE M. & LO C. (1996).** Characteristics and treatment of leachates from domestic landfills. *Environment International*, 22, 433-442.
- JOKELA J.P.Y., KETTUNEN R.H., MARTTINEN S.K. & RINTALA J.A. (1999).** Influence of waste moisture on methane production and leachate characteristics. In: T.H.

- Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). Proceedings Sardinia 1999, Seventh International Landfill Symposium, 1999, Cagliari, Italy, 1, 67-74.
- JOKELA J.P.Y., KETTUNEN R.H., SORMUNEN K.M. & RINTALA J.A. (2002).** Biological nitrogen removal from municipal landfill leachate: low-cost nitrification in biofilters and Laboratory Scale in situ denitrification. *Wat. Res.*, 36(16), 4079-4087.
- JUNIPER. (2005).** Mechanical biological treatment: a guide decision makers processes, policies and markets. Annexe A, Process Fundamentals.
- KAHLE H.-J., KRZYSZEK L. & LEDAKOWICZ S. (2005).** Ex situ bioremediation of old landfills by MBT. International Symposium MBT 2005, Hanover, Germany, 89-98.
- KALBITZ K. & GEYER S. (2002).** Different effects of peat degradation on dissolved organic carbon and nitrogen. *Org. Geochem.*, 33(3), 319-326.
- KANG K.H., SHIN H.S. & PARK H. (2002).** Characterization of humic substances present in landfill leachates with different ages and implications. *Wat. Res.*, 36(16), 4023-4032.
- KELLY R.J. (2002).** Solid waste biodegradation enhancements and the evaluation of analytical methods used to predict waste stability. Thesis in Environmental Science and Engineering, Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State university, 65 pages.
- KELLY R.J., SHEARER B.D., KIM J., DOUGLAS GOLDSMITH C., HATER G.R. & NOVAK J.T. (2006).** Relationships between analytical methods utilized as tools in the evaluation of landfill waste stability. *Waste Management*, 26(12), 1349-1356.
- KILDUFF J. & WEBER W.J. (1992).** Transport and separation of organic macromolecules in ultrafiltration processes. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1687-1698.
- KIRCHMANN H. & WIDEN P. (1994).** Separately collected organic household wastes. *Swedish J. agric. Res.*, 24, 3-12.
- KJELDSSEN P., BARLAZ M.A., ROOKE A.P., BAUN A., LEDIN A. & 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 & LUDEMANN H.-D. (1995).** N-15 and C-13 CPMAS and solution NMR studies of N-15 enriched plant material during 600 days of microbial degradation. *Org. Geochem.* 23(4), 329-341.
- KNOX K. & GRONOW J.R. (1995).** Pilot scale study of denitrification and contaminant flushing during prolonged leachate recirculation. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). Proceedings sardinia 1995, Fifth International Landfill Symposium, 419-434.
- KNOX K., DE ROME L., CAINE M. & BLAKEY N.C. (1999).** Observations from a review of the Brogborough and landfill 2000 test cell data. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). Proceedings Sardinia 1999, Seventh International Landfill Symposium, 1999, Cagliari, Italy, 1, 45-52.
- KNOX K. (2000).** Sustainable landfill in the UK: a review of current knowledge and outstanding R&D needs. The norlands Foundation and ESART, 31 pages + annexes.
- KÖGEL-KNABER I., LEEUW J.W., HATCHER P.G. & LEEUW J.W. (1992).** Nature and distribution of alkaly carbon in forest soil profiles: implication for the origin and humification of aliphatic biomacromolecules. *Sci. Total Environ.*, 117/118, 175-185.
- KÖGEL-KNABER I. (2000).** Analytical approaches for charactyerizing soil organic matter. *Organic geochemistry*, 31, 609-625.
- KOIVULA N. & 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. & STEGMANN R. (1999).** The effect of landfill design and operation practices on waste degradation behaviour : a review. *Waste Management and Research*, 17, 20-26.
- KOTZE J.P., THIEL P.G. & HATTINGH W.H.J. (1969).** Anaerobic digestion II- The

- characterization and control of anaerobic digestion. *Wat. Res.*, 3, 459-494.
- KÜCHLER I.L. & MIEKELEY N. (1994).** Ultrafiltration of humic compounds through low molecular mass cut-off level membranes. *Sci. Total Environ.*, 154, 23-28.
- KUEHLE-WEIDEMEIER M. (2005).** Mechanical-Biological treatment (MBP) of municipal solid waste as an efficient way to reduce organic input into landfills.
- KUGELMANN J. & CHIN K.K. (1971).** Toxicity, Synergism and Antagonism in anaerobic waste treatment processes. In: F.G Pohland (Eds), *Anaerobic biological treatment processes*, Washington, D.C.: American Chemical Society, 55-90.
- KURUPARAN P., TUBTIMTHAI O., VISVANATHAN C. & TRÄNKLER J. (2003).** Influence of tropical seasonal variations, operation modes and waste composition on leachate characteristics and landfill settlement. Workshop on "sustainable landfill management" Anna University, Chennai, India.
- KYLEFORS K. (2002).** Predictions of leaching from municipal solid waste (MSW) and measures to improve leachate management at landfills. Thèse de doctorat, Université de Luléa, Suède.
- KYLEFORS K., ANDREAS L. & LAGERKVIST A. (2003).** A comparison of Small-scale, Pilot-scale and Large-scale tests for predicting leaching behaviour of landfilled wastes. *Waste Management*, 23(1), 45-59.
- LABANOWSKI J., GAUTHIER C. & FEUILLADE-CATHALIFAUD G. (2003).** Fractionation of the organic matter from a stabilised MSW landfill leachate In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Landfill Symposium, 2003, Cagliari, Italy*, A6, 10p.
- LABANOWSKI J. (2004).** Matière organique naturelle et anthropique: vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation. Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- LABOUYRIE-ROUILLIER L. (1997).** Extraction et caractérisation des matières organiques naturelles dissoutes d'eaux de surface: étude comparative des techniques de filtration membranaire et d'adsorption sur résines macro poreuses 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 Limoges.
- LAGIER T., FRANÇOIS V., PARLANTI E., LAMOTTE M., FEUILLADE G. & 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.
- LANGMUIR L. (1918).** The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361.
- LASARIDI K. & STENTIFORD E.I. (1998).** *Wat. Res.*, 32, 3717-3723.
- LECKIE J.O., PACEY J.G. & HALVADAKIS C. (1979).** Landfill management with moisture control. *Journal of The Environmental Engineering Division, ASCE*, 105, 337-355.
- LECLERC G. & BONNEAU A. (1982).** La lixiviation: source, composition et atténuation. *Eau du Québec*, 15(1), 37-45.
- 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.
- 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.

- LEENHEER J.A., HSU J. & BARBER L.B. (2001).** Transport and fate of organic wastes in groundwater at the Stringfellow hazardous waste disposal site, southern California. *J. Contam. Hydrol.*, 51, 163-178.
- LEENHEER J.A. & CROUÉ J.P. (2003).** Characterizing aquatic dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 37(1), 18A-26A.
- LEGRET M. (1993).** Speciation and mobility of heavy metals in a simulated landfill. *International Conference Heavy Metals in the Environment, Toronto, 2*, 463-466.
- LEGUBE B., XIONG F., CROUE J.P. & DORE M. (1990).** Etude sur les acides fulviques extraits d'eaux superficielles françaises: extraction, caractérisation et réactivité avec le chlore. *Revue des Sciences de l'Eau*, 3, 399-424.
- LEGUEULT C., BUDKA A., PUGLIERIN L., PRESSE D., MOREAU S., MAZEAS L., BOUCHEZ T., VIGNERON V. & BARINA G. (2006).** Lessons from six years French research program on landfill bioreactors. *Proceedings ICLRS 2006, 4th Intercontinental Landfill Symposium, 2006, Gällivare, Suède*, 129-130.
- LEIKAM K. & STEGMANN R. (1999).** Influence of mechanical-Biological Pretreatment of Municipal Solid Waste on landfill behavior. *Waste Management and Research*, 17(8), 424-429.
- LEINWEBER P. & SCHULTEN H.R. (1992).** *Thermochim. Acta*, 200, 151-167.
- LI L., ZHAO Z, HUANG W., PENG P., SHENG G. & FU J. (2004).** Characterization of humic acids fractionated by ultrafiltration. *Organic Geochemistry*, 35, 1025-1037.
- LIANG C., DAS K.C. & McCLENDON R.W. (2003).** The influence of temperature and moisture contents regimes on the aerobic microbial activity of a solids composting blend. *Bioresource Technology*, 86, 131-137.
- LICHTFOUSE E., CHENU C., BAUDIN F., LEBLOND C., DA SILVA M., BEHAR F., DERENNE S., LARGEAU C., WEHRUNG P. & ALBRECHT P. (1998).** A novel pathway of soil organic matter formation by selective preservation of resistant straight-chain biopolymers: chemical and isotope evidence. *Org. Geochem.*, 28(4), 411-415.
- LOGAN B.E. & JIANG Q. (1990).** Molecular size distribution of dissolved organic matter. *J. Environ. Eng-ASCE*, 116(6), 1046-1062.
- MAC BEAN A., ROVERS F.A. & FARQUHAR G.J. (1995).** *Solid waste landfill Engineering and Design.* Edition Lavoisier.
- MAC 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.
- MAC CARTHY P. (2001).** The principles of humic substances. *Soil Sci.*, 166(11), 738-751.
- MAC CRÉANOR (1998).** Landfill leachate recirculation systems : mathematical modelling and validation. Thesis, university of Central Florida.
- MAGRINI K.A., EVANS R.J., HOOVER C.M., ELAM C.C. & DAVIS M.F. (2002).** Use of pyrolysis molecular beam mass spectroscopy (py-MBMS) to characterize forest soil carbon: method and preliminary results. *Environmental Pollution*, 116, S255-S268.
- MÄHL B. (2005).** Aeration as an instrument for process optimising of intensive rotting proceedings in MBT plants. *Proceedings International Symposium MBT 2005. Hanovre, Allemagne, 23-25 novembre 2005*, 281-293.
- MALCOLM R.L. (1991).** Factors to be considered in the isolation and characterization of aquatic humic substances. In: *Humic substances in the aquatic and terrestrial environment.* Boren H. & Allards B. (Eds), John Wiley and Sons, London, 369-391.
- MALCOLM R.L. & MAC CARTHY P. (1992).** Quantitative evaluation of XAD 8 and XAD 4 resins used in tandem for removing organic solutes from water. *Environ. Int.*, 18, 597-607.

- MARHABA T.F., PU Y. & BENGRAINE K. (2003).** Modified dissolved organic matter fractionation technique for natural water. *Journal of Hazardous Materials*, 101B, 43-53.
- MARTENSSON A.M., AULIN C., WAHLBERG O. & 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 F., DEL RIO J.C., GONZALEZ-VILA F.J. & VERDEJO T. (1995).** Pyrolysis derivatization of humic substances : II. Pyrolysis of soil humic acids in the presence of tetramethylammonium hydroxide. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 31, 75-83.
- MARTIN-MOUSSET B., CROUÉ J.P., LEFEBVRE E. & LEGUBE B. (1997).** Distribution and characterization of dissolved organic matter of surface waters. *Wat. Res.*, 31(3), 541-553.
- MARTIN M. (1998).** Theory of field flow fractionation. In: *Advances in chromatography*. Brown P.R. & Grushka E. (Eds). Marcel Dekker, New York, 39, 1-138.
- MATA-ALVAREZ J. (2003).** Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes. London: IWA, 323.
- MATEJKA G. (1995).** La gestion des déchets ménagers et la qualité des eaux. OIE, Paris.
- MEHTA R., BARLAZ M.A., YAZDANI R., AUGENSTEIN D., BRYARS M. & SINDERSON L. (2002).** Refuse decomposition in the presence and absence of leachate recirculation. *Journal of Environmental Engineering*, 128(3), 228-236.
- MEJBRI R., MATEJKA G., LAFRANCE P. & MAZET M. (1995).** Fractionnement et caractérisation de la matière organique des lixiviats de décharges d'ordures ménagères. *Rev. Sci. Eau*, 8, 217-236.
- 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.
- MELIS P. & CASTALDI P. (2004).** Thermal analysis for the evaluation of the organic matter evolution during solid waste aerobic composting process. *Thermochimica Acta*, 413, 209-214.
- MERAZ R.L. (1997).** Décharge contrôlée et production de biogaz : étude sur site et modélisation à l'échelle pilote. Thèse de doctorat, INP Toulouse.
- MERCIER F., MOULIN V., GUTTET M.J., BARRE N., GAUTIER-SOYER M., TROCELLIER P. & TOULHOAT P. (2002).** Applications of new surface analysis techniques (NMA and XPS) to humic substances. *Org. Geochem.*, 33(3), 247-255.
- MICALES J.A & SKOG K.E. (1997).** The decomposition of forest products in landfills. *International biodeterioration and biodegradation*, 39(2-3), 145-158.
- MILLER L.W & TOWNSEND T.G. (1995).** Leachate management in landfill bioreactor design and operation. In: *Seminar publication landfill bioreactor design and operation*, March 1995, Wilmington, report EPA/600/R-95/146, 153-168.
- MILLOT N., (1986).** Les lixiviats de décharges contrôlées. Caractérisation analytique et études des filières de traitement. Thèse de doctorat, INSA Lyon.
- MODECOM (1993).** Méthodes de caractérisation des ordures ménagères: 2^{ème} édition, ADEME éditions, Paris, 64 pages.
- MOREL J.L., GUCKERT A., NICOLARDOT B., BENISTANT D., CATROUX G. & GERMON J.C. (1986).** Etude de l'évolution des caractéristiques physico-chimiques et de la stabilité biologique des ordures ménagères au cours du compostage. *Agronomie*, 6, 693-701.
- MORRIS J.W.F., VASUKI N.C. & 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.

- MORRIS J.W.F., VASUKI N.C., BAKER J.A. & PENDLETON C.H. (2003).** Findings from long-term monitoring studies at MSW landfill facilities with leachate recirculation. *Waste Management*, 23, 653-666.
- MORVAN B. (2000).** Méthode de caractérisation des déchets ménagers: analyse sur produit sec. *Déchets - Sciences et Techniques*, 20, 9-11.
- MÜLLER W., NIESAR M. & TURK T. (2003).** Optimized mechanical treatment and material segregation through ballistic separation within mechanical biological treatment. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Landfill Symposium*, 2003, Cagliari, Italy, W3, 505-506.
- MÜNNICH K., MALHER C.F. & FRICKE K. (2006).** Pilot project of mechanical-biological treatment of waste in Brazil. *Waste Management*, 26, 150-157.
- MUNOZ M.L, ARAN C., DROUART E., MIANOWSKI V. & 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.
- MUSTIN M. (1987).** Le compost. Paris, France.954.
- 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. *Wat. Res.*, 36, 1572-1584.
- NEWCOMBE G., DRIKAS M., ASSEMI S. & BECKETT R. (1997).** Influence of characterised natural organic material on activated carbon adsorption : I. Characterisation of concentrated reservoir water. *Wat. Res.*, 31(5), 965-972.
- NEWMAN R.H. (1992).** Determination of the degree of cellulose crystallinity in wood cell wall. *Holzforshung*. 46, 205-210.
- NGUYEN P.H.L., KURUPARAN P. & VISVANATHAN C. (2006).** Anaerobic digestion of municipal solid waste as a treatment prior to landfill. *Bioresource Technology*, 98(2), 380-387.
- NOBLE J.J., MUNEZ-McNALLY T. & TANSEL B. (1988).** The effects of mass transfer on landfill stabilization rates. In T.H. Christensen, R. Cossu & R.Stegmann (Eds). *Proceeding of international conference on landfill gas and anaerobic digestion of solid waste*, Chester, England, 519-532.
- NORBU T., VISVANATHAN C. & BASNAYAKE BEN. (2005).** Pretreatment of municipal solid waste prior to landfilling. *Waste Management*, 25, 997-1003.
- NOVELLA P.H., EKAMA G.A. & BLIGHT G.E. (1997).** Effects of liquid replacement strategies on waste stabilisation at pilot scale. In: Christensen T.H., Cossu R. & Stegmann R. (Eds). *Proceedings Sardinia 1997, Sixth International Landfill Symposium*, 387-397.
- NOVELLA P.H. (2001).** Waste management in Metropolitan cape town. In: Christensen T.H., Cossu R. & Stegmann R. (Eds). *Proceedings Sardinia 2001, Eighth International Landfill Symposium.*, Cagliari, Italy, V, 147-155.
- OLIVIER F. (2003).** Tassement des déchets en CSD de classe II: du site au modèle. Thèse de doctorat, LIRIGM, Université de Grenoble I.
- ONAY T.T. & POHLAND F.G. (1998).** In situ nitrogen management in controlled bioreactor landfills. *Wat. Res.*, 32(5), 1383-1392.
- OTIENO F.O. (1989).** Leachate recirculation in Landfills as a management technique. In ; T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceedings Sardinia 1989, Second International Landfill Symposium*, 1989, Cagliari, Italy, p CXII-1-CXII-10.
- OZKAYA B., DEMIR A. & BILGILI M.S. (2004a).** Enhanced stabilization and methane potential of municipal solid wastes in a field-scale landfill with leachate recirculation. *International Journal of Environment and Pollution*, 21(3), 277-292.

- OWEN W.F., STUCKEY D.C., HEALY J.B., YOUNG L.Y. & MAC CARTHY P.L. (1979).** Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. *Wat. Res.*, 13(6), 485-492.
- PACEY J., AUGENSTEIN D., MORCK R., REINHART D. & YAZDANI R. (1999).** The bioreactive landfilling. *MSW management*, 52-60.
- PACEY J. (1997).** Insights to enhanced landfill gas generation. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceedings Sardinia 1997, Sixth International Landfill Symposium, 1997, Cagliari, Italy*, 1, 359-368.
- PAGE D.W., VAN LEEUWEN J.A., SPARK K.M. & MULCAHY D.E. (2002).** Pyrolysis characterization of plant, humus and soil extracts from Australian catchments. *Journal of Anal. and Applied Pyrolysis*, 65, 269-285.
- PALMISANO A.C. & BARLAZ M.A. (1996).** Microbiology of solid waste. Eds Lavoisier.
- PALMOWSKI L. & MULLER J. (1999).** Influence of the size reduction of organic waste on their anaerobic digestion. In: 2nd international symposium on anaerobic digestion of solid waste, Barcelone, 15-17.
- PARLANTI E., MORIN B. & VACHER L. (2002).** Combined 3D-spectrofluorometry, high performance liquid chromatography and capillary electrophoresis for the characterization of dissolved organic matter in natural waters. *Org. Geochem.*, 33(3), 221-236.
- PERCHERON G. (1997).** Dépollution carbonée et azotée d'un effluent industriel riche en sulfates. Thèse de doctorat, Université de Montpellier II.
- PERES C.S., SANCHEZ C.R., MATUMOTO C. & SCHMIDELL W. (1992).** Anaerobic biodegradability of the organic-components of municipal solid wastes. *Water Science and Technology*, 25(7), 285-293.
- PEURAVUORI J., LEHTONEN T. & PIHLAJA K. (2002).** Sorption of aquatic humic matter by DAX 8 and XAD 8 resins. Comparative study using pyrolysis gas chromatography. *Anal. Chim. Acta*, 471(2), 219-226.
- PICCOLO A., NARDI S. & CONCHERI G. (1996).** Macromolecular changes of soil humic substances induced by interactions with organic acids. *Eur. J. Soil Sci.*, 47, 319-328.
- PICCOLO A. (2002).** The supramolecular structure of humic substances. Novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. *Adv. Agron.*, 75, 57-134.
- PICHLER M & KOGEL-KNABER I. (2000).** Chemolytic analysis of organic matter during aerobic and anaerobic treatment of municipal solid waste. *J. Environ. Qual.*, 29, 1337-1344.
- 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. & AL-YOUSFI B. (1994).** Design and operation of landfills for optimum stabilization and biogas production. *Water Science and Technology*, 30(12), 117-124.
- POHLAND F.G. & KIM J.C. (1999).** Microbially mediated attenuation potential of landfill bioreactor systems. *Water Science and Technology*, 41(3), 247-254.
- POUECH P., GALTIER L., LABBE H., CARLES L. & GERBAUX O. (1999).** Leachate recirculation control in an extensive bioreactor landfill. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceedings Sardinia 1999, Seventh International Landfill Symposium, 1999, Cagliari, Italy*, I, 301-304.
- PRANTL R., TESAR M., HUBER-HUMER M. & LECHNER P. (2006).** Stabilisation criteria to define the completion of landfill aerobisation. *Proceedings ICLRS 2006, 4th Intercontinental Landfill Symposium, 2006, Gällivare, Suède*, 157-158.

- PRETZ TH. & ONASCH K.-J. (2003).** Mechanical processing of municipal solid waste with modern sorting technologies. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Landfill Symposium, 2003, Cagliari, Italy, W3, 505-506.
- PRICE G.A., BARLAZ M.A. & HATER G.R. (2003).** Nitrogen management in bioreactor landfills. *Waste Management*, 23(7), 675-688.
- PRUDENT P., DOMEIZEL M., MASSIANI C & 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.
- PURCELL B.E., SOLLARS C.J & BUTLER A.P. (1997).** Enhanced moisture movement in simulated landfill environments. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). Proceedings Sardinia 1997, Sixth International Landfill Symposium, 1997, Cagliari, Italy, 1, 409-418.
- QASIM S.R. & CHIANG W. (1994).** Sanitary landfill leachate: generation, control, and treatment. Lancaster: Technomic Publishing, 1994.
- RAGLE N., KISSEL J., ONGERTH J.E. & DEWALLE F.B. (1995).** Composition and variability of leachate from recent and aged areas within a municipal landfill. *Wat. Environ. Res.*, 67,238-243.
- RAMADE F. (1998).** Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau: biogéochimie et écologie des eaux continentales et littorales. Ediscience, 354-356.
- RANALLI G., BOTTURA G., TADDEI P., GARAVANI M., MARCHETTI R. & SORLINI C. (2001).** Composting of solid and sludge residue from agricultural and foods industries. Bioindicators of monitoring and compost maturity. *Journal of environmental science and health*, 36(4), 415-436.
- READ A.D., HUDGINS M., HARPER S., PHILLIPS P. & 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. (1980).** The fate of carbon compounds in the landfill disposal of organic matter. *Journal Chem. Techn. Biotechnol.*, 30, 161-175.
- REINHART D.R & TOWNSEND T.G. (1998).** Landfill bioreactor design and operation. Lewis Publishers, Boca Raton, NY, by CRC Press LLC, 189 pages.
- REINHART D.R. & AL-YOUSFI A.B. (1996).** The impact of leachate recirculation on municipal solid waste landfill operating characteristics. *Waste Management and Research*, 14, 337-346.
- REINHART D.R. & GROSH C.J. (1998).** Analysis of Florida MSW landfill leachate quality. Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management, Report, 97-3.
- REINHART D.R., MAC CREANOR P.T. & TOWNSEND T. (2002).** The bioreactor landfill: its status and future. *Waste Management and Research*, 20, 172-186.
- REINHART D.R., TOWNSEND T & MAC CREANOR P. (2003).** Instrumentation for in situ monitoring of municipal solid waste landfill processes. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Landfill Symposium, 2003, Cagliari, Italy, D4, 10.
- REVANS A., ROSS D., GREGORY B., MEADOWS M., HARRIES C. & GRONOW J. (1999).** Long term fate of heavy metals in landfill. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). Proceedings Sardinia 1999, Seventh International Landfill Symposium, 1999, Cagliari, Italy, I, 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.

- RINTALA J.A. & JARVINEN K.T. (1996).** Full-scale mesophilic anaerobic co-digestion of municipal solid waste and sewage sludge: methane production characteristics. *Waste Management and Research*, 14, 163-70.
- RITZKOWSKI M., HEYER K.-U. & STEGMANN R. (2003).** In situ aeration of old landfills: carbon balances, temperatures and settlements. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Landfill Symposium, 2003, Cagliari, Italy*, B13, 10p.
- ROBINSON H.D., BARBER C. & MARIS P.J. (1982).** Generation and treatment of leachate from domestic wastes in landfills. *Water Pollution Control*, 81, 465.
- ROBINSON H.D. & LUCAS J.L. (1985).** Leachate attenuation in the unsaturated zone beneath landfills: instrumentation and monitoring of a site in southern England. *Water Sciences Technology*, 17, 477-492.
- ROBINSON H.D. & GRONOW J.R. (1993).** A review of landfill leachate composition in the UK. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceedings Sardinia 1993, Fourth International Landfill Symposium, 1993, Cagliari, Italy*, 1, 821-832.
- ROBINSON H. (2005).** Environmental Impacts of landfilling MBT residues. *Proceedings International Symposium MBT 2005. Hanovre, Allemagne, 23-25 novembre 2005*, 401-412.
- ROBINSON H.D., KNOX K., BONE B.D. & PICKEN A. (2005).** Leachate quality from landfilled MBT waste. *Waste Management*, 26, 383-391.
- RODRIGUEZ C., HILLIGSMANN S., LARDINOIS M., DESTAIN J., RADU J.P., CHARLIER R. & THONART P. (2001).** Cellulose enzymatic availability in solid waste. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceedings Sardinia 2001, Eighth International Landfill Symposium, 2001, Cagliari, Italy*, 69-77.
- RODRIGUEZ J., CASTRILLON L., MARAÑONE., SASTRE H. & FERNANDEZ E. (2004).** Removal of non-biodegradable organic matter from landfill leachates by adsorption. *Wat. Res.*, 38, 3297-3303.
- ROLETTO R., BARBERIS R., CONSIGLIO M. & JODICE R. (1985).** Chemical parameters for evaluating compost maturity. *Biocycle*, 26, 46-47.
- 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.
- SADAKA S. & EL-TAWEEL A. (2003).** Effects of aeration and C:N Ratio on household waste composting in Egypt. *Compost Science & Utilization*, 11(1), 36-40.
- SANCHEZ-MONEDERO M.A., ROIG A., PAREDES C. & BERNAL M.P. (2001).** Nitrogen transformation during organic waste composting by the Rutgers system and its effects on pH, Ec and maturity of the composting mixtures. *Bioresource Technology*, 78, 301-308.
- SAN I. & ONAY T.T. (2001).** Impact of various leachate recirculation regimes on municipal solid waste degradation. *Journal of Hazardous Materials*, 87, 259-271.
- SANPHOTI N., TOWPRAYOON S., CHAIPRASERT P. & NOPHARATANA A. (2006).** The effects of leachate recirculation with supplemental water addition on methane production and waste decomposition in a simulated tropical landfill. *Journal of Environmental Management*, 81, 27-35.
- SCHALK P. (2005).** Extensive environmental technologies for treatment of Municipal Solid Waste and waste water. *Proceedings International Symposium MBT 2005. Hanovre, Allemagne, 23-25 novembre 2005*, 352-363.
- SCHIMPF M.E. & PETTEYS M.P. (1997).** Characterization of humic materials by flow field-flow fractionation. *Colloids and Surfaces*, 120, 87-100.
- SCHNITZER M. (1991).** Soils organic matter - The next 75 years. *Soil Sci.*, 151, 41-58.

- SCHNITZER M. & KHAN S.U. (1972).** In : Humic substances in the environment. Dekker M. (Ed), New York.
- SCRUDATO R.J & PAGANO J.J. (1999).** In-refuse storage and treatment of sanitary landfill leachate. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). Proceedings Sardinia 1999, Seventh International Landfill Symposium, 1999, Cagliari, Italy, II, 167-173.
- SENESI N., MIANO T. & BRUNETTI G. (1996).** Humic-like substances in organic amendments and effects on native soil humic substances. In: Humic substances in terrestrial ecosystem. Piccolo A. (Ed), Elsevier, Amsterdam, 532-533.
- SENESI N. & LOFFREDO E. (1999).** The Chemistry of Soil Organic Matter. In : Soil Physical Chemistry. Sparks D.L. (Ed.), CRC Press LLC, 239-370.
- SHAW P.J., JONES R.I. & DE HAAN H. (1994).** Separation of molecular size classes of aquatic humic substances using ultrafiltration and dialysis. Environ. Technol., 15, 765-774.
- SHEARER B. (2001).** Enhanced degradation in landfills. Master of Science in Environmental Engineering, Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University, 50 pages.
- SHELTON D.R. & TIEDJE J.M. (1984).** General method for determining anaerobic biodegradation potential. Applied and Environmental microbiology, 47(4), 850-857.
- SCHULTEN H.R. & LEINWEBER P. (1996).** Characterization of humic and soil particles by analytical pyrolysis and computer modeling. J. Anal. Appl. Pyrol., 38, 1-53.
- SIGG L. (1994).** Regulation of trace elements in lakes: the role of sedimentation. In: J. Buffle, and R.R. De Vitre (Eds). Chemical and Biological regulation of aquatic systems, Lewis.
- SJÖSTRÖM E. (1993).** In: Wood chemistry. Fundamentals and applications. Academic Press, New York, 291p.
- SMÅRS S., GUSTAFSSON L., BECK-FRIIS B. & JÖNSSON H. (2002).** Improvement of the composting time for household waste during an initial low pH phase by mesophilic temperature control. Bioresource Technology, 84, 237-241.
- SMIDT E. & MEISSL K. (2006).** The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management. Waste Management, In Press.
- SOMMERVILLE K. & PRESTON T. (2001).** Characterization of dissolved combined amino acids in marine waters. Rapid Commun. Mass Sp., 15, 1287-1290
- SOYEZ K. & PLICKERT S. (2002).** Mechanical biological Pretreatment of waste : State of the art and potentials of biotechnology. Acta Biotechnologica, 22(3-4), 271-284.
- SOYEZ K & PLICKERT S. (2003).** Material Flux management of waste by mechanical biological pretreatment. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Landfill Symposium, 2003, Cagliari, Italy, A03, 10p.
- SPOHN E. (1978).** Determination of compost maturity. Compost Science / Land Utilization, 26-27.
- SPONZA D.T. & AGDAD O.N. (2004).** Impact of leachate recirculation and recirculation volume on stabilization of municipal wastes in simulated anaerobic bioreactors. Process Biochemistry, 39, 2157-2165.
- SPONZA D.T. & AGDAD O.N. (2005).** Effect of shredding of wastes on the treatment of municipal solid wastes (MSWs) in simulated anaerobic recycled reactors. Enzyme and Microbial Technology, 36, 25-33.
- SPOSITO G. (1989).** In : The chemistry of soils. Oxford University Press, New York.
- STEGMANN R. (1997).** Description of a laboratory scale method to investigate anaerobic degradation processes taking place in solid waste. In: Christensen T.H., Cossu R. &

- Stegmann R. (Eds). Proceedings sardinia 97, Sixth International waste Management and Landfill Symposium, 37-43.
- STEGMANN R. & RITZKOWSKI M. (2006).** Current developments and results of the low pressure landfill in-situ aeration in Germany. Proceedings ICLRS 2006, 4th Intercontinental Landfill Symposium, 2006, Gällivare, Suède, 65-66.
- STEINER M. (2005).** Role and perspectives of mechanical-biological treatment/MBT in Europe. Proceedings International Symposium MBT 2005. Hanovre, Allemagne, 23-25 novembre 2005, 24-40.
- STESSEL R. & MURPHY R. (1992).** A lysimeter study of the aerobic landfill concept. Waste management and Research, 10, 485-503.
- STEVENSON F.J. (1982).** In: Humic chemistry: genesis, composition, reactions. John Wiley & Sons (Eds), New York.
- STEVENSON F.J. (1994).** In : Humus chemistry: Genesis, composition, reactions. 2nd Ed, John Wiley & Sons (Eds), New York.
- STINSON J.A. & HAM R.K. (1995).** Effect of lignin on the anaerobic decomposition of cellulose as determined through the use of a biochemical methane potential method. Environmental Science and Technology, 29, 2305-2310.
- STRATEGY UNIT (2002).** Waste Not, Want Not Annexe G: Treatment and Disposal of Residual Waste – MBT in context.
- STUMM W. & MORGAN J.J. (1995).** Aquatic chemistry; chemical Equilibria and rates in natural waters. 3rd edition. Eds. John Wiley & Sons.
- SUE-HUAI GAU (1996).** Landfill leachate characteristics and modelling of Municipal Solid Wastes combined with Incinerated Residuals. Proceedings of twelfth International conference on solid waste technology and management, Philadelphia, U.S.A, November 17-20.
- SULFITA J.M., GERBA C.P., HAM R.K., PALMISANO A.C., RATHJE W.L. & ROBINSON J.A. (1992).** The world's largest landfill. Environ. Sci. Technol., 26, 1486-1495.
- SUNDBERG C., SMARS S. & JONSSON H. (2004).** Low pH as an inhibiting factor in the transmission from mesophilic to thermophilic phase in composting. Bioresource Technology, 95, 45-150.
- SWANA (1997).** Leachate generation, collection and treatment at municipal solid waste disposal facilities. (Publication No. GR-D 0535), Solid Waste association of North America, Silver Spring, Maryland, 1997.
- TAUVEL M. (2006).** Le traitement bio-mécanique des déchets: avantages, inconvénients, coûts et jeux d'acteurs. Synthèse technique, ENGREF, 16 pages.
- TCHOBANOGLIOUS G., THEISEN H. & VIGIL S. (1993).** Integrated Solid Waste Management: Engineering Principles and management Issues. McGraw-Hill, Singapore.
- TEGELAAR E.W., DE LEEW J.W. & SAIZ-JEMENEZ C. (1989).** Possible origin of aliphatic moieties in humic substances. Sci. Total Environ., 81/82, 1-17
- THAUER R.K., JUNGERMANN K. & DECKER K. (1977).** Energy conservation in Chemotrophic Anaerobic Bacteria. Bacteriological reviews, 41(1), 100-180.
- 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., AIKEN G. & MALCOLM R.L. (1978).** The use of macroreticular nonionic resins to preconcentrate trace organic acids from water. In: Proceeding of 4th Joint Conference on Sensing of Environmental Pollutant, 166, 630-634.
- THURMAN E.M. & MALCOM R.L. (1981).** Preparative isolation of aquatic humic substances. Environmental Science Technology, 15, 463-466.

- THURMAN E.M. (1985).** In : Developments in biochemistry : Organic geochemistry of natural waters. Nijhoff M. & Junk W. (Eds). Dordrecht.
- TIQUIA S.M. & TAM N.F.Y. (1998).** Composting pig manure in Hong Kong. *Biocycle*, 39 (02), 78-79.
- TRÄNKLER J., RANAWEERA R. & VISVANATHAN C. (2002).** Mechanical-biological pre-treatment – a case study for Phitsanulok landfill in Thailand. *Asian Pacific Landfill Symposium*, Seoul, 258-265.
- TRÄNKLER J.O & VISVANATHAN C. (2003).** Mechanical-biological pretreatment in south-east Asia – results of a first practical approach. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Landfill Symposium*, 2003, Cagliari, Italy, D2, 334.
- TRÄNKLER J., VISVANATHAN C., KURUPARAN P. & TUBTIMTHAI O. (2005).** Influence of tropical seasonal variations on landfill leachate characteristics – Results from lysimeters studies. *Waste Management*, 25, 1013-1020.
- TREBOUET 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. & KONSTANTAKOPOULOS K. (2001).** Landfill behaviour with leachate recirculation. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceedings Sardinia 2001, Seventh International Landfill Symposium*, 2001, Cagliari, Italy, 115-121.
- VAN DEN BROEK B., LAMBROPOULOS N.A. & HAGGETT K. (1995).** Bioreactor landfill research in Australia. In: T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceedings Sardinia 1995, Fifth International Landfill Symposium*, Cagliari, Italy, 183-188.
- VAN DER SLOOT H.A., HJELMAR O., MEHU J. & BLACKKEY N. (1999).** Waste characterization by means of leaching tests to assess treatment, reuse and disposal options. In: Christensen T.H., Cossu R. & Stegmann R. (Eds). *Proceedings Sardinia 1999, Seventh International Landfill Symposium*, Cagliari, Italy, V, 3-10.
- VENGLOVSKY J., SASAKOVA N., VARGOVA M., PACAJOVA Z., PLACHA I., PETROVSKY M. & HARICHOVA D. (2005).** Evolution of temperature and chemical parameters during composting of pig slurry solid fraction amended with natural zeolite. *Bioresource Technology*, 96, 181-189.
- VIGNERON V., BOUCHEZ T., MAZEAS L., MOREAU S., AUDIC J.M., HEBE I. & BERNET M. (2004).** Nitrified leachate recirculation in landfill bioreactors. *Waste 2004*, Stratford-Upon-Avon.
- VIGNERON V. (2005).** Voies de réduction des oxydes d'azote lors de leur injection dans un massif de déchets ménagers et assimilés. Thèse de doctorat, Université de Paris XII.
- VIOLLEAU D. (1999).** Intérêt du fractionnement et de l'extraction des matières organiques naturelles d'eau de surface pour l'étude de leurs propriétés structurales et de leur pouvoir complexant vis-à-vis de cuivre. Thèse de doctorat, Université de Poitiers.
- VORKAMP K., HERRMANN R. & HVITVED-JACOBSEN T. (2001).** Characterization of organic matter from anaerobic digestion of organic waste by aerobic microbial activity. *Bioresource Technology*, 78, 257-265.
- VORSTER K. & MAGONGWA T. (2005).** Application of the Dome Aeration Method in South Africa. *International Symposium MBT 2005*, Hanover, Germany, 60-71.
- WAAS E., ADJADEME N., BIDEAUX A., DERIAZ G., DIOP O., GUENE O., LAURENT F., MEYER W., PFAMMATTER R., SCHERTENLEIB R. & TOURE C. (1996).** Valorisation des déchets ménagers organiques dans les quartiers populaires des villes africaines. Genève, Suisse, SKAT.142.

- WAGNER G. & 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.
- WALLACE B. (2002).** TOC determination in brine samples: Sample load performance evaluation. *Application note Tekmar-Dohrmann*, 22-24.
- WAKSMAN S.A. (1936).** In: *Humus. Origin, chemical composition and importance in nature*. Baltimore.
- 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.
- WANG Q., MATSUFUJI Y., DONG L., HUANG Q., HIRANO F & TANAKA A. (2005).** Research on leachate recirculation from different types of landfills. *Waste Management*.
- WARITH M.A., ZEKRY W. & GAWRI N. (1999).** Effect of leachate recirculation on municipal solid waste biodegradation. *Water Quality Research Journal of Canada*, 34(2), 267-280.
- WARITH. (2002).** Bioreactor landfills: experimental and field results. *Waste Management*, 22, 7-17.
- WATANABE A. & KUWATSUKA S. (1991).** Fractionation of soil fulvic acids using polyvinyl-pyrrolidone and their ionization difference spectra. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 37, 611-617.
- WEBER W.J. & HUANG Q. (2003).** Inclusion of persistent organic pollutants in humification processes: Direct chemical incorporation of phenanthrene via oxidative coupling. *Environ. Sciences Technol.*, 37(18), 4221-4227.
- WEIS M., ABBT-BARUN G. & FRIMMEL F.H. (1989).** Humic-like substances from landfill leachates - Characterization and comparison with terrestrial and aquatic humic substances. *Sci. Total Environ.*, 81/82, 343-352.
- WEISHAAR J.L., AIKEN G.R., BERGAMASCHI B.A., FARM M.S., FUJII R. & MOPPER K. (2003).** Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 4702-4708.
- WENS P., VERCAUTEREN T., DE WINDT W. & VERSTRAETE W. (2001).** Factors Inhibiting Anaerobic Degradation in a Landfill. In : T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). *Proceedings Sardinia 2001, Eighth International Waste Management and Landfill Symposium*, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy, CISA.
- WERSHAW R.L., LLAGUNO E.C., LEENHEER J.A., SPERLINE R.P. & SONG Y. (1996).** Mechanism of formation of humus coatings on mineral surfaces. 2. Attenuated total reflectance spectra of hydrophobic and hydrophilic fractions of organic acids from compost leachate on alumina. *Colloid Surface A*, 108, 199-211.
- WILLIAMS P.T. (1998).** *Waste treatment and disposal*. Department of fuel and energy, the university of Leeds, UK, England: John Wiley & sons Ltd, 417 p.
- WU L., MA L.Q. & MARTINEZ G.A. (2000).** Comparison of methods for evaluating stability and maturity of biosolids compost. *J. Environ. Qual.*, 29, 424-429.
- XU Y.D., YUE D.B., ZHU Y. & NIE Y.F. (2006).** Fractionation of dissolved organic matter in mature landfill leachate and its recycling by ultrafiltration and evaporation combined processes. *Chemosphere*, 64, 903-911.
- YOUCAÏ Z., LUOCHUN W., RENHUA H., DIMIN X. & GUOWEI G. (2002).** A comparison of refuse attenuation in laboratory and field scale lysimeters. *Waste Management*, 22, 29-35.
- YUEN S.T.S., STYLES J.R. & MCMAHON T.A. (1995).** An active landfill management by leachate recirculation – a review and an outline of a full-scale project. In : T.H.

- Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (Eds). Proceedings Sardinia 95, Fifth International Landfill Symposium, 1-17.
- YUEN S.T.S. (1999).** Bioreactor landfills promoted by leachate recirculation : a full-scale study. Thesis, university of Melbourne.
- ZBYTNIEWSKI R. & BUZSZEWSKI B. (2005).** Characterization of natural organic matter derived from sewage compost. Part 1: chemical and spectroscopic properties. *Bioresource Technology*, 96, 471-478.
- ZECH W., ZIEGLER F., KÖGEL-KNABNER I. & HAUMAIER L. (1992).** Humic substances distribution and transformation in forest soils. *Sci. Total Environ.*, 117/118, 155-174.
- ZHOU G.M. & FANG H.H.P. (1998).** Competition between methanogenesis and sulfidogenesis in anaerobic wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 38(8-9), 317-324.
- ZHU W.-X. & CARREIRO M.M. (2004).** Variations of soluble organic nitrogen and microbial nitrogen in deciduous forest soils along an urban-rural gradient. *Soil Biol. Biochem.*, 36, 279-288.

Textes réglementaires

- **Loi n°75-633 du 15 juillet 1975** relative à l'élimination des déchets et à la récupération des matériaux (JO du 16 juillet 1975) modifiée par la loi n°84-103 du 16 février 1984 (JO du 17 février 1984), la loi n°88-1261 du 30 décembre 1988 (JO du 4 janvier 1989), la loi n°90-1130 du 19 décembre 1990 (JO du 22 décembre 1990), la loi n°92-646 du 13 juillet 1992 (JO du 14 juillet 1992), la loi n°93-03 du 4 janvier 1993 (JO du 5 janvier 1993), la loi n°95-101 du 2 février 1995 (JO du 3 février 1995).
- **Loi n°76-663 du 19 juillet 1976**, relative aux installations classées pour la protection de l'Environnement (JO du 20 juillet 1976), modifiée notamment par la loi n°92-646 du 13 juillet 1992 (JO du 14 juillet 1992).
- **Loi n°92-646 du 13 juillet 1992**, relative à l'élimination des déchets ainsi qu'aux installations classées pour la protection de l'environnement (JO du 14 juillet 1992).
- **Arrêté du 9 septembre 1997**, relatif aux installations de stockage des déchets ménagers et assimilés (JO du 2 octobre 1997), modifié par l'arrêté du 31 décembre 2001 (JO du 2 mars 2002), modifié par l'arrêté du 3 avril 2002 (JO du 19 avril 2002).
- **Arrêté du 19 janvier 2006**, relatif aux installations de stockage des déchets ménagers et assimilés (JO du 16 mars 2006).
- **Directive 1999/31/CE du conseil du 26 avril 1999**, concernant la mise en décharge de déchets, (JO L182 du 16 juillet 1999).
- **Ordonnance AbfAbIV du 21 février 2001**, ordonnance on environmentally compatible storage of waste from human settlements and on biological waste treatment facilities.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Composition chimique des déchets ménagers et assimilés en 1993.

ANNEXE 2 : Les différentes phases de dégradation des déchets.

ANNEXE 3 : Valeurs limites imposées par le suivi post-exploitation en France.

ANNEXE 4 : Exemples d'essais réalisés en colonne pour évaluer l'impact du bioréacteur anaérobie.

ANNEXE 5 : Avantages et limites du bioréacteur anaérobie.

ANNEXE 6 : Les différentes stratégies de PTMB en fonction du devenir des déchets sortants.

ANNEXE 7 : Avantages et limites du prétraitement mécanique et biologique.

ANNEXE 8 : Valeurs de paramètres indicateurs de stabilité.

ANNEXE 9 : Techniques de caractérisation de la Matière Organique.

ANNEXE 10 : Schéma des casiers expérimentaux.

ANNEXE 11 : Photos de l'installation des casiers.

ANNEXE 12 : Formes linéarisées des isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich sur les résines DAX et XAD dans le cas des lixiviats PTB1 et PTB2.

ANNEXE 13 : Tableau récapitulatif des correspondances observées entre les fractionnements en colonne et en batch.

ANNEXE 14 : Prototype du kit d'analyse de la Matière Organique.

ANNEXE 1 : Composition chimique d'un DMA français en 1993*Tableau XXVII: Composition chimique moyenne d'un déchet ménager en France en 1993*

Paramètres analysés	Teneur moyenne
Taux d'humidité	35% MH
Matière Organique Totale	59,2% MS
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)

ANNEXE 2 : Les différentes phases de dégradation

➤ Phase de dégradation aérobie

La première phase de dégradation aérobie se produit lors de la phase de remplissage des alvéoles du CSD, remplissage qui s'effectue à ciel ouvert, les déchets de surface étant directement en contact avec l'air. La durée de la phase aérobie est fonction du mode de remplissage du casier (Aguilar-Juarez, 2000). Elle peut durer quelques semaines, au maximum un mois (Mac Bean *et al.*, 1995 ; Thonart *et al.*, 1997 ; Delineau & Budka, 2000). Ce sont les glucides contenus dans les déchets alimentaires qui sont principalement dégradés lors de cette première phase (Barlaz *et al.*, 2002). Cette phase est caractérisée par une montée en température pouvant atteindre 80°C. Cette élévation de température est imputée aux réactions exothermiques de biodégradation des déchets réalisées par les micro-organismes aérobies. Cette montée en température, favorisant la croissance ultérieure des populations microbiennes anaérobies, a une influence très positive sur le démarrage de la dégradation des déchets et sur l'établissement d'un régime méthanogène stable (Aguilar-Juarez *et al.*, 1999). Aguilar *et al.*, (1999) estiment que 5 à 15% de la matière organique biodégradable est consommée durant cette première phase. Yuen (1999) précise toutefois que la dégradation de cette matière organique facilement et rapidement biodégradable pourrait conduire à un relargage important d'AGV et par conséquent bloquer les phases ultérieures de biodégradation des déchets.

➤ Phases de dégradation anaérobie

La dégradation anaérobie conduit à la production de méthane et de dioxyde de carbone en mettant en jeu des processus de dégradation complexes. Différentes populations de micro-organismes travaillent en série (Farquhar & Rovers, 1973 ; Barlaz *et al.*, 1990). Trois grands types de populations microbiennes apparaissent successivement au cours des 5 étapes composant la dégradation anaérobie : l'hydrolyse, l'acidogénèse, l'acétogénèse, la méthanogénèse, la sulfato-réduction et la phase de maturation-stabilisation.

● Hydrolyse

Durant cette étape, les micro-organismes aérobies facultatifs et anaérobies produisent des enzymes extracellulaires qui hydrolysent les polymères tels que les lipides, les protéines et les polysaccharides, en oligomères et monomères hydrosolubles. Les polysaccharides sont alors transformés en sucres simples. L'hydrolyse des lipides simples libère du glycérol et de longues chaînes d'acides gras saturées et insaturées (Micales & Skog, 1997). Le glycérol est facilement assimilé et métabolisé par les micro-organismes, tandis que les longues chaînes d'acides gras sont transformées par une oxydation essentiellement en acétate et en propionate, si la pression en hydrogène est faible (Mata-Alvarez, 2003). Les protéines dégradées grâce à l'action de protéinases, sont ensuite assimilées sous forme d'oligopeptides ou sous la forme d'acides aminés qui peuvent être soit utilisés pour la biosynthèse de nouvelles protéines soit transformés en acides gras volatils, en dioxyde de carbone et ammoniacque ou urée par des mécanismes de transamination, désamination (Chynoweth & Pullammanappallil, 1996 ; Williams, 1998).

● Acidogénèse

L'acidogénèse se traduit par une augmentation de la charge organique et la libération

d'AGV tels que l'acide formique, l'acide acétique, l'acide lactique, l'acide propionique, les acides butyriques et les acides valériques. Cette production d'acides entraîne une diminution du pH provoquant ainsi la dissolution des matières inorganiques. Le biogaz produit au cours de cette phase est principalement du CO₂ (80%) et du H₂ (20%) (Williams, 1998).

● Acétogénèse

Cette étape se traduit par la transformation des AGV produits lors de l'acidogénèse en acétate, dioxyde de carbone et hydrogène moléculaire. Le pH augmente jusqu'à la neutralité favorisant le relargage des hydrogénocarbonates en solution. Le milieu est alors tamponné et permet le développement de bactéries méthanogènes. Leur croissance est notée par la production progressive de méthane et par la disparition de l'hydrogène. La dissolution des espèces minérales au cours de cette phase est limitée compte tenu des conditions du milieu qui devient de plus en plus réducteur.

Il faut noter que si les AGV ne sont pas rapidement dégradés au cours de cette étape ou au cours de l'étape précédente, il y a un risque d'accumulation qui peut se traduire par une diminution du pH (Barlaz, 1996 ; Stegmann, 1997) et donc une inhibition de la phase de méthanogénèse.

● Méthanogénèse

Cette phase se déroule en anaérobiose stricte avec un potentiel d'oxydo-réduction qui doit être inférieur à -300 mV par rapport à l'électrode normale à hydrogène. L'acide acétique et H₂/CO₂ sont les principaux substrats de la méthanogénèse. La concentration en AGV diminue rapidement entraînant une augmentation des valeurs du pH (Aragno, 1988). Les conditions optimales de pH pour les bactéries méthanogènes sont dans une gamme de valeurs comprises entre 6,4 et 7,2 selon Chugh *et al.*, (1998) et entre 6,8 et 7,5 selon Williams (1998). Cette remontée du pH peut entraîner la précipitation d'éléments inorganiques. La concentration en matière organique contenue dans les lixiviats diminue, ce qui se traduit par une diminution de la DBO₅ et de la DCO.

● Sulfato-réduction

Parallèlement à la méthanogénèse, des réactions de sulfato-réduction peuvent se produire sous l'action de bactéries sulfato-réductrices (Zhou & Fang, 1998), en présence de sulfates et dans un milieu très réducteur. Les bactéries sulfato-réductrices ont la capacité de transformer l'hydrogène, l'acide acétique et les AGV en dioxyde de carbone et en hydrogène sulfureux (H₂S). Elles rentrent ainsi en compétition avec les bactéries méthanogènes pour la transformation de l'hydrogène et de l'acide acétique (Percheron, 1997).

● Maturation-stabilisation

Cette dernière étape dite de maturation et de stabilisation correspond à la diminution de la production de biogaz et à la métabolisation de la matière organique faiblement dégradables en molécules complexes de types humiques (Delineau & Budka, 2000 ; Labanowski, 2004). Cette transformation de la MO issus de déchets enfouis est souvent comparée à l'évolution des constituants organiques contenus dans les sols naturels (Pichler & Kögel-Knaber, 2000) et dans le compost (Francou, 2003) où l'on parle alors d'humification. Les phénomènes survenant au cours de cette phase sont en général peu définis car beaucoup trop long à mettre en évidence. Aucun paramètre ne semble, à lui seul, permettre de vérifier la stabilité d'un système (François, 2004).

ANNEXE 3 : Valeurs limites imposées par le suivi post-exploitation en France

Tableau XXVIII: Valeurs limites des paramètres des rejets liquides acceptables dans le milieu naturel (arrêté du 9 septembre 1997, modifié par l'arrêté du 31 décembre 2001)

Matières en Suspension Totale	< 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 1g/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 100g/j
Composés organiques halogénés	< 1 mg/L si le rejet dépasse 30g/j

ANNEXE 4 : exemples d'essais réalisés en colonne pour évaluer l'impact du bioréacteur anaérobie

Tableau XXIX : Exemples d'essais réalisés en colonne pour évaluer l'impact du bioréacteur anaérobie

Auteurs	But de l'étude	Conditions opératoires	Résultats	Remarques sur l'étude
Otieno, 1989	Etude de l'impact de la recirculation du lixiviat	<ul style="list-style-type: none"> - 4 lysimètres (recirculation de lixiviat ou saturation des déchets) - environ 30 kg de déchets humides - déchets ménagers frais broyés ou non - humidité : 60% 	<ul style="list-style-type: none"> - réduction de la charge organique facilement dégradable - stabilité du lixiviat résultant de déchets âgés - réduction plus importante de la charge organique pour les déchets broyés, effet positif du broyage 	<ul style="list-style-type: none"> - absence de suivi de biogaz - pas de comparaison avec les essais menés à saturation - pas de témoin sans recirculation
Purcell <i>et al.</i> , 1997	Etude de l'impact de l'apport en humidité de la recirculation	<ul style="list-style-type: none"> - 6 colonnes de 22 litres avec 3 régimes de recirculation : <ul style="list-style-type: none"> - pluviométrie annuelle - pluviométrie annuelle*3 - pluviométrie annuelle*5 - déchets broyés à 50mm 	<ul style="list-style-type: none"> - solubilisation plus importante du carbone dans les essais avec des régimes de recirculation plus élevés - effet de dilution du aux grands volumes recirculés 	<ul style="list-style-type: none"> - production importante d'acides organiques par les déchets frais - inhibition de la méthanogénèse
Jokela <i>et al.</i> , 1999	Etude de l'influence de l'humidité sur la production de méthane et sur les caractéristiques du lixiviat	<ul style="list-style-type: none"> - 6 colonnes de 8.84 litres <ul style="list-style-type: none"> - saturation de deux colonnes avec de l'eau puis écoulement - recirculation de 220 mL/sem sur 4 colonnes - déchets âgés de 9 ans (<50 mm) et déchets frais (< 50 mm) - ajustement pH à 7 – 8 - température ambiante 	<ul style="list-style-type: none"> - charge organique plus faible pour des déchets âgés - pas de production de biogaz pour des déchets frais sans recirculation - faible production de biogaz pour les déchets frais avec recirculation - forte production de biogaz pour les déchets âgés, avec ou sans recirculation. 	<ul style="list-style-type: none"> - longue phase de latence avant le début de production de méthane - accumulation des AGV due à la saturation des déchets en eau donc blocage de la méthanogénèse
Bouchez <i>et al.</i> , 2001	Etude de l'injection d'un concentré de lixiviat sur des déchets	<ul style="list-style-type: none"> - 2 colonnes <ul style="list-style-type: none"> - saturation des déchets avec un mélange eau-lixiviat - recirculation d'un concentré de lixiviats (80mL/jour) - déchets ménagers reconstitués + 5% de boues - température : 30-35°C 	<ul style="list-style-type: none"> - identification de différentes phases de dégradation - inhibition de la méthanogénèse suite à l'ajout du concentré de lixiviats. 	<ul style="list-style-type: none"> - forte acidité du concentré de lixiviats donc inhibition de la production de méthane - teneur en HS⁻ élevée donc compétition entre la sulfato-réduction et la méthanogénèse.

Auteurs	But de l'étude	Conditions opératoires	Résultats	Remarques sur l'étude
San & Onay, 2001	Etude de l'impact du taux de recirculation sur la dégradation des déchets.	<ul style="list-style-type: none"> - 2 colonnes en PVC : <li style="padding-left: 20px;">-1 témoin <li style="padding-left: 20px;">-1 avec recirculation - Ø 35 cm et hauteur de 1 m - température : 34°C - 13 kg de déchets broyés et compactés - 90% de fermentescibles - variation des débits de recirculation et de la fréquence de recirculation 	<ul style="list-style-type: none"> - accélération de la stabilisation - une recirculation de 2L/j, 4 fois/semaine associée à un contrôle du pH permet d'atteindre un haut degré de stabilisation. - l'ajout de nutriments favorise la croissance de la population microbienne - nécessité de tamponner le lixiviat avant de le recirculer 	<ul style="list-style-type: none"> - part importante de matières fermentescibles
Warith, 2002	Etude de l'impact de la recirculation du lixiviat	<ul style="list-style-type: none"> - 3 colonnes <li style="padding-left: 20px;">- 1 avec recirculation de lixiviat <li style="padding-left: 20px;">- 1 avec recirculation de lixiviat +tampon+nutriments <li style="padding-left: 20px;">- 1 avec recirculation de lixiviat +boues (5%) - 60% de matière organique - taille des déchets ≈ 15-25 cm - humidité initiale des déchets : 12%, ajustée à 45% - recirculation des déchets (12l pour 80l de déchets) 3 fois/sem pendant 6 mois puis recirculation continue pour saturer les déchets 	<ul style="list-style-type: none"> - accélération de la stabilisation pour le réacteur « recirculation lixiviat + tampon + nutriments » - pouvoir tampon des boues + apport de micro-organismes - rapide réduction de la DCO et de la DBO₅ - pH plus élevé pour des déchets broyés : effet positif du broyage 	<ul style="list-style-type: none"> - absence de cellule témoin sans recirculation - absence du suivi de la production de biogaz - humidité initiale faible
Sponza & Agdad., 2004	Etude de l'impact de la recirculation et des volumes recirculés sur la stabilisation des déchets	<ul style="list-style-type: none"> - 3 colonnes <li style="padding-left: 20px;">- 1 témoin sans recirculation <li style="padding-left: 20px;">- 2 colonnes avec recirculation avec des taux de recirculation différents, 13% et 30%) - Ø 10 cm et hauteur de 30 cm - entre 75 et 95% de déchets organiques - température : 35°C 	<ul style="list-style-type: none"> - concentrations importantes en COD et AGV - débit de recirculation à 9l/j permet d'accélérer la stabilisation des déchets - taux de recirculation trop important peut épuiser le pouvoir tampon et créer des conditions trop acides qui bloquent la méthanogénèse 	<ul style="list-style-type: none"> - petites colonnes - forte proportion de matières fermentescibles

Auteurs	But de l'étude	Conditions opératoires	Résultats	Remarques sur l'étude
François, 2004	Etude de l'impact de la recirculation	<ul style="list-style-type: none"> - 6 colonnes en PVC <ul style="list-style-type: none"> - 1 colonne témoin/ 1 colonne avec recirculation + injection d'eau (41 kg de déchets frais reconstitués avec 62% de putrescibles). - 1 colonne témoin/1 colonne avec recirculation (28 kg de déchets frais reconstitués selon MODECOM 1993) - 1 colonne témoin/1 colonne avec recirculation (28 kg de déchets de 8 ans reconstitués selon MODECOM 1993) - Ø 38 cm et hauteur de 1,5 m - taille des déchets ≈ 3-5 cm - température : 35 à 38°C - ajout de 5 % de boues de STEP - débit recirculation lixiviât = 542 mL/j 	<ul style="list-style-type: none"> - DCO, AGV, pH, TAC, azote organique, Ca²⁺, SO₄²⁻ indicateurs des premières phases de dégradation mais moins pertinents à partir de la méthanogénèse. - accélération des processus de dégradation mais uniquement sur les premières étapes de dégradation - plus le débit de recirculation est important, plus l'accélération est grande - augmentation de 1,7 à 2 fois la production de biogaz sur tous les déchets - augmentation de la quantité de polluants relargués et davantage sur les déchets frais. - peu de différence entre les déchets ADEME et les déchets avec 62% de putrescibles 	<ul style="list-style-type: none"> - relargage de 60 à 70% de la matière oxydable des déchets de la colonne témoin (avec 62% putrescibles) lors de la phase de saturation/désaturation. - colonne de taille assez importante.
Sponza & Agdad., 2005	Etude de l'impact de l'ajout de boues dans un bioréacteur anaérobie	<ul style="list-style-type: none"> - 3 colonnes recirculées <ul style="list-style-type: none"> - 1 témoin - 2 colonnes contenant des boues à des ratios différents - Ø 10 cm et hauteur de 30 cm - température : 35 à 40°C - environ 1,2 kg de déchets 	<ul style="list-style-type: none"> - ajustement du pH et diminution de la DCO et des AGV. - pas d'effet inhibiteur de la faible concentration en métaux contenue dans les boues - pas d'influence de la quantité de boues sur la réduction de la DCO et de la DBO₅ mais influence des métaux, AOX et sulfates sur la production de méthane 	<ul style="list-style-type: none"> - petites colonnes
Wang <i>et al.</i> , 2005	Etude de la recirculation du lixiviât	<ul style="list-style-type: none"> - 8 colonnes en verre: <ul style="list-style-type: none"> - des petites recirculées ou non et avec ou sans aération (Ø 20 cm et hauteur 1 m) avec contrôle de l'humidité et de la t°C - des plus grandes recirculées ou 	<ul style="list-style-type: none"> - l'aération accélère la dégradation de la matière organique - effet bénéfique de la recirculation - réduction significative de la DCO à de faible taux de recirculation - réduction de l'azote ammoniacal plus 	<ul style="list-style-type: none"> - difficile de déterminer l'influence de la taille des colonnes car conditions opératoires différentes - les déchets utilisés pour les deux types de colonnes

		non et avec ou sans aération (Ø 60 cm et hauteur 3 m) à t° ambiante. - taille des déchets ≈ 1cm	significative dans un bioréacteur semi – aérobie -	ont des compositions différentes
Sponza & Agdad., 2005	Evaluer l'impact du broyage et du compactage des déchets dans un bioréacteur anaérobie	- 3 colonnes avec recirculation: - 1 témoin - 1 avec des déchets compactés - 1 avec des déchets broyés. - Ø 10 cm et hauteur de 30 cm - environ 1 kg de déchets - environ 90% de matières fermentescibles - température : 35 à 40°C - humidité : 85%	- effet positif du broyage - diminution du ratio DBO ₅ /DCO - fraction organique biodégradable plus facilement utilisée dans le réacteur contenant les déchets broyés. - activité méthanogène plus intense dans le réacteur contenant les déchets broyés	- petites colonnes - forte proportion de matières fermentescibles - forte humidité
Gachet, 2005	Etude de l'évolution bio-physico-chimique des déchets enfouis sous l'effet de la recirculation	- colonnes avec et sans recirculation - Ø 6,5 cm et hauteur de 30 cm - environ 500 g de déchets humides - fines grises* + un mélange de fines grises, fines bleues** et refus de tri - densité initiale = 0,8 - essais en faisant varier le volume de lixiviat recirculé, l'humidité initiale et la température.	- production de biogaz varie en fonction de l'humidité initiale : - humidité initiale optimale = 55% - augmentation de la vitesse de production de biogaz mais pas de la production globale - recirculation susceptible d'accélérer la mobilisation la matière soluble facilement biodégradable - température optimale : 35°C	- petites colonnes
Sanphoti <i>et al.</i> , 2006	Effet de la recirculation avec ajout supplémentaire d'eau, sur la production de méthane et sur la dégradation des déchets en milieu tropical	- 3 colonnes en PVC : - 1 témoin sans recirculation - 1 avec recirculation delixiviat - 1 avec recirculation de lixiviat et d'eau - Ø 30 cm et hauteur de 1,25m - 12 kg de déchets humides - environ 80% de matières fermentescibles - humidité : 70%	-l'addition d'eau permet la dilution des substances inhibitrices de la méthanogénèse - effet bénéfique de la solution tampon NaHCO ₃ -accélération de la vitesse de stabilisation	- taille des colonnes assez importante - forte proportion de matières fermentescibles - forte humidité

* : refus de criblage à 35 mm des déchets souillés des ménages collectés dans un bac gris.

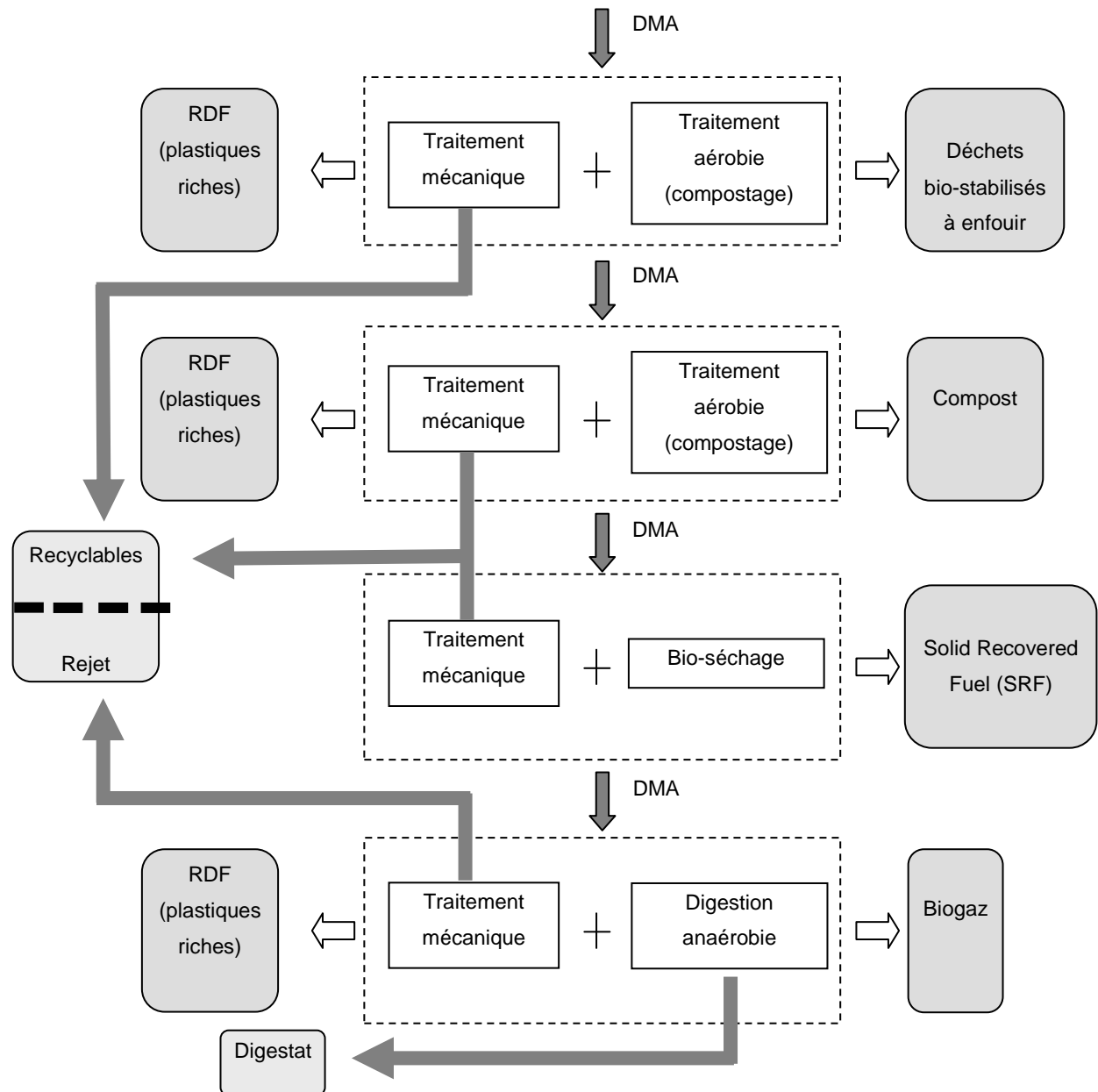
** : refus de criblage à 35 mm des déchets collectés lors de la collecte sélective dans les bacs bleus.

ANNEXE 5 : Avantages et limites du bioréacteur anaérobie

Tableau XXX: Avantages et limites de la recirculation du lixiviat sur un massif de déchets

	Effet de la recirculation	Références
Avantages	-accélération de la dégradation et/ou stabilisation des déchets	Sulfita <i>et al.</i> , (1992) ; Pacey <i>et al.</i> , (1999) ; Reinhart & Al-Yousfi (1996)
	-diminution de la charge organique du lixiviat	Chian <i>et al.</i> , (1976) ; Sulfita <i>et al.</i> , (1992) ; Reinhart & Al-Yousfi (1996) Pohland & Al-Yousfi., (1994) ; Ozkaya <i>et al.</i> , (2004a)
	-diminution de la DCO	
	-augmentation de la production de biogaz	El-Fadel, (1999) ; Sponza & Agdag, (2004)
	-augmentation de la vitesse de production du biogaz	Attal <i>et al.</i> , (1992) ; Jokela <i>et al.</i> , (1999) ; Barina <i>et al.</i> , (2001) ; Chan <i>et al.</i> , (2002) ; Mehta <i>et al.</i> , (2002) ; Demir <i>et al.</i> , (2004a)
	-augmentation de la vitesse de tassement des déchets	El-Fadel, (1999) ; Chan <i>et al.</i> , (2002) ; Mehta <i>et al.</i> , (2002) ; Warith., (2002) ; Ozkaya <i>et al.</i> , (2004)
	-réduction des impacts environnementaux	Warith, (2002)
	-peut produire 1,5 fois plus d'énergie que CSD classique	Aoustin <i>et al.</i> , (2006)
	-a la plus grande capacité à limiter l'émission de gaz à effet de serre	Aoustin <i>et al.</i> , (2006)
Limites	-problèmes de chemins préférentiels	Morris <i>et al.</i> , (2003)
	-procédé à adapter selon le climat	San <i>et al.</i> , (2001)
	-conception et conditions de fonctionnement difficiles à déterminer	
	-accumulation de composés non biodégradables	Burton & Watson-Craik., (1997)
	-la perméabilité des déchets est fortement réduite au-delà de 25-30 mètres ce qui peut constituer un frein majeur à la mise en œuvre de la recirculation	Budka, (2000)
	-instabilité du massif	Budka, (2000)

ANNEXE 6 : Les différentes stratégies de PTMB en fonction du devenir des déchets sortants



(Source : Juniper, 2005)

ANNEXE 7: Avantages et limites du prétraitement mécanique et biologique

Tableau XXXI: Avantages et limites du prétraitement mécanique et biologique

	Effet du prétraitement mécanique et biologique	Références
Avantages	-réduction du volume et de la masse de déchets à enfouir	Damiecki (2002) ; Adani <i>et al.</i> , (2004) ; Norbu <i>et al.</i> , (2005)
	-réduction du temps nécessaire pour atteindre la stabilisation	Robinson <i>et al.</i> , (2005)
	-réduction de la période de post-exploitation	Norbu <i>et al.</i> , (2005)
	-réduction des coûts	
	-réduction des émissions de biogaz et de lixiviats pendant la phase de stockage	Adani <i>et al.</i> , (2004) ; Bockreis & Steinberg., (2005) ; Robinson <i>et al.</i> , (2005) ; Münnich <i>et al.</i> , (2006)
	-réduction de la pollution carbonée et azotée	Tränkler <i>et al.</i> , (2002) ; Norbu <i>et al.</i> , (2005) ; Münnich <i>et al.</i> , (2006)
	-réduction de la charge organique	Robinson <i>et al.</i> , (2005) ; Bone <i>et al.</i> , (2003) ; Tränkler <i>et al.</i> , (2003)
	-réduction de la pollution métallique	Münnich <i>et al.</i> , (2006).
	-favorise la stabilité du déchet	Aran (2001)
	-stabilisation mécanique plus rapide	
-méthode simple, flexible et peu coûteuse	Bezama <i>et al.</i> , (2006) ; Fricke <i>et al.</i> , (2005) ; Steiner, (2005) ; Dilewski & Stretz, (2003) ; Dias Pereira, (2005)	
-adaptable dans des pays en développement		
-récupération des déchets recyclables et des solides combustibles ; meilleure séparation des plastiques et autres déchets réfractaires	Bezama <i>et al.</i> , (2006) Norbu <i>et al.</i> , (2005)	
-pas de déchets spéciaux enfouis	Friends of the Earth, (2004)	
-possibilité de produire du compost en parallèle	Dias Pereira, (2005)	
Limites	-production de poussière, bio-aérosols et odeurs pendant prétraitement mécanique	Juniper, (2005)
	-peut générer une grande quantité de gaz à effet de serre durant le prétraitement.	Aoustin <i>et al.</i> , (2006)
	-procédé à adapter selon les conditions locales (nature du biofiltre selon les conditions climatiques, hauteur de l'andain, etc...)	Dias Pereira, (2005)
	-utilisation des RDF dans les cimenteries : va à l'encontre du principe de proximité.	Pretz & Onasch, (2003) Friends of the Earth, (2004)
	-problèmes de compactage quand humidité trop forte	Collins, (2001)
	-forte demande en énergie en comparaison avec un CSD classique avec récupération d'énergie	Aoustin <i>et al.</i> , (2006)

ANNEXE 8 : Valeurs de paramètres indicateurs de stabilité

Tableau XXXII: Paramètres indicateurs de stabilité des déchets

Paramètres analysés	Valeurs	Référence
Liés au déchet solide		
% fines	44 - 45%	François <i>et al.</i> , (2006)
% composés dégradés	75 – 76%	François <i>et al.</i> , (2006)
Solides volatils	18 – 19%	François <i>et al.</i> , (2006)
Carbone organique	5 – 6% ≤ 18%	François <i>et al.</i> , (2006) AbfAblV – Anon., (2001a)
Matière organique	10 – 20%	Kelly, (2002)
C/N	10 12 < 15 - 20	Gagnon <i>et al.</i> , (1997) Iannotti <i>et al.</i> , (1994) Iglesias-Jimenez & Perez-Garcia, (1989)
%cellulose / %lignine	0,2	Kelly, (2002) ; Stinson & Ham, (1995)
Lignine / (Cellulose+Hémicellulose)	1,18	Francou, (2003)
COT _{AH} /COT _{AF}	> 3 > 1	Chen & In Bar, (1993) Roletto <i>et al.</i> , (1985)
V méthane	0,9 – 1 m ³ /t déchet sec	François <i>et al.</i> , (2006)
AT ₄	< 20 mg O ₂ /g MS ≤ 5 mg O ₂ /g MS	Bidlingmaier & Scheelhaase, (1999) AbfAblV – Anon., (2001a)
AT ₇	< 15 mg O ₂ /g MS	Binner & Zach, 1998
GB ₂₁	≤ 20 N l/kg MS	AbfAblV – Anon., (2001-a)
DRI	≤ 1000 ± 200 mg O ₂ /kgSV/h	European Community, (2001)
Analyse IR	Absence des bandes à 1550, 1320, et 1250 cm ⁻¹ 2925 cm ⁻¹ /1630 cm ⁻¹ < 0,35	Stegmann <i>et al.</i> , (2006)
Liés au lixiviat		
DCO	141 – 155 mg O ₂ /L < 1500 mg O ₂ /kg MS < 500 mg O ₂ /L < 1000 mg O ₂ /L	François <i>et al.</i> , (2006) Stegmann & Ritzkowski, (2006) Reinhart & Tonwsend, (1998)
COT	≤ 250 mg/L	AbfAblV – Anon., (2001a)
COD	45 – 49 mg C/L	François <i>et al.</i> , (2006)
DBO ₅	< 300 mg O ₂ /kg MS	Stegmann <i>et al.</i> , (2006)
DBO ₅ /DCO	< 0,1	Millot, 1986
NH ₄ -N	< 400 mg /kg MS < 200 mg/L	Stegmann & Ritzkowski, (2006)
NO ₃ ⁻ /NH ₄ ⁺	1,4 – 7,8 > 1	Forster <i>et al.</i> , (1993) Sanchez-Monedero <i>et al.</i> , (2001)

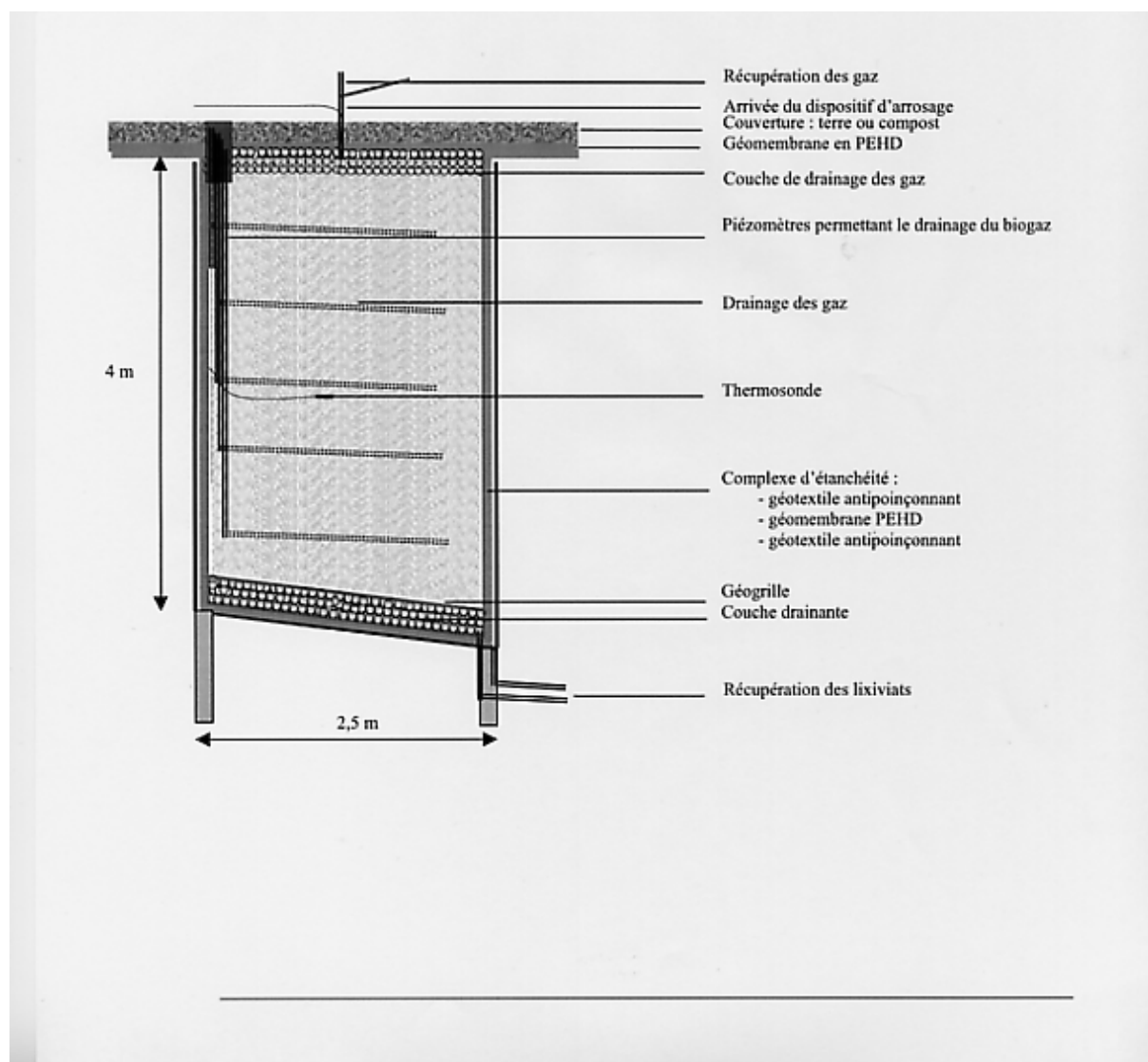
ANNEXE 9 : Techniques de caractérisation de la Matière Organique

La caractérisation avancée de la MO consiste en la détermination d'informations sur la structure, les fonctions, la taille des éléments qui la composent. Pour ce faire, de nombreuses techniques de caractérisation sont disponibles.

Tableau XXXIII : Techniques de caractérisation de la Matière Organique

Méthodes	Informations apportées	Avantages et inconvénients	Références
techniques spectrophotométriques	Eléments de structure		
-UV-visible -Fluorescence (spectrophotométrie d'émission, d'excitation et matrices d'Emission-Excitation Synchrones)	Mesure les chromophores aromatiques Mise en évidence des fluorophores de type humique et ptotéinique	-peu d'informations sur la structure de la molécule -nécessite de faibles volumes d'échantillon à faible concentration	Lagier, (2000) ; Leenheer & Croué, (2003) Parlanti <i>et al.</i> , (2002) ; Coble, (1996) ; Chen <i>et al.</i> , (2003) ; Kang <i>et al.</i> , (2002)
Techniques de séparation par taille	Détermination des PMA et profils de distribution des masses moléculaires	-très dépendantes de l'état d'agrégation de la MO et de ses interactions avec le milieu utilisé pour la séparation	Leenheer & Croué, (2003).
Dialyse, Ultrafiltration Chromatographie d'exclusion Stérique (SEC), Fractionnement par couplage flux-force (FFF), Dispersion des rayons X aux petits angles (SAXS)		-ne différencie pas les composés organiques des composés minéraux, -interactions entre la membrane et les composés dissous -influence du pH, force ionique et pression	Lagier, (2000) ; Clark & Jucker, (1993) ; Le Coupanec, (1999). Hesse & Frimmel, (1999) ; Martin, (1998) ; Gimbert <i>et al.</i> , (2003) ; Schimpf & Petteys (1997) ; Thurman, (1985)

Spectroscopie infra-Rouge	Identification de structures moléculaires et de groupements fonctionnels	-interprétation difficile des spectres -non destructive et rapide -ne permet pas de préciser la structure du composé	Castaldi <i>et al.</i> , (2005) ; Melis & Castaldi, (2004) ; Ranalli <i>et al.</i> , (2001) ; Hsu & Lo, (1999) ; Smidt & Meissl, (2006) Lagier, (2000)
Spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS)	Détermination de la nature des liaisons chimiques		Mercier <i>et al.</i> , (2002)
Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	Donne la distribution des groupes fonctionnels carbonés	-analyse sur solide et liquide -pas d'étape d'extraction pour analyse sur solide -permet l'étude de l'ensemble des molécules azotées avec possibilité de les différencier	Knicker & Lüderman, (1995) Kögel-Knaber, (2000) Bäumler <i>et al.</i> , (2001)
Chromatographie phase liquide et gazeuse		-étapes préalables d'hydrolyse et/ou d'ajout d'un dérivant à l'échantillon -optimisé pour détecter une seule famille de composés	
Pyrolyse	Identification structurale	-interprétation difficile des pyrogrammes	Schulten & Leinweber, (1996) ; Magrini <i>et al.</i> , (2002) ; Labanowski, (2004)
Thermopyrolyse		-formation de composés parasites	Martin <i>et al.</i> , (1995) ; Page <i>et al.</i> , (2002)

ANNEXE 10 : Shéma des casiers expérimentaux

ANNEXE 11 : Photos de l'installation des casiers.



Photo 1 : Vue des différents casiers après leur mise en place



Photo 2 : Dispositif de captage du biogaz et de simulation des pluies (casiers vue d'en haut)

ANNEXE 12 : Formes linéarisées des isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich sur les résines DAX et XAD dans le cas des lixiviats PTB1 et PTB2.

➤ **Lixiviat PTB2**

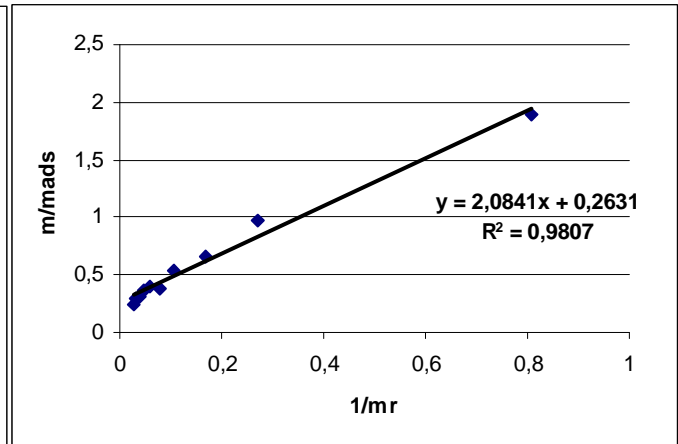
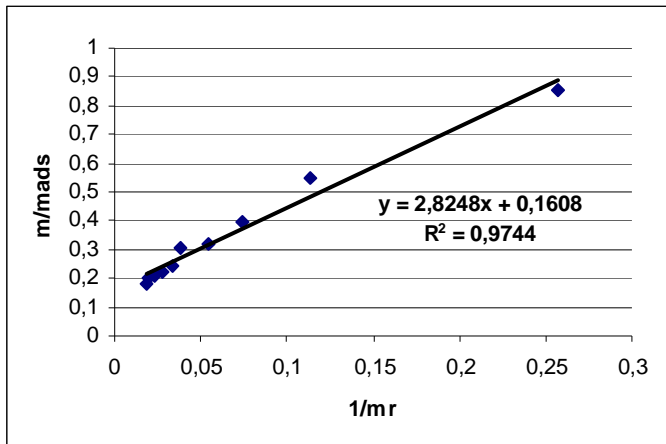


Figure 90 : Isotherme d'adsorption de Langmuir (forme linéarisée) sur résine DAX-8 du lixiviat PTB2 (12/01/2005)

Figure 91 : Isotherme d'adsorption de Langmuir (forme linéarisée) sur résine XAD-4 du lixiviat PTB2 (12/01/2005)

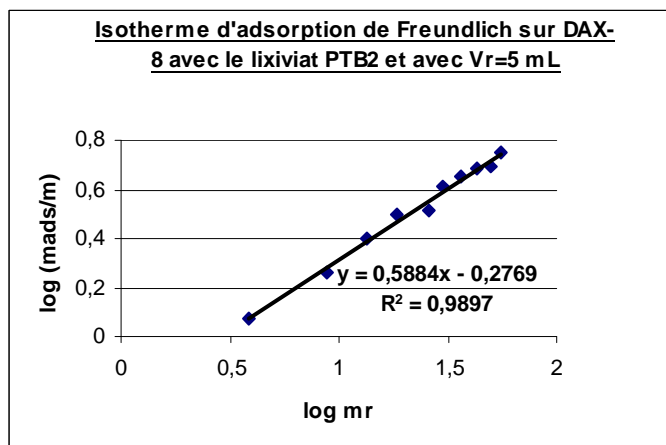


Figure 92 : Isotherme d'adsorption de Freundlich (forme linéarisée) sur résine DAX-8 du lixiviat PTB2 (12/01/2005)

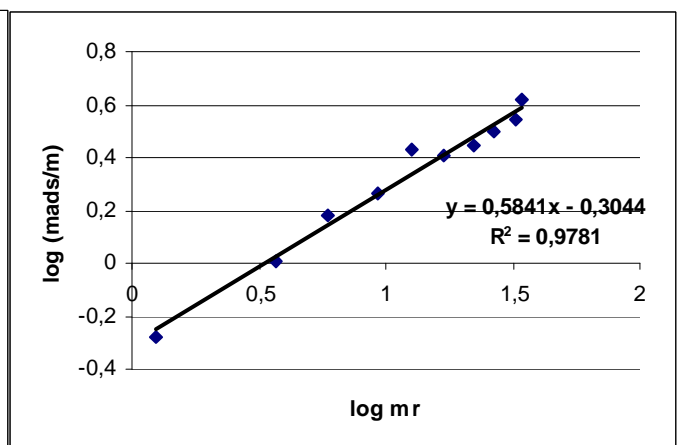


Figure 93 : Isotherme d'adsorption de Freundlich (forme linéarisée) sur résine XAD-4 du lixiviat PTB2 (12/01/2005)

➤ Lixiviat PTB1

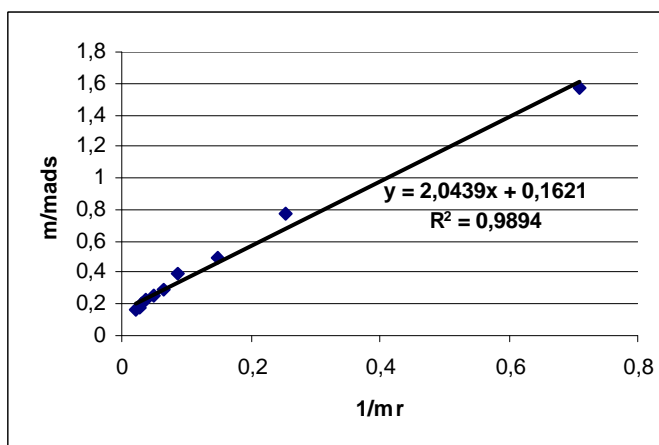


Figure 94 : Isotherme d'adsorption de Langmuir (forme linéarisée) sur résine DAX-8 du lixiviat PTB1 (25/11/2004)

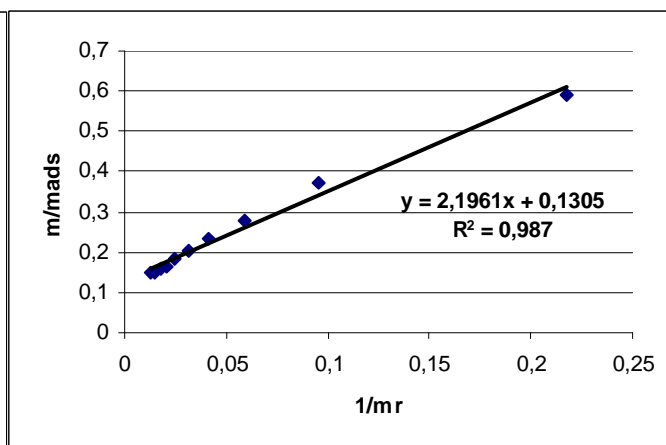


Figure 95 : Isotherme d'adsorption de Langmuir (forme linéarisée) sur résine XAD-4 du lixiviat PTB1 (25/11/2004)

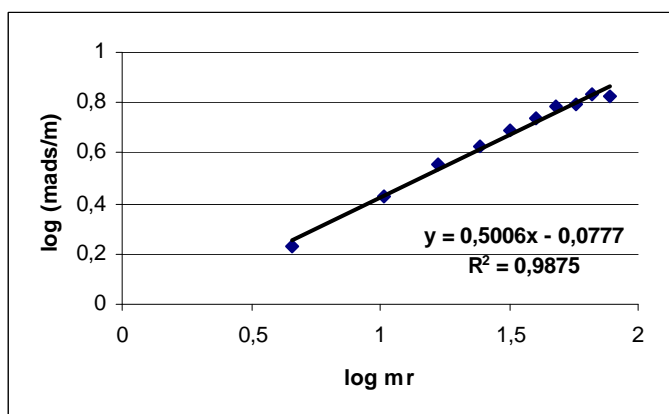


Figure 96 : Isotherme d'adsorption de Freundlich (forme linéarisée) sur résine DAX-8 du lixiviat PTB1 (25/11/2004)

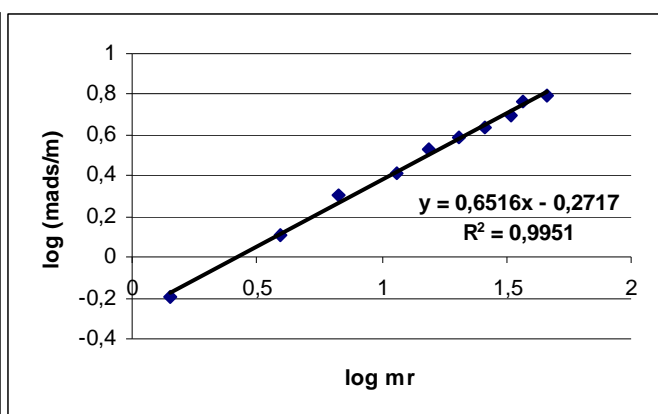


Figure 97 : Isotherme d'adsorption de Freundlich (forme linéarisée) sur résine XAD-4 du lixiviat PTB1 (25/11/2004)

ANNEXE 13 : Tableau récapitulatif des correspondances observées entre les fractionnements en colonne et en batch

Lixiviats	Caractéristiques générales	Volume d'échantillon à utiliser
1	pH=7,8 DCO=436 mg O ₂ /L ; DBO ₅ /DCO=0,08 COD=81 mg C/L ; SUVA=21 L/cm/g C	36 mL
2	pH=7,9 DCO=654 mg O ₂ /L ; DBO ₅ /DCO=0,03 COD=186 mg C/L ; SUVA=25,3 L/cm/g	66 mL
3	pH=8,4 DCO=1000 mg O ₂ /L ; DBO ₅ /DCO=0,05 COD=185 mg C/L ; SUVA=21,3 L/cm/g	66 mL
4	pH=7,8 DCO=778 mg O ₂ /L ; DBO ₅ /DCO=0,11 COD=171 mg C/L ; SUVA=18 L/cm/g	66 mL
5	pH=7,2 DCO=889 mg O ₂ /L ; DBO ₅ /DCO=0,07 COD=379 mg C/L ; SUVA=16,7 L/cm/g C	126 mL
6	pH=8,3 DCO=1044 mg O ₂ /L ; DBO ₅ /DCO=0,11 COD=248 mg C/L ; SUVA=22,6 L/cm/g C	96 mL
7	pH=7 DCO=1000 mg O ₂ /L ; DBO ₅ /DCO=0,11 COD=404 mg C/L ; SUVA=22,1 L/cm/g	126 mL
8	pH=7,3 DCO=1392 mg O ₂ /L ; DBO ₅ /DCO=0,13 COD=493 mg C/L ; SUVA=16,1 L/cm/g	156 mL
9	pH=7,5 DCO=2272 mg O ₂ /L ; DBO ₅ /DCO=0,08 COD=406 mg C/L ; SUVA=15,5 L/cm/g	126 mL
10	pH=7,9 DCO=2444 mg O ₂ /L ; DBO ₅ /DCO=0,12 ; COD=678 mg C/L ; SUVA=16 L/cm/g C	156 mL
11	pH=7,5 DCO=2352 mg O ₂ /L ; DBO ₅ /DCO=0,09 COD=707 mg C/L ; SUVA=14,3 L/cm/g	216 mL
12	pH=8,1 DCO=5455 mg O ₂ /L ; DBO ₅ /DCO=0,14 ; COD=1493 mg C/L ; SUVA=16 L/cm/g C <i>Dilution au 1/2</i>	246 mL
13	pH=7,6 DCO=2160 mg O ₂ /L ; DBO ₅ /DCO=0,16 COD=1481 mg C/L ; SUVA=15 L/cm/g <i>Dilution au 1/2</i>	246 mL
14	pH=8,6 DCO=6110 mg O ₂ /L ; DBO ₅ /DCO=0,11 COD=3922 mg C/L ; SUVA=11,3 L/cm/g <i>Dilution au 1/4</i>	306 mL
15	pH=6,1 DCO=6144 mg O ₂ /L ; DBO ₅ /DCO=0,41 ; COD=3170 mg C/L ; SUVA=7 L/cm/g C. <i>Dilution au 1/3</i>	306 mL

Lixiviats	Caractéristiques générales	Volume d'échantillon à utiliser
16	pH=6,7 DCO=7332 mg O ₂ /L ; DBO ₅ /DCO=0,12 COD=2393 mg C/L ; SUVA=1,1 L/cm/g <i>Dilution au 1/3</i>	306 mL
Bioréacteur (sept.04)	pH=6 DCO=98 160 mg O ₂ /L ; DBO ₅ /DCO=0,25 ; COD=27 900 mg C/L ; SUVA=0,9 L/cm/g	276 mL
PTB1 (nov.04)	pH=7,4 DCO=7440mg O ₂ /L ; DBO ₅ /DCO=0,09 COD=2125 mg C/L ; SUVA=27 L/cm/g <i>Dilution au 1/10</i>	96 mL
PTB2 (Juin.06)	pH=7,5 DCO=4285mg O ₂ /L ; DBO ₅ /DCO=0,08 COD=1900 mg C/L ; SUVA=45 L/cm/g <i>Dilution au 1/10</i>	66 mL
Crézin	pH=7,2 DCO=520 mg O ₂ /L ; DBO ₅ /DCO=0,1 COD=150 mg C/L ; SUVA=16,4 L/cm/g	66 mL

RESUME

Ce travail de thèse s'inscrit dans un programme de recherche du groupe Véolia Propreté initié par le CRéed et vise à comparer l'impact de trois filières de gestion des Déchets Ménagers et Assimilés (l'enfouissement selon l'arrêté du 9 septembre 1997, le concept du bioréacteur et le Prétraitement Mécanique et Biologique) sur la dégradation et/ou la stabilisation des déchets.

Quatre casiers expérimentaux mis en place pour une durée minimale de 3 ans, et conçus à l'échelle semi-industrielle pour une meilleure représentativité, ont permis un suivi régulier de la qualité des lixiviats résultant de chacun des casiers.

L'étude des pollutions organiques, minérales et métalliques à partir de paramètres globaux associée au fractionnement de la Matière Organique, selon le degré d'humification des molécules et en fonction de leurs poids moléculaires apparents, a mis en évidence différentes phases de dégradation. L'analyse de la répartition de cette Matière Organique contenue dans les lixiviats, en fonction du caractère hydrophobe des molécules, a pu être systématisée grâce au développement d'un kit simple et rapide utilisant la rétention sur résines de type XAD.

Les déchets prétraités durant 12 et 25 semaines présentent un état de dégradation et d'humification plus avancé que les déchets du casier Bioréacteur pour lequel un blocage de la dégradation a été observé pendant plusieurs mois suite à la recirculation du lixiviat. Une accumulation en azote ammoniacal et en métaux a été observée dans les lixiviats issus des casiers PTB.

Mots clés : Déchets ; stabilisation ; pilotes ; lixiviat ; Matière Organique ; cations métalliques.