

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

## Ecole Doctorale Ingénierie & Environnement

Option : Gestion et Protection de l'Environnement

Ecole Nationale Polytechnique (ENP)

Laboratoire des Biotechnologies Environnementales  
& de Génie des Procédés (BioGeP)



Mémoire de Magister

Thème

# Traitement du lixiviat par procédé d'oxydation avancée (POA) avec $TiO_2$ comme catalyseur

Présenté par :

KERNANI Redha

Proposé et dirigé par :

Mr. MAMERI N.

Soutenue le 10 / 10 / 2010 devant le jury composé de :

Mr. BENYOUSSEF E.H.	Professeur, ENP	Président du jury
Mr. MAMERI N.	Professeur, ENP	Rapporteur
Mr. LOUNICI H.	Professeur, UMMTO	Examineur
Mr. ABDESSEMED D.	Professeur, USTHB	Examineur
Mr. GRIB H.	Maître de Conférence, ENP	Examineur

Promotion 2007/2008

# Remerciements

*Le travail qui a fait l'objet de ce mémoire a été effectué dans le Laboratoire des Biotechnologies Environnementales & de Génie des Procédés (BIOGEP) de l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP) d'Alger sous la direction du Professeur N. MAMERI.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Mr. MAMERI N., Professeur à l'ENP, avec qui j'ai eu le grand plaisir de travailler tout au long de ce mémoire. J'ai trouvé auprès de lui rigueur et disponibilité. Il m'est particulièrement agréable de le remercier pour l'aide constante et efficace qu'il n'a cessé de me prodiguer. Qu'il en soit vivement remercié. Mes remerciements s'adressent aussi à M<sup>me</sup> CHEMLAL R. pour son aide et sa disponibilité tout au long de ce travail.*

*Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à Mr. BENYOUSSEF E.H., Professeur à l'ENP, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant d'examiner ce mémoire et de présider ce jury.*

*Je remercie tout particulièrement Monsieur LOUNICI H. Responsable de Laboratoire des Biotechnologies Environnementales & de Génie des Procédés (BioGeP) et Professeur à l'UMMTO, pour sa disponibilité, son amabilité et son analyse critique de mon travail lors de nombreuses occasions. Je lui suis profondément reconnaissant de m'avoir conseillé et d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et de faire partie de ce jury.*

*Il m'est agréable d'associer à ces remerciements Mr. ABDESSEMED D., Professeur à l'USTHB et Mr. GRIB H., Maître de Conférence à l'ENP, pour avoir accepté de juger mon travail. Qu'ils soient assurés de ma profonde reconnaissance.*

*J'adresse l'expression de ma vive reconnaissance à Mr. BALI A., Professeur à l'ENP d'Alger et Coordonnateur de l'Ecole Doctorale " Ingénierie & Environnement ", les enseignants chercheurs et les thésards, qui par leurs gentillesse, leurs modesties, leurs aides, leurs conseils et leurs encouragements, ont fortement contribué à la réussite de cette formation.*

*C'est avec beaucoup de plaisir qu'il m'est donné aujourd'hui d'exprimer ma sympathie à l'ensemble des étudiants de la promotion 2007/2008 des deux options : Gestion et protection de l'environnement et Biotechnologie & Environnement et tout particulièrement Mr. HARITI M'hemed.*

*Merci enfin et surtout à tous mes proches amis pour leur bonne humeur, leur sincérité, leur gentillesse et leur fidélité. Merci donc à OUADI Nassim, IDIR Moh, SALHI Rabia, Foudil et Brahim, ARFI Zaidi et AKMOUCHE Yacine.*

# Liste des abréviations

**AGV** : Acides gras volatils

**°C** : Degré Celsius

**CE** : Conductivité électrique (mS/cm)

**CG** : Chromatographie en phase gazeuse

**C** : Concentration

**COD** : Carbone organique dissous (mg.L<sup>-1</sup>)

**COT** : Carbone organique total (mg.L<sup>-1</sup>)

**DCO** : Demande chimique en oxygène (mg.L<sup>-1</sup>)

**DBO** : Demande biologique en oxygène (mg.L<sup>-1</sup>)

**DMMP** : Di-méthyle Methyl-phosphonate

**e<sup>-</sup><sub>bv</sub>** : Electron de la bande de valence

**e<sup>-</sup><sub>bc</sub>** : Electron de la bande de conduction

**E<sup>o</sup>** : Potentiel redox (V)

**E<sub>g</sub>** : Bande de gap (eV)

**h<sup>+</sup><sub>bc</sub>** : Trou de la bande de conduction

**h** : heures

**Ln** : Logarithme népérien

**MES** : Matières en suspension (mg.L<sup>-1</sup>)

**MATET** : Ministère de l'Aménagement du Territoire, de l'Environnement et du Tourisme

**NF** : Norme française

**NTK** : Azote total Kjeldahl (mg N.L<sup>-1</sup>)

**NPP** : Nombre le plus probable

**OH** : Ion hydroxyle

**OH<sup>o</sup>** : Radical hydroxyle

**OMS** : Organisation mondiale de la santé

**OPC** : Oxydation photocatalytique

**PNUD** : Programme des Nations Unis pour le Développement

**POAs** : Procédés d'oxydation avancée

**PZC** : Point de zéro charge

**TRH** : Temps de rétention hydraulique (jours)

**SH** : Substances humiques

**SM** : Spectrophotométrie de masse

**TiO<sub>2</sub>** : Dioxyde de titane

**UV** : Radiation ultraviolet

**V** : Volume

**W** : Watt

# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>8</b>
<b>I Etude bibliographique</b>	<b>11</b>
<b>1 Décharge d'ordure et lixiviat</b>	<b>12</b>
1.1 Potentiel polluant des décharges d'ordures	13
1.1.1 Le lixiviat des décharges d'ordures dans l'environnement	13
1.2 Le lixiviat	14
1.2.1 Génération du lixiviat	15
1.2.2 Les facteurs influençant la production et la composition du lixiviat	16
1.2.3 Composition du lixiviat	18
1.2.4 Les composés récalcitrants dans le lixiviat	21
1.2.4.1 Les acides humiques	22
1.2.4.2 L'azote ammoniacal $\text{NH}_4^+$	23
1.3 Les stratégies de gestion du lixiviat	23
1.4 Impact du lixiviat	24
1.4.1 Impact sur l'environnement	24
1.4.2 Impact sur la santé humaine	24
1.4.3 Intrusion de lixiviat dans les eaux souterraines	25
1.4.3.1 Les facteurs influençant la migration de lixiviat à travers le sol	25
<b>2 Les procédés d'oxydation avancée pour le traitement des effluents aqueux</b>	<b>26</b>
2.1 La photocatalyse hétérogène, principes et généralités	29
2.1.1 Catalyse, catalyse hétérogène et photocatalyse	29
2.1.2 Théorie de la photocatalyse hétérogène	30
2.1.3 Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ )	31
2.1.3.1 $\text{TiO}_2$ comme photocatalyseur	31
2.1.3.2 Formes cristallines de $\text{TiO}_2$	32
2.1.3.3 Principaux aspects de la photoactivité du $\text{TiO}_2$	33

2.2	Principe de la photocatalyse hétérogène appliquée à la dégradation de composés organiques en solution aqueuse . . . . .	33
2.2.1	Mécanisme de la photocatalyse hétérogène . . . . .	34
2.2.2	Mécanisme réactionnel . . . . .	34
2.3	Application de la photocatalyse . . . . .	36
2.3.1	Les réacteurs photocatalytiques pour le traitement de l'eau . . . . .	37
2.3.1.1	Les réacteurs au catalyseur en suspension . . . . .	37
2.3.1.2	Réacteurs au catalyseur immobilisé . . . . .	38
2.3.1.3	Source d'irradiation . . . . .	38
2.3.2	Facteurs d'efficacité . . . . .	39
2.3.2.1	Influence des accepteurs d'électrons . . . . .	39
2.3.2.2	Influence du pH . . . . .	39
2.3.2.3	Influence de débit . . . . .	41
2.3.2.4	Effets relatifs à la surface . . . . .	41
2.3.2.5	Influence d'ions en solution . . . . .	42
2.3.2.6	Influence de l'acide humique . . . . .	42
2.3.2.7	Influence de la température . . . . .	43
2.3.2.8	Influence de la turbidité . . . . .	44
2.3.2.9	Inactivation des microorganismes . . . . .	44
2.3.3	Élimination de l'azote ammoniacal par le système UV/TiO <sub>2</sub> . . . . .	44
<b>3</b>	<b>Les traitements pour le lixiviat</b> . . . . .	<b>45</b>
3.1	Le choix du traitement . . . . .	45
3.2	Le traitement biologique . . . . .	46
3.3	Application des procédés d'oxydation avancée pour le traitement de lixiviat . . . . .	48
3.4	Les POAs basés sur les radiations UV . . . . .	48
3.4.1	Systèmes homogènes avec irradiation . . . . .	48
3.4.2	Systèmes hétérogènes avec rayonnement . . . . .	48
3.4.2.1	UV/ TiO <sub>2</sub> . . . . .	49
3.4.3	Rendement d'élimination de la DCO . . . . .	49
3.4.4	Rapport DBO <sub>5</sub> /DCO après traitement . . . . .	50
3.4.5	Influence de l'azote ammoniacal sur l'oxydation avancée du lixiviat . . . . .	50
3.4.6	Influences du pH sur l'oxydation avancée du lixiviat . . . . .	50
3.5	Combinaison des procédés d'oxydation avancée (POA) avec le procédé biologique . . . . .	51
<b>II</b>	<b>Matériel et méthodes analytiques</b> . . . . .	<b>52</b>
<b>4</b>	<b>Matériel</b> . . . . .	<b>53</b>
4.1	Introduction au site d'étude ; description du milieu . . . . .	53
4.1.1	Données météorologiques . . . . .	53
4.2	Récupération des lixiviats . . . . .	54

4.3	Echantillonnage pour évaluer la qualité des eaux souterraines . . . . .	55
4.4	Conservation des échantillons . . . . .	56
4.5	Dispositif expérimental . . . . .	57
4.5.1	Description du montage ; le photo-réacteur . . . . .	57
4.5.2	Papier non tissé . . . . .	57
4.5.3	Protocole expérimental . . . . .	57
4.5.3.1	Détermination de l'adsorption du réacteur . . . . .	58
4.6	Réacteur biologique (traitement biologique) . . . . .	59
4.6.1	Procédure expérimentale . . . . .	59
<b>5</b>	<b>Méthodes d'analyse</b>	<b>60</b>
5.1	Mesure des paramètres globaux . . . . .	60
5.1.1	pH et conductivité . . . . .	60
5.1.2	Dosage de la matière en suspension ( <i>MES</i> ) à 105 °C, méthode par centrifugation (norme NFT 90 - 105 02 1997) . . . . .	60
5.1.3	Dosage des chlorures (méthode de Mohr NFT 90 - 014) . . . . .	61
5.2	Paramètres liés à la pollution azoté . . . . .	61
5.2.1	Dosage de l'azote Kjeldahl . . . . .	61
5.2.2	Dosage des nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) . . . . .	61
5.2.3	Dosage des nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ) . . . . .	61
5.2.4	Dosage de l'azote ammoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ) (NFT 90 - 015, ISO 7150/1) . . . . .	61
5.3	Paramètres globaux liés à la Matière Organique . . . . .	62
5.3.1	Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO) . . . . .	62
5.3.2	Détermination de la demande biochimique en oxygène ( $\text{DBO}_5$ ) . . . . .	63
5.4	Analyse des métaux par spectrophotométrie d'absorption atomique de flamme . . . . .	64
5.5	Evaluation de la pollution microbiologique . . . . .	64
<b>III</b>	<b>Résultats et discussion</b>	<b>66</b>
<b>6</b>	<b>Caractéristiques du lixiviat et les eaux souterraines</b>	<b>67</b>
6.1	Caractéristiques de lixiviat . . . . .	67
6.1.1	Variation saisonnière de la qualité de lixiviat . . . . .	68
6.1.1.1	Le pH de lixiviat . . . . .	68
6.1.1.2	Conductivité électrique et alcalinité . . . . .	69
6.1.1.3	Les chlorures . . . . .	69
6.1.1.4	Teneur en matière azotée . . . . .	69
6.1.1.5	Les métaux lourds . . . . .	69
6.1.1.6	Teneur en matière organique . . . . .	70
6.1.2	Etude de la charge microbienne . . . . .	70
6.1.3	Discussion . . . . .	71
6.2	Qualité des eaux souterraines . . . . .	74
6.2.1	Qualité microbiologique des eaux souterraines . . . . .	75

<b>7 Traitement photocatalytique du lixiviat</b>	<b>76</b>
7.1 Influence de pH sur le taux d'abattement de la DCO . . . . .	77
7.2 Influence du pH sur la cinétique de dégradation photocatalytique . . . . .	78
7.2.1 Effet de la durée du traitement . . . . .	80
7.3 Evolution du pH au cours du traitement . . . . .	81
7.4 Elimination de l'azote ammoniacal . . . . .	82
7.5 Traitement du lixiviat échantillonné en été . . . . .	84
7.6 Biodégradabilité du lixiviat traité par le système TiO <sub>2</sub> /UV . . . . .	85
7.7 Efficacité de traitement photocatalytique sur l'élimination de la charge microbienne du lixiviat . . . . .	86
<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>88</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>X</b>
<b>Annexes</b>	<b>XII</b>

# Table des figures

1.1	Représentation schématique de principe de la décharge (Gourdon, 2002) . .	14
1.2	Facteurs influençant la génération du lixiviat dans une décharge. (Mohobane, 2008) . . . . .	17
1.3	Schématisation des modèles de prédiction de génération du lixiviat (Aran, 2001) . . . . .	17
2.1	Les réactions d'oxydation du radical hydroxyle avec les composés organiques	27
2.2	Domaine d'application des POAs en fonction de la charge organique (Al-Momani, 2003) . . . . .	28
2.3	Nombre de publication impliquant le TiO <sub>2</sub> dans le traitement de l'eau et de l'air (Olalla, 2007) . . . . .	31
2.4	Présentation schématique des processus qui se produisent au cours de la photocatalyse hétérogène après irradiation d'une particule d'un semi-conducteur (McCormick, 2006 ; Chin, 2008) . . . . .	35
2.5	Dissociation de l'eau et état de surface du TiO <sub>2</sub> (Danion, 2004) . . . . .	41
3.1	Stratégie générale de traitement des eaux usées par les POAs et le procédé biologique (Montaño, 2007) . . . . .	47
4.1	Photo satellitaire de la décharge de Oued Semmar (Google, 2 février 2007)	55
7.1	Traitement sans lampe UV . . . . .	76
7.2	Influence du pH sur l'évolution de la concentration en DCO en fonction de la durée de traitement . . . . .	78
7.3	Evolution du pH au cours du traitement . . . . .	82
7.4	Pourcentage d'élimination de l'azote ammoniacal aux différentes valeurs du pH . . . . .	83
7.5	Evolution de la DCO du lixiviat d'été traité à pH 5, en fonction de la durée du traitement . . . . .	84
7.6	Evolution de la biodégradabilité de lixiviat produit lors de la photocatalyse et ce en fonction du temps (jours) . . . . .	85

# Liste des tableaux

1.1	Caractéristiques des lixiviats d'ordures ménagères (Berthe, 2006) . . . . .	18
1.2	Classement des lixiviats selon l'âge de la décharge d'après Millot, 1986 ; Ramade, 1998 ; Berthe, 2006 . . . . .	20
1.3	Composition du lixiviat jeune et âgé de deux sources différentes . . . . .	20
1.4	Concentrations typiques des métaux lourds et d'autres paramètres dans le lixiviat de décharge de quatre pays (Christensen et Baun, 2004) . . . . .	21
1.5	Classification du lixiviat selon la biodégradabilité et la stabilité des déchets en fonction du rapport $DBO_5/DCO$ (Berthe, 2006) . . . . .	21
2.1	Potentiel redox des différentes espèces oxydantes ( $T = 25\text{ C}^\circ$ ) (Olalla, 2007 ; Montaño, 2007 ; Peñarroya, 2007 ; Wang et al., 2008) . . . . .	26
2.2	Les composés oxydables par le radical hydroxyle (Al-Momani, 2003) . . . . .	27
2.3	Les POAs photochimiques et non-photochimiques les plus importants (Al- Momani, 2003 ; Montaño, 2007). . . . .	28
2.4	Propriétés générales des différentes phases de $TiO_2$ (McCormick, 2006). . . . .	33
3.1	Résumé des rendements d'élimination de la DCO, intervalle du pH et le rapport $DBO_5/DCO$ après oxydation par quelques procédés du traitement (Wang, 2004.) . . . . .	50
4.1	Le cumul et le maximum des précipitations enregistré durant le premier semestre de l'année 2009 (Station météorologique de Dar El-Beida) . . . . .	54
4.2	Le plan d'échantillonnage du lixiviat d'hiver et d'été . . . . .	54
5.1	Intervalle de mesure et volume d'échantillon correspondant . . . . .	63
5.2	Techniques d'analyse microbiologique (Rejsek, 2002) . . . . .	65
6.1	Caractéristiques physico-chimiques de lixiviat d'hiver et d'été . . . . .	67
6.2	Qualité microbiologique des lixiviats . . . . .	70
6.3	Récapitulatif des résultats des analyses physico-chimiques des eaux souter- raines . . . . .	74
6.4	Qualité microbiologique des eaux souterraines . . . . .	75

# Introduction générale

En raison de l'urbanisation rapide ; (dûe en grande partie à l'évolution démographique, l'exode rural et la tolérance accordée à l'expansion urbaine, qui prend souvent la forme de bidonvilles), et du développement économique qu'a connu Alger ces dernières années, et avec une population urbaine d'environ trois millions, le rétablissement des quantités excessives de déchets solides est devenu de plus en plus, l'un des problèmes écologiques les plus sérieux. Malgré les efforts menés par le gouvernement pour encourager le tri et le recyclage des déchets solides, selon le décret n° 84-378 du 15 décembre 1984, un citoyen Algérien vivant dans une grande ville produit de 0.75 à 1.2 kg du déchet par jour (**Kehila, 2005 ; Mezouari, 2002**).

La mise en décharge est la pratique de gestion de déchets la plus pratiquée dans le monde. En Algérie, bien que la décharge de Ouled Fayet soit aujourd'hui la principale destination des déchets solides de la capitale et ses environs, (il fut un temps où/auparavant) celle de Oued Smar tenait ce rôle. Par ailleurs, une petite partie des déchets sont toujours envoyés à son niveau. La conséquence majeure et inévitable d'une telle opération est la production d'un lixiviat, pouvant faire émerger de sérieux problèmes écologiques, plus précisément lorsque le site n'est pas pourvu d'un système de confinement. Il a été estimé qu'une tonne de déchet mis en décharge produirait 0.2 m<sup>3</sup> de lixiviat (**Khattabi et al., 2007**).

Le lixiviat riche en matière organique, l'azote ammoniacal, les métaux lourds mais aussi les composés organiques chlorés et inorganiques, peut, par cette composition et ses potentialités de migration, contaminer le milieu naturel, en particulier les eaux souterraines, compromettant ainsi la santé publique et l'environnement aquatique. De nombreux rapports sur la contamination des eaux souterraines par le lixiviat ont été publiés, et plus particulièrement au niveau des anciennes décharges où des mesures minimales ont été entreprises pour prévenir l'infiltration de lixiviat dans les nappes aquifères. (**Ashrafi, 2004**). Tel est le cas de la décharge de Oued Semar, où le système de drainage du lixiviat est défectueux et où une contamination de la nappe a été rapportée par Achour et Boumechhour, (2002).

Des essais de divers traitements pour le lixiviat, au niveau du laboratoire, ont été menés ces dernières décennies (**Kurniawan et al., 2006**). En raison de leurs faibles coûts, les procédés biologiques ont été adoptés pour réduire la teneur en matière organique et en  $\text{NH}_4^+$  du lixiviat. Cependant, un procédé biologique seul n'est pas vraiment efficace pour enlever la fraction réfractaire du lixiviat. En outre, les fluctuations dans les caractéristiques du lixiviat dues aux variations saisonnières posent un obstacle aux procédés biologiques (**Kurniawan et al., 2006 ; Renou et al., 2008**). Par conséquent, le développement d'un traitement innovateur, décisif, et efficace du lixiviat est hautement recherché.

De nombreux progrès ont été accomplis ces dernières années sur le développement de nouvelles techniques capables de détruire totalement ces polluants (minéralisation), ou en les rendant moins concentrés et si possible moins toxiques si la charge polluante est trop élevée ou le débit est trop important pour une minéralisation totale. Ces méthodes sont appelés procédés d'oxydation avancée ou techniques d'oxydation avancée. Leurs principes reposent sur la génération des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\circ$ ), très réactifs, qui permettent la destruction des polluants cibles et non la séparation ou le changement de phase comme les procédés de séparation ou de transfert de matière. (**Huchon, 2006 ; Peñarroya, 2007 ; Renou et al. 2008**). Ces techniques sont dans l'ensemble très satisfaisantes car elles fournissent une solution complète à l'abattement de pollution aqueuse et ne sont pas concernées par des problèmes d'élimination de déchets secondaires ou concentrés (filtrats, adsorbats, boues biologiques, etc.). Cependant, elles font appel à l'utilisation massive de produits comme  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{O}_3$  ce qui engendre un coût relativement élevé du traitement.

La photocatalyse hétérogène fait partie de ces procédés. Cette méthode permet de produire des radicaux  $\text{OH}^\circ$  à partir d'un semiconducteur ; mis en contact avec la solution à traiter qui est soumise à un rayonnement approprié (UV ou la lumière naturelle de soleil). L'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est l'un des semi-conducteur les plus utilisés dans ce but. L'énergie solaire étant gratuite et le  $\text{TiO}_2$  très peu coûteux, cette technique nous semble très attractive à développer et à appliquer pour le traitement du lixiviat.

### **Les principaux objectifs de ce travail visent à étudier :**

- La qualité chimique et microbiologique du lixiviat de la décharge de Oued Smar, et les variations saisonnières de ce lixiviat ;
- L'effet du pH sur le traitement photocatalytique, dégager les conditions optimales du traitement (pH et durée du traitement) et analyser la cinétique de la photodégradation ;
- Explorer l'effet du système UV/ $\text{TiO}_2$  dans la réduction et/ou l'élimination de la charge microbienne du lixiviat.

- Evaluer son Impact sur la qualité des eaux souterraines ;

Comme il sera présenté dans le chapitre 3, le coût élevé dérivé de l'utilisation des POAs, attrayait la possibilité d'accoupler un POA avec un traitement biologique. En cas de composés de faible biodégradabilité, l'oxydation des composés organiques par les POA's produit habituellement des produits organiques oxygénés et des acides de faible poids moléculaire qui sont plus biodégradables. Les POAs sont étendu au point qu'aucune inhibition n'a été observée due à la toxicité (**Al-Momani, 2003**).

- Dans la présente étude, le procédé biologique a été étudié pour explorer l'effet de la photocatalyse hétérogène sur le perfectionnement de la biodégradabilité du lixiviat et évaluer son apport pour ramener les paramètres étudiés (DCO,  $\text{NH}_4^+$ ) aux limites des normes exigées.

**Première partie**

**Etude bibliographique**

# Chapitre 1

## Décharge d'ordure et lixiviat

### Introduction

Le nombre important de recherche menées durant les 30 dernières années sur le lixiviat des décharges d'ordures reflète une prise de conscience et une inquiétude croissante sur la composition et le comportement du lixiviat dans l'environnement. Les premières études se sont concentrées en majorité sur la composition et l'impact du lixiviat sur l'environnement. **Ehrig (1983)**, publia la première estimation complète sur l'évolution de la qualité du lixiviat avec le temps. **Ragle et al. (1995)** ont comparé des lixiviats jeunes et âgés d'une même décharge et ont trouvé des différences importantes. En 1998, Une étude est réalisée par Kjeldsen sur le fractionnement et la caractérisation de la matière organique du lixiviat (**Jorstad, 2006 ; Mejbri et al. 1995 ; Poulsen et al. 2002**)

En ce qui concerne le traitement des lixiviats, les recherches menées avaient pour sujet une gamme variée de procédés incluant, le traitement par procédés électrochimiques (**Amokrane et al., 1997 ; Deng et al., 2006 ; Kurniawan et al., 2006 ; Moraes et Bertazzoli, 2005 ; Méndez-Novelo et al., 2005**), le procédé d'oxydation avancée (**Primo et al., 2008 ; Morais et Zamora, 2005**) et la combinaison des procédés (**Yangming, 2007 ; Tizaoui et al., 2007**).

Ce chapitre fournit une vue d'ensemble sur la composition et les caractéristiques du lixiviat, les mécanismes régissant sa formation, les stratégies et les initiatives pour minimiser la contamination de l'environnement par le lixiviat et se conclure, en révélant l'impact du lixiviat sur l'environnement.

## 1.1 Potentiel polluant des décharges d'ordures

Les décharges d'ordures, ont été utilisées pour la première fois dans les années 30 au Royaume-Uni. Ce n'est que durant les années 40, à New York et en Californie qui ont commencé la pratique de la mise en décharge de leurs ordures. Cependant, il est à noter que la pratique de revêtement des déchets solides était évidente dans la civilisation grecque il y a 2.000 ans, mais se faisait sans compactage (**Shearer, 2001**).

Le concept d'une décharge d'ordure est survenu en raison des problèmes liés aux décharges ouvertes : incendies, rongeurs, mouches, et odeurs. Il revient à concentrer un ensemble varié de matériaux évolutifs dans un volume réduit, et bien que la réutilisation des matériaux et le recyclage réduisent assurément la quantité des déchets, la mise en décharge est la méthode la plus communément utilisée pour l'élimination des déchets dans beaucoup de pays et demeurera la seule option pour beaucoup de matériaux. Cette technique présente aussi l'avantage d'éliminer d'importants volumes à des coûts raisonnables, (**Yann, 1999 ; Ledakowicz et Kaczorek, 2004 ; Jorstad, 2006 ; Mohammadzadeh, 2007 ; Bodzek et al., 2004 ; Ashrafi, 2004**).

En revanche, dès la phase de dépôt, les déchets sont soumis à des processus de dégradation liés à des réactions biologiques et physico-chimiques complexes (figure 1.1). Une partie des produits de la dégradation se retrouve en phase gazeuse (le biogaz), l'autre partie est transportée par les eaux de pluie qui s'infiltrent dans les déchets formant le lixiviat. Celui-ci demeure le plus grand souci environnemental lié au système de mise en décharge (**Kurniawan, 2008 ; Ashrafi, 2004**).

### 1.1.1 Le lixiviat des décharges d'ordures dans l'environnement

La gestion du lixiviat est maintenant identifiée en tant qu'un des plus grands défis liés au fonctionnement des décharges d'ordures et présente une grande menace sur le sol environnant, les eaux souterraines et l'eau de surface (**Mania et al. 2002 ; Mohobane, 2008**). En outre, il est reconnu comme étant intensément toxique sur les organismes aquatiques par eutrophisation (microalgues et protozoaires), sur les bactéries et les poissons. Cette toxicité est attribuée à la présence des composés ammoniacaux, des métaux lourds et des composés organiques dans le lixiviat (**Linderoth, 2006**).

En raison de ces problèmes écologiques et hygiéniques, presque tous les pays ont introduit des règlements pour réduire l'impact négatif du lixiviat sur l'environnement et sauvegarder les eaux souterraines. La législation actuelle de plusieurs pays exige que la mise en décharge devrait être la dernière solution pour le traitement des déchets municipaux (**Ledakowicz et Kaczorek, 2004 ; Kjeldsen et Christophersen, 2001**). D'autre part, des efforts importants ont été orientés sur le développement et la conception des sites améliorés. Ces remblais modernes sont équipés des systèmes avancés pour une protection active de l'environnement (collection et traitement du lixiviat). Une pro-

tection active de l'environnement doit être maintenue tant que la décharge constitue une menace sur l'environnement. Ceci exige des surveillances et des traitements pendant des périodes significatives après la fermeture de la décharge. (Kumar et Alappat, 2005 ; Poulsen et al., 2002).

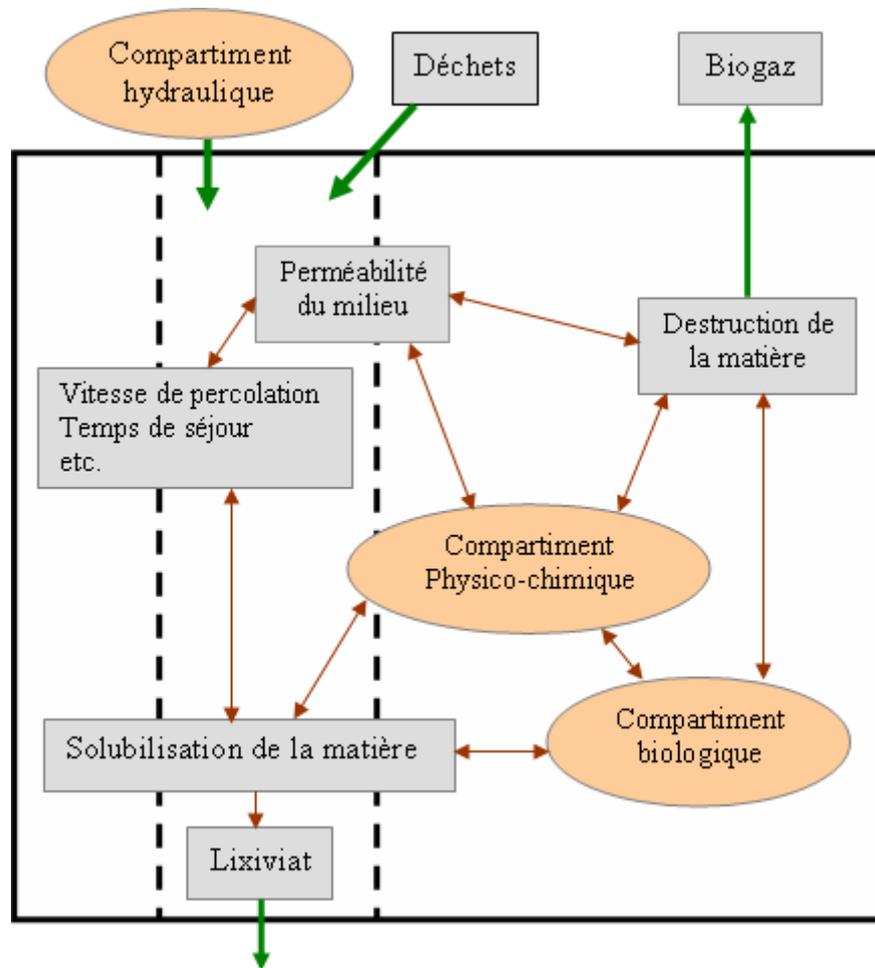


FIG. 1.1 – Représentation schématique de principe de la décharge (Gourdon, 2002)

## 1.2 Le lixiviat

Le lixiviat provient de l'eau qui percole à travers les déchets en se chargeant bactériologiquement et chimiquement en substances minérales et organiques dissoutes ou en suspension. (Mohobane, 2008 ; Bodzek et al., 2004). Cette eau traverse par infiltration ou par intrusion les déchets non seulement sous forme de précipitation mais aussi, l'eau associée au déchet et l'eau produit au cours de la dégradation des déchets, incitant une combinaison de processus physico-chimique et microbologique qui agissent comme des mécanismes de transfert de masse entre le déchet et l'eau qui le traverse.

Les données quantitatives et qualitatives obtenues sur plusieurs décharges montrent une variabilité significative dans la composition des lixiviats. D'une manière générale, elles sont caractérisées par une concentration élevée en matière organique, la présence de la majorité des ions, des composés organiques synthétique, des microorganismes et une variété d'éléments sous forme de traces, (**Mohammadzadeh, 2007 ; Cardoso, 2005 ; Kumar et Alappat, 2005 ; Ledakowicz et Kaczorek, 2004**).

### 1.2.1 Génération du lixiviat

Une fois mis en décharge, les déchets subissent une décomposition par une série de procédés physico-chimiques et biologique. Ensuite, dès que l'humidité des déchets est supérieure à leurs capacités de rétentions, les eaux de percolation, provenant essentiellement des précipitations, ne peuvent plus être retenues par le déchet et s'écoulent dans l'espace des pores et forment des eaux lourdement polluées, appelé lixiviat. La génération de lixiviat accompagne la décharge pendant son exploitation et même après sa fermeture (**Aran, 2001 ; Bodzek et al., 2004**).

La formation du lixiviat met en jeu une grande diversité de phénomènes, résultant essentiellement du mode d'exploitation du centre de stockage (hauteur de déchets, nature et qualité des déchets, surface exploitée, compactage, âge des déchets, topographie de site et de l'infiltration des eaux. (**Huchon, 2006 ; Bodzek et al., 2004**).

- **Les mécanismes physico-chimiques :**

Le principal processus physique contribuant à la formation du lixiviat est l'entraînement par advection des particules colloïdales de la matière dans l'eau qui s'infiltré dans les déchets. L'évolution du pH, du pouvoir tampon, de la salinité et du potentiel d'oxydo-réduction sont les résultats des mécanismes chimiques (dissolution/précipitation de la matière organique, oxydo-réduction, adsorption, neutralisation et transfert de matière) (**Aina, 2006 ; Huchon, 2006**).

- **Les mécanismes microbiologiques :**

Les microorganismes contenus dans les déchets ou déjà présents dans la décharge entraînent de profondes modifications dans la nature des déchets. Les déchets jetés en décharge contiennent de nombreuses sources de matière organique. Sous l'action des bactéries et des conditions du milieu, cette matière organique est dégradée en petites molécules et les composés facilement biodégradables sont rapidement minéralisés. (**Huchon, 2006**).

D'autres molécules organiques, souvent plus complexes, résistent à la biodégradation et sont les précurseurs des substances humiques (cellulose, lignine). Grâce à l'action biochimique des exo-enzymes, ces molécules élaguées de certaines fonctions se condensent pour donner de nouvelles molécules plus stables (les acides fulviques). La

polymérisation de plusieurs acides fulviques et des constituants membranaires des bactéries après leurs morts servent de précurseur aux substances humiques, moins biodégradables (Aina, 2006 ; Huchon, 2006).

### 1.2.2 Les facteurs influençant la production et la composition du lixiviat

Méndez-Novelo et al., (2005) et Aran, (2001) ont suggéré de classer les facteurs dont dépend la génération du lixiviat en trois groupes. (i) Le premier groupe lié aux caractéristiques planimétriques du site et des aires avoisinantes et au fonctionnement de la décharge (compaction des déchets, les déchets quotidien en dessus, drainage superficiel, infiltration et broyage des déchets). (ii) Le deuxième concerne les caractéristiques des déchets (composition et nature des déchets enfouis, épaisseur de la couche de déchets, type et teneur en eau initiale, capacité de rétention de l'eau, dimension particulaire, pH et la disponibilité des nutriments aux micro-organismes). (iii) Les conditions climatiques et hydrogéologiques (précipitation, température ambiante, évaporation et évapotranspiration, direction et forces des vents prédominants) sont classées dans le 3<sup>ième</sup> et dernier groupe.

En raison du synergisme des facteurs mentionnés ci-dessus, il est difficile de prévoir la valeur et la qualité du lixiviat d'une décharge donnée. Jasper et al. (1985) et Johnson et al. (1998) ont montré qu'il existe des relations étroites entre le climat, l'hydrologie, l'origine et la technologie de la mise en décharge des déchets sur la production et la composition chimique du lixiviat. Ragle (1997) a communiqué de grandes variations dans les qualités horaires et quotidiennes du lixiviat. D'autre part, quelques études ont mené à la formulation des hypothèses contradictoires. L'effet des conditions climatiques et en particulier les précipitations sur la génération du lixiviat est une question controversée. En effet, des études menées en Allemagne ont prouvé que ces deux paramètres étaient indépendants, tandis que d'autres travaux ont enregistré des résultats opposés et suggère que les précipitations ont une influence intense sur la génération du lixiviat, faisant varier leurs valeurs au cours de l'année (Mattias et Nilsson, 1997 ; Mania et al., 2002 ; Mania et al., 2002 ; Bodzek et al., 2004 ; Ashrafi, 2004).

Pour comprendre les facteurs influençant la quantité et la qualité du lixiviat d'une manière plus précise, différents modèles ont été utilisé (Huchon, 2006). Selon Aran (2001), les modèles les plus courants et les plus fiables à mettre en oeuvre afin d'estimer le volume du lixiviat formé et récupéré au fond d'une décharge sont basés sur des bilans hydriques généraux tels que les modèles "Water Balance Method" (WBD) ou "Hydrologic Evaluation of Landfill Performance" (HELP), l'ensemble repose sur l'équation de conservation présentée dans la figure 1.3

Un modèle mathématique a été développé par Rowe et Ünlü (2004), pour simuler le comportement, la distribution d'humidité et la composition du lixiviat dans la décharge. Ils ont montré que la pression causée par la dissimulation et le tassement des déchets peuvent rendre les couches moins perméables à l'écoulement vertical de l'eau. Ces modifi-

cations des propriétés hydrauliques affectent la configuration d'écoulement du lixiviat et la distribution de l'humidité dans le remblai ; alternativement, affectant la composition du lixiviat (Mania et al. 2002).

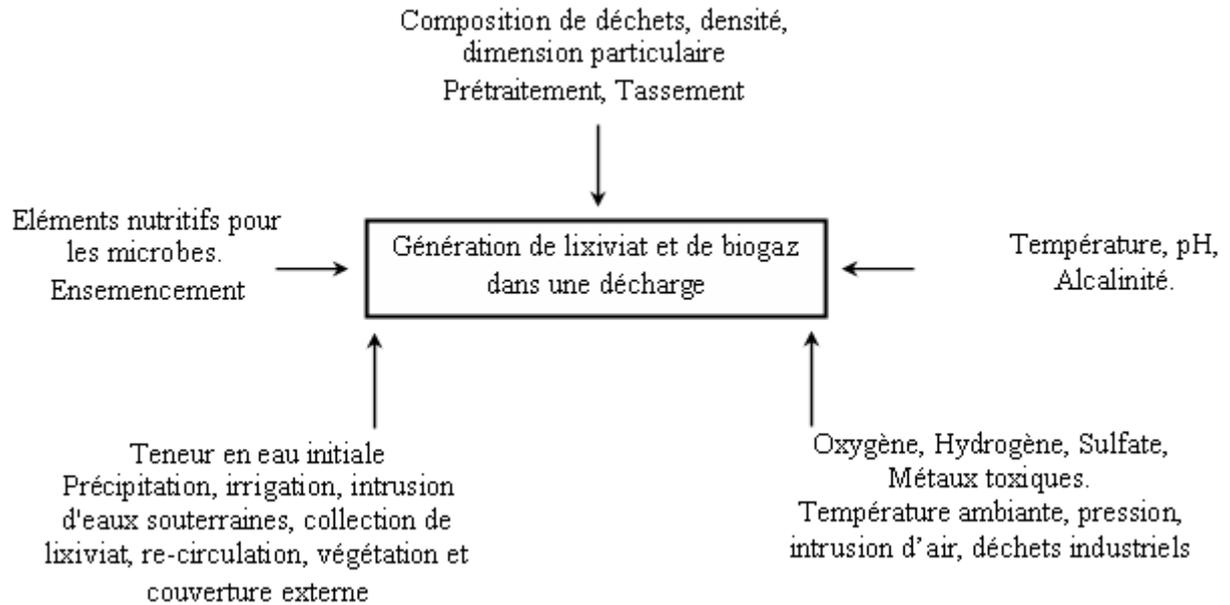


FIG. 1.2 – Facteurs influençant la génération du lixiviat dans une décharge. (Mohobane, 2008)

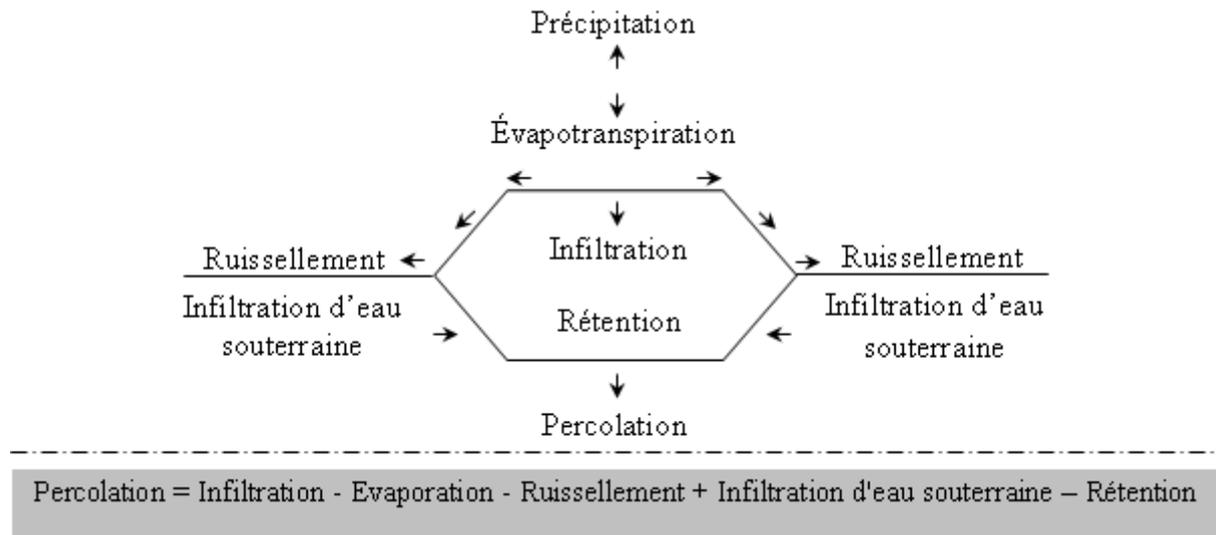


FIG. 1.3 – Schématisation des modèles de prédiction de génération du lixiviat (Aran, 2001)

La quantité du lixiviat produite d'une décharge peut être prévue avec l'équation suivante :

$$LP = P - (R + \Delta U + ET + \Delta U_w) \tag{1.1}$$

Ou :  $LP$  : lixiviat produite,  $P$  : précipitations,  $R$  : eaux de surface,  $\Delta U$  : variation de l'hu-

midité emmagasiné dans le sol,  $ET$  : évaporation depuis le sol/évapotranspiration depuis une surface végétale,  $\Delta U_W$  : variation de la teneur en eau dans les déchets. (**Bodzek et al., 2004**)

La quantité de lixiviat peut également être prévue utilisant l'équation simplifiée ci-dessous

$$Q = P - R - E[mm/m^2] \quad (1.2)$$

Où :  $Q$  : lixiviat produite,  $P$  : la hauteur de la précipitation annuelle par unité de surface de remblai,  $R$  : eaux de surface par unité de surface de remblai,  $E$  : évaporation.

### 1.2.3 Composition du lixiviat

Les facteurs mentionnés précédemment influencent la production du lixiviat, ayant pour résultat une valeur et une qualité différentes du lixiviat produit dans une décharge particulière. En outre, la gamme de la composition des lixiviats est très large et parfois contradictoire à long terme. C'est la conclusion à laquelle sont parvenus plusieurs auteurs en étudiant plusieurs sites (**Aina, 2006 ; Bodzek et al., 2004**). Cependant, La plupart des décharges, reçoivent un mélange de déchets municipaux, industriels et commerciaux, et n'incluent pas les déchets chimiques dangereux et particulièrement radioactifs. Le lixiviat produit dans des telles décharges est caractérisé sur la base de quatre groupes importants de polluants : matière organique dissoute, macro-composés inorganiques, métaux lourds et les composés organique xénobiotiques (COX) (**Christensen et Baun, 2004 ; Berthe, 2006 ; Wang, 2004**).

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 ammoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ), le pH, l'alcalinité, la conductivité, les métaux et le potentiel d'oxydoréduction (**Berthe, 2006 ; Wang, 2004**). Le tableau 1.1 donne les valeurs extrêmes qui peuvent être retrouvées.

TAB. 1.1 – Caractéristiques des lixiviats d'ordures ménagères (Berthe, 2006)

	Paramètre	Valeurs limites
Paramètres globaux	pH	4,5 - 9
	Conductivité	2500 - 25000 $\mu\text{S}/\text{cm}$
	COD	30 - 27700 mg C/l
	DBO	20 - 57000 mg $\text{O}_2/\text{l}$
	DCO	140 - 90000 mg $\text{O}_2/\text{l}$
	NTK	14 - 2500 mg N/l
Principaux ions (mg/l)	Ammonium	50 - 1800
	Chlorure	150 - 4500
	Sulfate	8 - 7750

La fraction minérale est constituée essentiellement de sels (chlorures, sulfates, bicarbonates de potassium, sodium et ammonium) et de métaux lourds (**Cardoso, 2005 ; Aina, 2006 ; Jorstad, 2006**). L'abondance de ces éléments dans le lixiviat est très variable et dépend de plusieurs facteurs. En effet, une grande divergence est visible dans les gammes des concentrations en métaux lourds. Cette variation est affectée d'une part par la composition des déchets et la technologie de la mise en décharge. D'autre part, par les différences dans les protocoles du prélèvement, la filtration, et la conservation des échantillons (**Ashrafi, 2004**). Christensen et Baun (2004), ont souligné l'importance des teneurs en colloïdes dans le lixiviat en raison de l'affinité élevée des colloïdes pour les métaux lourds. D'ailleurs, les métaux lourds liés à la fraction colloïdale sont probablement plus résistants au traitement et plus mobiles que la fraction dissoute (**Bodzek et al., 2004**).

La matière organique du lixiviat est habituellement exprimée par la demande chimique en oxygène (DCO), le carbone organique total (COT) et la demande biochimique en oxygène (DBO) (**Kjeldsen et al. 2002 ; Berthe, 2006**). Dans une décharge jeune, il y a abondamment de composés organiques dans le lixiviat. Dans ce cas, la DCO et la DBO affichent des grandes valeurs, un pH faible et le rapport  $DBO_5/DCO$  affiche une valeur supérieure à 0.7, ceci est dû aux quantités considérables d'acides gras volatiles et la biodégradabilité élevée des composés organiques contenus dans un tel lixiviat. Dans une vieille décharge, le rapport  $DBO_5/DCO$  atteint une valeur de 0.1. Ceci se produit en raison de la quantité décroissante des produits biodégradables et l'augmentation des produits résistants à la décomposition biologique, tel que les acides humiques et fulviques (**Bodzek et al., 2004 ; Aina, 2006 ; Cardoso, 2005 ; Jorstad, 2006 ; Huchon, 2006**). La décomposition de la matière organique donne au lixiviat sa couleur : noir, brun ou jaune (Mohobane, 2008)

Le noyau aromatique des molécules d'acide humique, dans un lixiviat jeune, est moins condensé et ses molécules sont de petite taille. Avec le vieillissement de la décharge, les molécules d'acide humique sont plus grandes, avec une boucle aromatique plus condensée. Ceci signifie que le degré d'humification du lixiviat augmente avec l'âge des déchets déposés. La présence des acides humiques et fulviques dans le lixiviat est importante non seulement en raison de sa résistance à la biodégradabilité mais également en raison de son affinité pour les autres polluants, tel que les métaux lourds et les polluants hydrophobes (**Bodzek et al., 2004**).

TAB. 1.2 – Classement des lixiviats selon l'âge de la décharge d'après Millot, 1986 ; Ramade, 1998 ; Berthe, 2006

	<b>Lixiviats jeunes</b>	<b>Lixiviats intermédiaires</b>	<b>Lixiviats stabilisés</b>
Age de la décharge	< 5 ans	5 à 10 ans	> à 10 ans
pH	< 7	= 7	> 7
DCO (g O <sub>2</sub> .l <sup>-1</sup> )	> 20	3 à 1	< 2
Biodégradabilité (DBO <sub>5</sub> /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 des composés organiques de PM élevés (>5000Da)

TAB. 1.3 – Composition du lixiviat jeune et âgé de deux sources différentes

Paramètre	<b>Réf. Mania et al. 2002</b>		<b>Réf. Wang 2004</b>	
	Lixiviat jeune	Lixiviat âgée	Lixiviat jeune	Lixiviat âgée
pH	4.9 - 6.7	7.3 - 8.8	5.02 - 9.3	7.03 - 9
DCO (mg/l)	44000 - 115000	685 - 15000	740 - 50000	460 - 26000
DBO <sub>5</sub> (mg/l)	9500 - 80795	50 - 4200	167 - 36000	1 - 2920
Azote ammoniacal (mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /l)	2023 - 10558	370 - 1800	76 - 13000	50 - 3400
Alcalinité mg/l de CaCO <sub>3</sub>	-	-	560 - 16800	600 - 12300

Berthe, (2006) rapporte que 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 acidogénèse (lixiviat jeune ; pH<7) et la phase de méthanogénèse (lixiviat âgé ; pH>7). Cependant, dans le tableau 1.3 est mentionnée une décharge jeune où le pH du lixiviat atteint un niveau élevé de 9,3. 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. 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.

D'après le tableau 1.2, il semblerait que le degré d'humification augmente lorsque l'âge de la décharge augmente. Ce paramètre a été utilisé par François (2004) comme indicateur de stabilisation d'un déchet. 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 "

TAB. 1.4 – Concentrations typiques des métaux lourds et d'autres paramètres dans le lixiviat de décharge de quatre pays (Christensen et Baun, 2004)

Paramètre	Décharge Danoise	Décharge d'USA	Décharge d'UK	Décharge de France
pH	4.5 - 9	4.5 - 8.2	6.4 - 8.0	7.8 - 8.4
DCO (mg/l)	500 - 60,000	50 - 62 000	10 - 33 700	400 - 8000
Azote ammoniacal (mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /l)	39 - 3860	0.25 - 1560	84 - 2070	-
cd (mg/l)	0.0005-0.14	0.00002 -0.030	0.001 - 0.130	0.0001 - 0.002
Pb (mg/l)	0.008 - 1.02	0.0005 - 1.5	< 0.1 - 1.40	0.001 - 0.015
Cu (mg/l)	0.004 - 1.4	0.18 - 1.30	< 0.02-0.16	-
Hg (mg/l)	0.0002-0.05	0.019	< 0.0001	-
Cr (mg/l)	0.03-1.6	0.05-1.05	< 0.04-0.56	-
Ni (mg/l)	0.02-2.05	0.10-1.20	< 0.03-0.33	0.005-0.12
Zn (mg/l)	0.03-120	5.3-155	< 0.01-6.70	0.1-0.7

avec majoritairement des acides fulviques. D'autres auteurs contestent cette méthodologie et rapportent que la seule utilisation de paramètres globaux ne suffit pas de définir l'état de stabilisation d'une décharge. Millot (1986) et Ramade (1998) ont proposé une classification des lixiviats selon l'âge de la décharge en utilisant des paramètres physico-chimiques et en introduisant la notion de biodégradabilité avec le rapport DBO<sub>5</sub>/DCO.

TAB. 1.5 – Classification du lixiviat selon la biodégradabilité et la stabilité des déchets en fonction du rapport DBO<sub>5</sub>/DCO (Berthe, 2006)

Age de la décharge	Rapport DBO <sub>5</sub> /DCO	Biodégradabilité	Stabilité Millot (1986) et Ramade (1998)
< 5 ans	> 0.3 (Millot, 1986) > 0.5 (Swana, 1997)	moyenne	Lixiviat jeune (phase acidogénèse)
5 - 10 ans	0.1-0.3 (Millot, 1986) 0.1-0.5 (Swana,1997)	faible	Lixiviat intermédiaire (phases acétogénèse)
> 10 ans	< 0.1	très faible	Lixiviat stabilisé (phases de méthanogénèse)

#### 1.2.4 Les composés récalcitrants dans le lixiviat

Le terme récalcitrant signifie difficile, mais pas forcément impossible à dégrader. Cependant ceux qui sont présent dans le lixiviat résistent à la dégradation biologique, ils ont une nature xénobiotique (Kurniawan, 2008). Ces composés sont couramment présents dans le lixiviat, leurs concentrations varient d'une décharge à une autre, selon le type de déchet déposé dans la décharge, les méthodes de prélèvement, les points de prélèvement et les procédés analytiques utilisés. Leurs concentration sont plus ou moins élevées dans

un lixiviat stabilisé que dans un lixiviat jeune (**Kjeldsen et al. 2002**). Beaucoup de méthodes analytiques sont relativement limitées dans leur applicabilité pour identifier ces composés dans le lixiviat, même la CG/SM, un instrument largement appliqué dans l'analyse du lixiviat, est incapable de détecter environ 80 % des composés organiques présent dans le lixiviat (**Kurniawan, 2008**).

Cette complexité est causée par la superposition des pics qui reste une question pré-occupante, et comme résultat, elle ne fournit aucune information sur l'identité de ses composés, l'estimation de leur toxicité, la bioaccumulation, ou leurs persistance. C'est également la difficulté de déterminer l'origine des composés réfractaires identifiés, comme elle pourrait être relâchée directement par les déchets initialement déposés ou pourrait être les produits de la métabolisation microbienne (**Kurniawan, 2008**).

Les composés réfractaires incluent la matière organique dissoute, les macro-composés inorganiques, l'azote ammoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ), les métaux lourds et les composés xénobiotiques (COX) (T. A. Kurniawan, 2008). Les composés xénobiotiques proviennent des déchets chimiques et industriels tels que les produits chimiques de jardinage, les produits d'épuration des ménages, le matériel électrique et électronique, les batteries, les colorants et les produits pharmaceutiques et vétérinaires. Ces composés incluent les hydrocarbures aromatiques (ex. le xylène, le benzène et l'éthylbenzène provenant des produits pétroliers), hydrocarbures cycliques, composés bicycliques, les hydrocarbures halogénés (ex. tétrachloroéthylène, trichloréthylène, phénols, pesticides et phthalates) ont été trouvés en forte concentration dans le lixiviat (**Bodzek et al., 2004 ; Mohammadzadeh, 2007 ; Mohobane, 2008 ; Kurniawan, 2008**).

#### 1.2.4.1 Les acides humiques

Les substances humiques sont des molécules réfractaires avec un poids moléculaire allant de 1 000 à 10 000 Da, isolé de l'eau sur des résines échangeuse d'ions (XAD), Ce terme est employé comme nom générique pour décrire le matériau coloré en jaune-noire ou ses fractions obtenues sur la base des caractéristiques de solubilité et d'adsorption, L'acide humique est la fraction qui se précipite à un pH inférieur à 2,0 et l'acide fulvique qui reste en solution à pH 2,0. Leur composition élémentaire est approximativement 50 % de carbone, 4 à 5 % d'hydrogène, 35 à 40 % d'oxygène, de 1 à 2 % d'azote, et plus moins de 1 % de soufre et de phosphore. Les principaux groupement fonctionnels incluent : l'acide carboxylique, hydroxyle phénolique, groupement carbonyle et d'hydroxyle (**Tipping, 2004**).

- **Dégradation** : Une fois formées, les substances humiques résistent à la dégradation. Elles sont réfractaires, ceci est dû à leur hétérogénéité chimique et physique, qui limite l'évolution des enzymes dégradantes. Elle tendent à être moins susceptibles au fractionnement une fois adsorbés par des minerais ou complexés avec les ions métalliques, particulièrement  $\text{Al}^{3+}$  (**Tipping, 2004**)

Néanmoins, la dégradation se produit. Un certain nombre de micro-organismes avec la capacité de métaboliser les substances humiques ont été isolés du sol. Jones (1992) a conclu que dans les lacs riches en substances humiques, le métabolisme par les bacterioplanctons est un procédé significatif, possible par le fractionnement photochimique des substances humiques biologiquement réfractaires pour fournir des produits organiques biologiquement labiles d'un faible poids moléculaire (**Tipping, 2004**).

- **Réactions photochimiques** : Les substances humiques jouent un rôle important dans le procédé photochimique impliquant la génération des produits instables (photoréactants). Leur interaction avec l'énergie de la lumière mène à la genèse des radicaux peroxydes, des superoxydes, des radicaux hydroxyles, des électrons hydratés et des peroxydes d'hydrogène. Ces substances entrent alors dans des réactions avec d'autres substances actives (**Tipping, 2004**).

#### 1.2.4.2 L'azote ammoniacal $\text{NH}_4^+$

Parmi les polluants réfractaires cités précédemment, l'azote ammoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ), a été identifié non seulement comme un polluant à long terme, mais également comme cause primaire de toxicité aigue. Si  $\text{NH}_4^+$  est stable dans les conditions d'anaérobies et puisque qu'il n'y a aucun mécanisme pour sa biodégradation dans les conditions méthanogénique, il est accumulé dans le lixiviat. D'autres étude menée sur 43 décharges Finlandaise conduite par Assmuth et Strandberg (1993), la concentration de  $\text{NH}_4^+$  a une tendance ascendante de 500 à 1 500 mg/l. (**Kurniawan et al., 2006**)

### 1.3 Les stratégies de gestion du lixiviat

Puisque le lixiviat est considéré comme nuisible à l'environnement, il est important de réduire au minimum sa production. Une stratégie de contrôle du lixiviat comporte les techniques suivantes (**Bodzek et al., 2004**)

1. Réduction des déchets mis en décharge, particulièrement les déchets biodégradables et dangereux, par la collecte séparée, le recyclage et l'incinération.
2. La maîtrise de l'entrée de l'eau. Ceci peut être réalisé par le revêtement de remblai avec un sol approprié à la végétation, le tassement élevé des déchets et l'organisation des remblais possiblement dans les zones à faible précipitation.

L'autre stratégie, la plus commune, consiste en élimination/traitement du lixiviat. Le principe est d'éviter n'importe quel contact du lixiviat avec l'environnement. Afin d'exécuter ce projet, le lixiviat est récupéré à la base du remblai par un réseau de collecte qui est mis en place. Les eaux de lixiviation son capté dans des réservoirs de rétention qui seront ensuite transportés par des camions-citernes vers une station du traitement (**Chatagnier, 2001**). Pour le traitement du lixiviat, une combinaison de différents procédés biologiques, chimiques, et physiques est exigée (**Bodzek et al., 2004**).

## 1.4 Impact du lixiviat

Le lixiviat renferme des composés organiques, minéraux et des métaux lourds en forte concentration. La plupart de ces constituants peuvent être toxiques et peuvent avoir des impacts négatifs sur l'environnement de surface et sur les eaux souterraines. Ceci peut affecter l'homme et la flore animale et végétale.

### 1.4.1 Impact sur l'environnement

Bien que le lixiviat comporte de nombreux constituants chimiques avec des concentrations hautement variables, plusieurs auteurs n'ont pas choisi des composants spécifiques, mais ont pris le lixiviat comme entité. Ces auteurs ont indiqué la toxicité potentielle du lixiviat sur divers organismes tels que les algues, les poissons, les souris, les plantes et les bactéries (**Linderoth, 2006**).

Dans son étude sur la toxicité du lixiviat sur les poissons, Linderoth (2006), a signalé que le lixiviat peut avoir des effets sur la reproduction des femelles et sur la fonction endocrine, elle rapporte aussi qu'un lixiviat dilué injecté dans des souris provoque une morphologie anormale du sperme. Des dommages cytogénétiques parues sur des plantes et des cellules bactériennes ont été signalés par d'autres auteurs.

Cependant, la toxicité du lixiviat est souvent attribuée à sa teneur en ammoniacale. Dans des conditions d'aérobioses, l'ammoniacale contenu dans le lixiviat peut être transformé par nitrification en nitrate qui est ensuite assimilée par des plantes. Quand le nitrate est combiné à du phosphate, la condition peut mener à l'eutrophisation des cours d'eaux de surface et améliorer par conséquent l'épanouissement des algues, qui peuvent épuiser l'oxygène dissous et avoir des effets toxiques sur la vie aquatique. Dave et Nilsson (2005) ont conclu que la toxicité aigüe des puces d'eau (*Ceriodaphnia dubia*) a été provoquée par l'ammoniacale contenu dans le lixiviat tandis que des effets sur la reproduction étaient provoqués par les nitrites (**Linderoth, 2006**). Le lixiviat présente également un risque hygiénique puisqu'il contient des micro-organismes nuisibles tels que *Escherichia coli* et des Streptocoques dont les quantités sont d'environ  $10^6$  à  $10^7$  dans 100 mL (**Bodzek et al. 2006**).

### 1.4.2 Impact sur la santé humaine

Bien qu'il y ait beaucoup d'études sur la toxicité et d'autres propriétés défavorables du lixiviat sur l'environnement, les études portées sur son impact sur la santé humaine sont rares. Néanmoins, plusieurs composants chimiques trouvés peuvent nuire à la santé si ils sont présents dans l'eau potable. Le Mercure, qui est un composant courant dans les lixiviats, est considéré comme le métaux plus toxique des métaux lourds, suivi du cadmium et du plomb.

### 1.4.3 Intrusion de lixiviat dans les eaux souterraines

De nombreux cas de la pollution des eaux souterraines par le lixiviat des décharges d'ordures non protégés sont rapportés par plusieurs auteurs (**Arneht et al., 1987** ; **Achour et Boumechhour, 2002** ; **Kjeldsen et al., 2002**). Et puisque la production et le transfert du lixiviat vers l'eau de surface et les eaux souterraines se produisent pendant la durée active de la décharge et persistent une dizaine d'années après sa fermeture, il est essentiel d'évaluer les risques liés à la contamination des eaux souterraines (**Ashrafi, 2004**).

#### 1.4.3.1 Les facteurs influençant la migration de lixiviat à travers le sol

Lorsque le lixiviat est produit dans une décharge d'ordures, il s'infiltré par gravité vers le bas et dans l'absence d'une barrière de faible perméabilité à la base, il peut lessiver dans la nappe aquifère sous-jacentes. Généralement le lixiviat passe en premier dans les zones non saturées puis vers les zones moins saturées. Il est très important de considérer le mouvement dans ces deux zones. La zone non saturée est souvent la première ligne de défense naturelle contre la pollution des eaux souterraines, et puisque le mouvement de l'eau à travers cette zone est lent et confiné par la taille des pores et l'importance de la surface spécifique, il fournit un environnement très favorable pour limiter le mouvement de polluant selon le type du sol.

Les polluants sont aussi atténués par des réactions chimiques qui ont lieu pendant le transport au niveau des pores. Ces réactions peuvent se produire entre le polluant et les particules du sol ou entre le polluant et le liquide du pore. Parmi ces réactions, le processus d'adsorption peut être le facteur le plus important ayant la capacité d'atténuer les contaminants dans une solution. L'adsorption est un processus dans lequel les polluants sont liés à un solide, et par conséquent, les polluants sont enlevés de l'eau en mouvement.

Certains auteurs ont calculé que ça prendrait entre 500 et 1700 ans avant que la quantité de matière organique d'un lixiviat soit réduite à 20 mg/l et de 55 à 80 ans pour que la concentration en  $\text{NH}_4^+$  chute à 5 mg/l (**Henry, 1999**). Donc, si aucune mesure n'est prise pour éviter l'accès de l'eau dans les déchets mis en décharge, cela faciliterait le transfert des contaminants à partir du solide aux phases liquides et de ce fait poserait potentiellement une menace grave aux eaux souterraines. Une fois que le lixiviat infiltre les eaux souterraines, il est difficile et cher de recycler cette eau, qui serait hypothétiquement un danger, non seulement pour les organismes aquatiques mais également pour la santé publique à long terme (**Kurniawan, 2008**).

## Chapitre 2

# Les procédés d'oxydation avancée pour le traitement des effluents aqueux

### Introduction

Les procédés d'oxydations avancées (POAs) sont des techniques chimiques d'oxydation capables de produire des radicaux libres réactifs in situ, principalement le radical hydroxyle ( $\text{OH}^\circ$ ). Le concept a été initialement établi par Glaze et al. (1987). Comme il est indiqué dans le tableau 2.1, à l'exception de la fluorine, le potentiel redox de ce radical est très élevé en rivalisant avec d'autres réactifs. En outre, c'est un oxydant non sélectif qui est en mesure d'oxyder un large éventail de molécules organiques (tableau 2.2). (Al-Momani, 2003 ; O'Shea 2003 ; Sauer et al., 2006 ; Olalla, 2007 ; Huchon, 2007 ; Montaña, 2007 ; Peñarroya, 2007)

TAB. 2.1 – Potentiel redox des différentes espèces oxydantes ( $T = 25\text{ C}^\circ$ ) (Olalla, 2007 ; Montaña, 2007 ; Peñarroya, 2007 ; Wang et al., 2008)

Oxydant	Potentiel redox $E^\circ$ (V)
Fluorine	3.03
Radical hydroxyle ( $\text{OH}^\circ$ )	2.80
Oxygène atomique (O)	2.42
Ozone ( $\text{O}_3$ )	2.07
Peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	1.78
Permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ )	1.67
Dioxyde du chlore $\text{ClO}_2$	1.57
Acide Hypochloreux ( $\text{HOCl}$ )	1.49
Chlore $\text{Cl}_2$	1.36

Les réactions d'oxydation qui produisent des radicaux hydroxyles tendent à être suivies par des réactions supplémentaires d'oxydation entre le radical et d'autres substances jusqu'à ce que des produits oxydés stables soient formés. Les réactions d'oxydation du radical hydroxyle avec les composés organiques sont bien connues (Fig. 2.1). Ce sont des réactions électrophiles qui se produisent principalement par abstraction de l'atome d'hydrogène des liaisons C-H, N-H, ou O-H, par addition des groupements OH aux liaisons C=C et/ou aux noyaux aromatiques, ou par transfert d'électron. Ces processus réactionnels dépendront des caractéristiques électroniques du composé organique. Généralement ils mènent à une dégradation complète, donnant des acides minéraux correspondants, l'eau, et le dioxyde de carbone. (O'Shea, 2003 ; Montaña, 2007 ; Olalla, 2007).

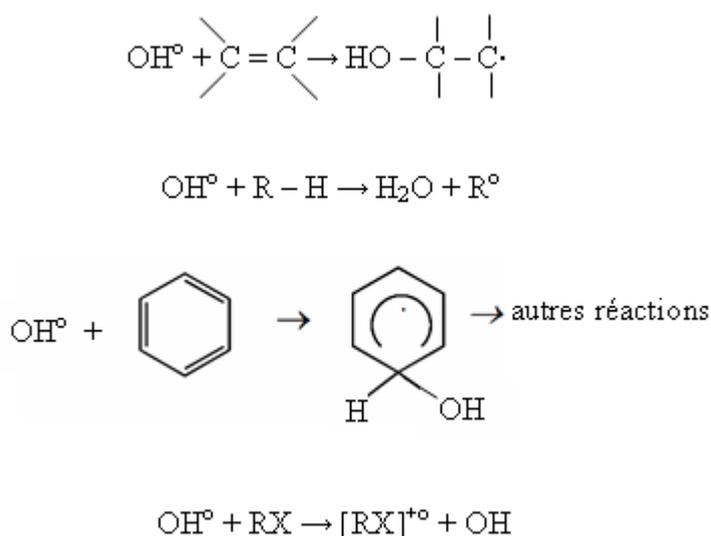


FIG. 2.1 – Les réactions d'oxydation du radical hydroxyle avec les composés organiques

TAB. 2.2 – Les composés oxydables par le radical hydroxyle (Al-Momani, 2003)

Acides	Formique, Gluconique, Lactique, Malique, Propionique, Tartrique,
Alcools	Benzyle, Ethanol, Ethylène Glycol, Glycérol, Isopropanol, Méthanol,
Aldéhydes	Acétaldéhyde, Benzaldéhyde, Formaldéhyde, Isobutyraldéhyde, Trichloroacétaldéhyde,
Aromatiques	Benzène, Chlorobenzène, Chlorophénol, Créosote, Dichlorophénol, hydroquinone, p-nitrophénol, Phénol, Toluène, Trichlorophénol, Xylène, trinitrotoluène
Amines	Aniline, Les amines cycliques, Diéthylamine, Diméthylformamide, Propanediamine, n-Propylamine,
	Anthraquinone, Diazo, Monoazo,
Les colorants	Anthraquinone, Diazo, Monoazo,
Cétone	Dihydroxyacétone, methyl-ethyl-cétone

La minéralisation de la majeure partie de la matière organique est possible quand le radical hydroxyle est la principale substance oxydante présente en solution. C'est l'un des principaux avantages de ce procédé, puisque d'autres techniques chimiques d'oxydation donne la plupart du temps, naissance à des composés secondaire, éventuellement toxiques. Cet avantage permet d'accoupler ce procédé aux systèmes biologiques (**Morais et Zamora, 2005 ; Olalla, 2007**).

Les POAs s'opèrent habituellement à température et à pression ambiante, Ils peuvent être classifiés en considérant la phase où le procédé a lieu. Par conséquent, des procédés homogènes ou hétérogènes peuvent être différenciés, ou selon la méthode utilisée pour produire le radical hydroxyle (chimique, photochimique, sonochimique ou par les techniques radiolytiques). De cette façon, des procédés photochimiques et non-photochimiques peuvent être distingués (tableau 2.3).

TAB. 2.3 – Les POAs photochimiques et non-photochimiques les plus importants (Al-Momani, 2003; Montaña, 2007).

Procédés non-photochimiques	Procédés photochimiques
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub> /UV ( $\lambda \leq 320$ nm)
O <sub>3</sub> /Ultrason	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV ( $\lambda \leq 300$ nm)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Ultrason	O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV ( $\lambda \leq 320$ nm)
Faisceau d'électrons	Photocatalyse Hétérogène (TiO <sub>2</sub> /UV) ( $\lambda \leq 400$ nm)
Electro-Fenton	Photo-Fenton (Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV) ( $\lambda \leq 550$ nm)

La variété des POAs vient du fait qu'il y a beaucoup de méthodes pour produire le radical hydroxyle. En revanche, il faut prendre en compte le fait que certains de ces procédés fait usage de quelques réactifs chers ; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et/ou O<sub>3</sub>. Ils ne doivent donc pas être appliqués s'il y (a/existe) un autre processus plus économe.

Un autre aspect qui concerne l'application des POAs est la charge organique de l'eau, exprimé en général par la DCO (demande chimique en oxygène). Si la DCO est supérieure à 10 g.l<sup>-1</sup>, la nécessité des réactifs augmente, ce qui rend le coût de traitement plus important (**Al-Momani, 2003**). La convenance d'une technologie du traitement de l'eau selon la DCO est illustrée dans la figure 2.2

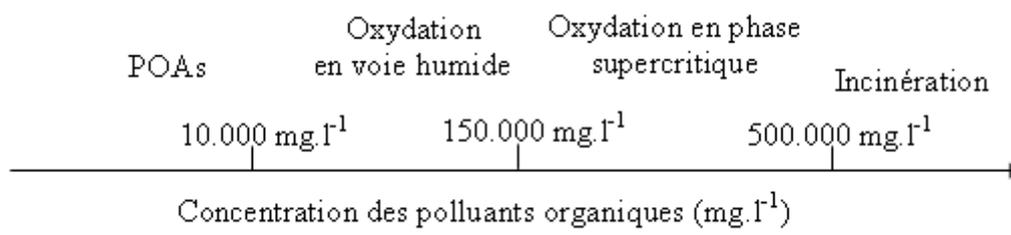


FIG. 2.2 – Domaine d'application des POAs en fonction de la charge organique (Al-Momani, 2003)

## 2.1 La photocatalyse hétérogène, principes et généralités

La décontamination des eaux polluées par le traitement photocatalytique a été suggérée comme technique viable, peu coûteuse et favorable à l'environnement (Montaño, 2007). La photocatalyse hétérogène est une technologie de type POA basée sur la production et l'utilisation des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\circ$ ). Elle repose sur l'utilisation de l'oxygène, de la lumière et des particules d'un semi-conducteur ( $\text{TiO}_2$ ). Les recherches qui ont été menées durant la dernière décennie, montrent essentiellement que tous les aliphatiques chlorés (excepté le tétrachlorure de carbone), les composés aromatiques chlorés, plusieurs pesticides, herbicides, agents tensioactifs et colorant sont complètement ou partiellement oxydés en produits inoffensifs (Olalla, 2007 ; Simon et al., 2008).

### 2.1.1 Catalyse, catalyse hétérogène et photocatalyse

Un procédé qualifié de durable s'il permet d'optimiser l'utilisation des ressources tout en minimisant la génération de déchets. La catalyse est un outil important et dans ce cas, c'est la clé de la durabilité (Rothenberg, 2008). Elle peut être considérée comme une ombrelle pour décrire n'importe quel procédé, dans lequel une substance accélère la réaction. Seuls quelques procédés peuvent être trouvés sous l'ombrelle de la catalyse : la photocatalyse, la catalyse thermique, la catalyse acido-basique, la catalyse redox et la catalyse enzymatique. La photocatalyse, en particulier, est devenue une zone d'étude de plus en plus importante et un sujet de recherche pour toutes les sciences y compris la physique, la médecine, la pharmacie et la science de surface. Elle est étudiée aujourd'hui pour résoudre une variété toujours grandissante de problèmes écologiques.

– **La catalyse :**

La catalyse est l'action par laquelle une substance accélère une réaction chimique par abaissement de l'énergie nécessaire à la réaction, cette substance est appelée catalyseur. A l'issue de la réaction, le catalyseur est transformé de façon transitoire dans le processus réactionnel puis, du moins en principe, totalement régénérée. Chaque molécule du catalyseur participe dans des cycles consécutifs, ainsi, une petite quantité de catalyseur sera suffisante. (McCormick, 2006 ; Huchon, 2007 ; Rothenberg, 2008).

– **Catalyse hétérogène :**

En catalyse hétérogène, le catalyseur, une substance solide, et le substrat (un gaz ou un liquide), sont présent dans des phases différentes. Le substrat pénètre dans le cycle catalytique (adsorbé sur la surface du catalyseur) et les produits partent, alors que le catalyseur est transformé, mais retrouve sa forme initiale à la fin du cycle. Ces réactions élémentaires simples sont réversibles, ainsi que le cycle catalytique. Ce phénomène est connu sous le nom principe de la réversibilité microscopique (Huchon, 2007 ; Rothenberg, 2008).

– **La photocatalyse :**

Le terme "photocatalyse" a fait l'objet de beaucoup de débats. Elle est définie par Bosc (2004), comme une modification de la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière en présence d'une substance, appelée photocatalyseur. Le terme du catalyseur est remplacé par photocatalyseur. Cependant, pour Sarantopoulos (2007), La définition correcte de la photocatalyse inclut le procédé de photosensibilisation par lequel une altération photochimique est réalisée sur une espèce chimique résultant de l'absorption initiale d'une radiation par des photo-sensibilisateurs. En termes d'ingénierie, la photocatalyse consiste à faire circuler dans un réacteur contenant un catalyseur l'effluent chargé en polluant. Le réacteur est soumis à un rayonnement d'ultra violet, gamme de longueur d'onde de contenu énergétique suffisant pour assurer via le catalyseur la production de radicaux libre  $\text{OH}^\circ$  au pouvoir fortement oxydant (Goetz et al., 2008).

– **La photocatalyse hétérogène :**

La photocatalyse hétérogène met en jeu des photo-réactions à la surface du catalyseur solide : si le processus de photo-excitation initiale se produit sur une molécule adsorbée, laquelle alors interagit avec le catalyseur, le processus est appelé photo-réaction catalysée, par contre, si ce processus a lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photo-excité réagit alors avec une molécule adsorbée, on parle de photo-réaction sensibilisée. Elle fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à un semi-conducteur photo-sensibilisateur (Sarantopoulos, 2007).

### 2.1.2 Théorie de la photocatalyse hétérogène

En 1972, Fujishima et Honda ont découvert que la molécule d'eau se scinde lors de l'illumination d'une électrode du  $\text{TiO}_2$ . Cette découverte a attiré une attention mondiale et elle a déclenché une énorme activité de recherche dans de nombreux laboratoires, particulièrement après la crise pétrolière en 1973. Des efforts sont effectués partout dans le monde pour trouver les semi-conducteurs qui emploient le spectre solaire effectivement pour décomposer l'eau et produire de l'hydrogène comme source d'énergie propre et renouvelable alternative de pétrole (Fujishima, 2007).

En même temps, cela n'a pas pris un bon moment pour que les scientifiques réalisent que cette réaction redox originale pourrait être appliquée à la destruction des polluants organiques et minéraux pour la protection de l'environnement. Carey et al. (1976), ont montrés la dégradation photocatalytique du diphényle et de chlorobiphényle en présence du dioxyde de titane. Puis, Frank et barde (1977), ont vérifié pour la première fois les possibilités d'oxydation photocatalytique hétérogène d'ion de Cyanure (un polluant industriel fréquent) dans les solutions aqueuses utilisant la poudre d'anatase et de rutil. Dans les dernières trois décennies, un grand numéro d'études de recherches ont été enregistrés et plusieurs revues ont été publiées sur la photocatalyse hétérogène et ses applications dans la remédiation des pollutions (Fig.2.3). (Peñarroya, 2007 ; Olalla, 2007).

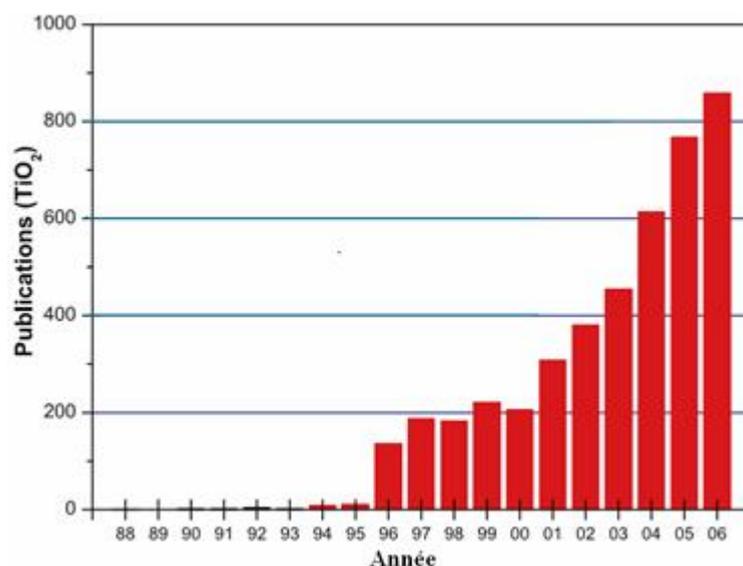


FIG. 2.3 – Nombre de publication impliquant le TiO<sub>2</sub> dans le traitement de l'eau et de l'air (Olalla, 2007)

### 2.1.3 Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>)

Le dioxyde de titane est un oxyde du métal. Et puisque il est peu cher, présente une bonne stabilité thermique, chimiquement et biologiquement inerte, non toxique et peut favoriser l'oxydation des composés organiques, y compris l'inactivation des micro-organismes, il est employé intensivement dans des études du laboratoire et dans les installations pilotes comme photocatalyseur pour la réduction de la pollution (McCormick, 2006).

Le TiO<sub>2</sub> trouve également son application dans le domaine industriel, il est utilisé comme pigment blanc dans l'industries du papier, de la peinture, de plastique et électronique. Il est également employé dans la protection solaire comme amortisseur des radiations UV, il est utile aussi comme détecteur de gaz (CO et CH<sub>4</sub>) à température élevée (McCormick, 2006).

#### 2.1.3.1 TiO<sub>2</sub> comme photocatalyseur

Un photocatalyseur est défini comme substance qui est lancée par l'absorption d'un photon et accélère la vitesse d'une réaction, sans être consommée. Les facteurs qui influencent l'activité de photocatalyseur incluent : la structure, la dimension particulière, les propriétés extérieures, la préparation et la résistance aux stress mécaniques (Lasa et al., 2005). Suri et al. (1993) démontrent le fait que l'activité de la photoconversion est une fonction des propriétés du catalyseur, les espèces organiques à dégrader et les conditions expérimentales. Ils ont montré qu'un catalyseur ayant une activité plus élevée avec un composé ne pourrait pas nécessairement être le meilleur catalyseur pour la destruction des autres espèces organiques (Lasa et al., 2005).

Parmi les oxydes métalliques, le  $\text{TiO}_2$  est le matériau le plus utilisé en photocatalyse et le plus efficace pour la dégradation des polluants. McCormick (2006), rapporte qu'en mars 2006, il y avait presque 33.000 références aux travaux de recherche relatifs au dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) sur ISI (Web of Science Database) et 95.6% d'articles "  $\text{TiO}_2$ -photo " sont procurable. D'autres semi-conducteur semblent aussi utilisables que le  $\text{TiO}_2$ , mais soit ils ne résistent pas aux solution acides, tel est le cas de l'oxyde de zinc, ou dégradés durant leur utilisation et, en conséquence, n'ont pas les mêmes perspectives d'application que le  $\text{TiO}_2$  (Bosc, 2004 ; Lasa et al., 2005 ; Olalla, 2007).

### 2.1.3.2 Formes cristallines de $\text{TiO}_2$

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur qui existe sous trois formes cristallines principale : le rutile, l'anatase et la brookite (McCormick, 2006 ; Chardin et al., 2007). Un grand nombre de formes sont obtenues également sous hautes pressions (Bosc, 2004).

Deux formes cristallines du  $\text{TiO}_2$  ont une activité photocatalytique : l'anatase et le rutile (Bosc, 2004). Cependant Il a été montré que l'anatase montre une activité photocatalytique supérieure à celle du rutile, elle assure une recombinaison réduite des paires électron-trou et elle est le sujet de la plupart des études portant sur la photocatalyse (O'Shea, 2003 ; Bosc, 2004 ; Lasa et al., 2005 ; Chardin et al., 2007), La forme rutile reste largement utilisée dans l'industrie et ces performances photocatalytiques dépendaient fortement du procédé de préparation et de la nature du composé à traiter (Bosc, 2004).

La forme commerciale du  $\text{TiO}_2$  la plus largement utilisée en photocatalyse provient de la compagnie Allemande Degussa sous le nom du  $\text{TiO}_2\text{-P}_{25}$ . Il est fabriqué par la décomposition dans une flamme du  $\text{TiCl}_4$  a haute température (supérieure à 1200 °C) en présence d'hydrogène et d'oxygène. Ce produit formé d'environ 80 % d'anatase et de 20 % de rutile, possède une surface spécifique de  $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , une densité de  $0.05 \text{ g.mL}^{-1}$  et des tailles de particules de l'ordre de 20 à 30 nm. (Bessekhoad, 2003 ; O'Shea, 2003 ; Bosc, 2004). Ce catalyseur possède une excellente photoactivité et donne des meilleurs résultats dans la minéralisation de polluants, principalement en raison des effets synergiques en interaction entre les deux polymorphes différents (Olalla, 2007).

L'autre forme est le Hombikat UV I00, il a une composition de 100 % anatase, possède une surface spécifique de  $289 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , une taille de particule de 20 - 30  $\mu\text{m}$ . et une densité apparente de  $0.35 \text{ g.mL}^{-1}$ . Ce type du dioxyde de titane peut être fabriqué a partir d'une solution aqueuse de sulfate de titane de laquelle on précipite l'hydroxyde de titane (Cohen, 2004).

TAB. 2.4 – Propriétés générales des différentes phases de TiO<sub>2</sub> (McCormick, 2006).

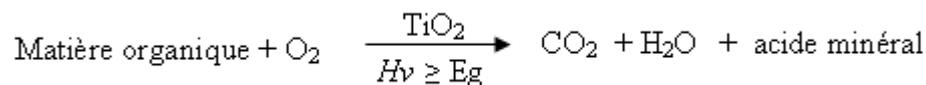
	Phase		
	Rutile	Anatase	Brookite
Structure cristalline	Tétragonale	Tétragonale	Orthogonale
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	4.2743	3.895	4.123
Bande de gap (eV)	3.02	3.23	
Constante diélectrique	>100	31	
Conductivité thermique (W/m/K)	6.69 (100 °C) 3.34 (1200 °C)		
Point de fusion	1840		

### 2.1.3.3 Principaux aspects de la photoactivité du TiO<sub>2</sub>

Il y a trois principaux aspects de la photoactivité du TiO<sub>2</sub> : génération photovoltaïque d'électricité, l'oxydation photocatalytique (OPC) et le phénomène de superhydrophilicité photo-induite. Seulement les deux derniers aspects sont décrit ultérieurement, puisque notre intérêt est l'adsorption et les réactions d'oxydation de films organiques (**Fujishima et al., 2000 ; Chin, 2008**).

## 2.2 Principe de la photocatalyse hétérogène appliquée à la dégradation de composés organiques en solution aqueuse

Quand un photocatalyseur tel que le TiO<sub>2</sub> est irradié avec une lumière d'énergie suffisante, une paire d'électron-trou produite est capable de participer aux réactions chimiques avec les molécules adsorbées. L'oxygène réagit avec une espèce organique sur le semi-conducteur éclairé qui produit le dioxyde du carbone, l'eau et un acide minéral qui dépend de l'espèce organique. La réaction de la décomposition du photocatalytique peut être résumée comme suit (**McCormick, 2006**).



La compréhension des voies chimiques par lesquelles la dégradation des polluants organiques est réalisée est d'en raison d'intérêt pratique considérable pour la possibilité d'augmenter le régime du dégradation et de réaliser la minéralisation complète. Il est également d'intérêt de connaître les voies chimiques de la dégradation pour prévoir les produits intermédiaires, leur évolution dans le temps, les temps du traitement et la toxicité éventuelle de l'effluent, parce que le changement des conditions du traitement pourrait former des substances différentes aux concentrations différentes. Ce problème adresserait la compatibilité environnementale du procédé (**Minero et al., 2003**).

Selon les premiers travaux, la réactivité liée au  $TiO_2$  a été assignée pour libérer des radicaux  $OH^\circ$ , mais plus récemment, la substance oxydante a été identifiée en tant que les radicaux liés aux radicaux  $OH^\circ$  et les trous photo généré. La réaction du substrat avec ces substances exigerait l'adsorption directe des composés organiques à la surface adjacente du semi-conducteur. Cependant, ces deux voies impliquent différents mécanismes (**Minero et al., 2003**).

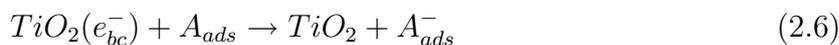
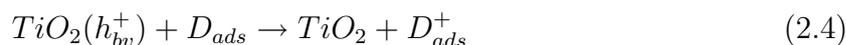
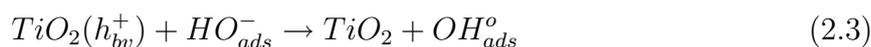
### 2.2.1 Mécanisme de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse permet de réaliser des réactions chimiques en présence de la lumière. Elle repose sur la génération de paires électron-trou via deux mécanismes d'excitation différents. Quand un photon d'une énergie  $E_p = h\nu$  excède l'énergie de la bande de gap ( $E_g$ ) d'un semi-conducteur, un électron de la bande de valence ( $e^-_{bv}$ ) peut être promu à la bande de conduction ( $e^-_{bc}$ ) et laissant un trou ( $h^+_{bv}$ ), le deuxième mécanisme implique la photo excitation d'une molécule pigmentée adsorbée sur la surface de semiconducteur (**Bessekhouad, 2003 ; Lasa et al., 2005 ; McCormick, 2006**)

Après le rétablissement des paires électron-trou, les porteur de charges ( $e^-_{bc}$ ) et les  $h^+_{bv}$  peuvent se recombiner soit à la surface, soit au sein du semiconducteur en quelques nano-seconde. L'énergie ainsi perdue est dissipée sous forme de chaleur. Dans le cas contraire, les  $e^-_{bc}$ , et les  $h^+_{bv}$  migrent vers la surface pour réagir avec un accepteur (A) ou un donneur (D) d'électron adsorbé ou proche de la surface. Une vue d'ensemble schématique du mécanisme photocatalytique est représenté dans la figure 2.4 (**Bessekhouad, 2003 ; Chardin et al. 2007 ; Olalla, 2007**).

### 2.2.2 Mécanisme réactionnel

Le processus photocatalytique hétérogène est une succession complexe de réactions qui peuvent être représentée dans le cas du  $TiO_2$  dans une solution contenant deux couples redox comme suit : (**Bessekhouad, 2003**)



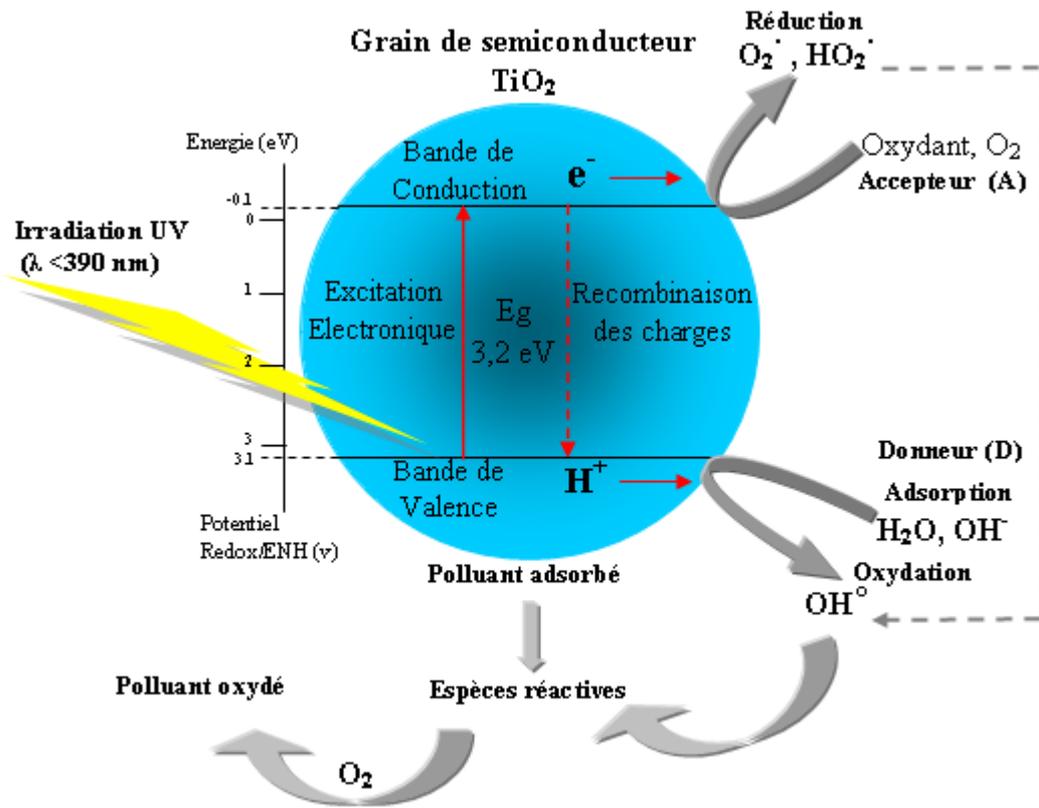
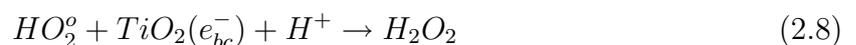
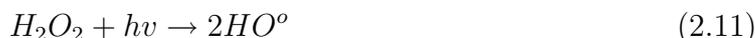


FIG. 2.4 – Présentation schématique des processus qui se produisent au cours de la photocatalyse hétérogène après irradiation d'une particule d'un semi-conducteur (McCormick, 2006 ; Chin, 2008)

Le phénomène d'oxydation photocatalytique (OPC) reste à nos jours un débat de recherche. Est ce que les molécules sont directement oxydées à la surface du semiconducteur ou par l'intermédiaire des radicaux  $\text{OH}^\circ$  sous leurs formes libres ou adsorbées ? Dans tous les cas, le produit final de l'oxydation d'un substrat organique conduit à la formation de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  (Bessekhouad, 2003 ; Chin, 2008). Généralement le produit A est l'oxygène. Ce dernier est transformé en radical super oxyde anionique ( $\text{O}_2^{\circ-}$ ) puis en  $\text{OH}^\circ$ , le  $\text{HO}_2^\circ$  est aussi réactif, mais plus faible que le radical  $\text{OH}^\circ$ .  $\text{HO}_2^\circ$  peut se combiner aussi avec  $\text{H}^+$  pour former  $\text{H}_2\text{O}_2$  encore moins réactif. Ces derniers représente une forme additionnelle de radicaux, contribuant à la dégradation de produits organiques. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :





Le phénomène de superhydrophilicité photo-induite ainsi présenté par Fujishima et al. (2000), a été structuré par deux mécanismes. Les électrons réduisent les sites cationiques de Ti(IV) en Ti(III) et les trous oxydent  $O_2^-$  en  $O_2$ . Ce dernier est projeté, créant des vides en surface sur lesquelles l'eau peut être adsorbé en tant que des groupement OH, en donnant à la surface de  $TiO_2$  sa nature hydrophilique. Ce procédé est résumé dans l'équation 2.13 (Chin, 2008). Fujishima et al. (2000) ont prouvé qu'en l'absence de lumière UV, l'angle de contact de l'eau sur le  $TiO_2$  est de  $72^\circ \pm 1^\circ$  (hydrophobe), alors qu'une illumination UV de  $1 \mu W/cm^2$  ramène cet angle à  $0^\circ \pm 1^\circ$  (hydrophile)



## 2.3 Application de la photocatalyse

Pour son application, une série de paramètres doivent être pris en considération. D'une part, le mécanisme d'adsorption sur le catalyseur sera dicté par le contaminant à traiter et par la température à laquelle cette étape doit se réaliser. Subséquemment, la nature du catalyseur, la configuration du réacteur et la source lumineuse employée influenceront, à leur tour, le déroulement du procédé photocatalytique. Finalement, le temps du séjour et les propriétés du l'écoulement, de même que le transfert massique seront établis pour une configuration du réacteur donnée, selon la quantité d'effluent à traité (Cohen, 2004).

Au cours des dernières années, l'intérêt croissant dans les techniques destructives pour le traitement des rejets, a entraîné de nombreuses recherche dans le domaine de la photocatalyse, le développement de nouveaux réacteur et leurs applications environnementaux. Toutefois, les nombreux résultats obtenus jusqu'à ce jour reflètent la sensibilité des paramètres étudiés et font de chaque système contaminant-réacteur-catalyseur-lampe un cas isolé, c'est-à-dire qu'il suffit de modifier l'un de ces éléments pour que la performance du procédé soit affectée. Tel est le cas de Bekbolet et al. (2002) qui démontrent que pour les mêmes conditions du traitement, le  $TiO_2$  de marque Degussa P25 est plus efficace que le  $TiO_2$  de marque Hombikat UV100 pour la dégradation de l'acide humique.

d'autre part Dijkstra et al. (2003) ont soulignés une variation de performance pour le traitement d'un même composé, l'acide formique, par des réacteurs à fibres, à membranes, tubulaire et a lit fixe. Encore, Peral et Ollis (1992) ont obtenu différents pourcentages de minéralisation pour la dégradation de diverses substances organiques : acétone, butanol,

butyralddhyde, formaldéhyde et *m*-xylène, en utilisant le catalyseur Degussa-P25 et le même montage.

### 2.3.1 Les réacteurs photocatalytiques pour le traitement de l'eau

Des réacteurs photocatalytiques utilisés pour le traitement des eaux peuvent être classifiés selon les caractéristiques de leur conception :

#### 1. **État du photocatalyseur :**

Dans la conception d'un réacteur de photocatalyse, l'un des points important relève du choix du catalyseur et de sa mise en forme. Deux grands types de réacteurs et procédés photocatalytiques sont actuellement en cours de développement et étudiés dans la littérature (**Goetz et al., 2008**) :

- Les réacteurs au catalyseur en suspension : les particules de catalyseur sont librement dispersées dans la phase liquide.
- Réacteurs au catalyseur immobilisés : le catalyseur ancré à un support fixe ou dispersé

#### **Type d'illumination :**

Les réacteurs peuvent être irradiés en utilisant :

- Des Lampes UV
- La lumière solaire

#### 2. **La position de la source d'irradiation :**

La position de la lampe ou la source d'irradiation est un dispositif de distinction d'un réacteur photocatalytique. La position de la lampe détermine différentes configurations :

- Réacteurs avec une source lumineuse immergée, la lampe est mise à l'intérieur de l'unité ;
- Réacteurs avec une source lumineuse extérieure, la lampe est située en dehors du récipient de réacteur ;
- Réacteurs avec des sources lumineuses distribuées, dans ce cas, l'irradiation est transportée de la source au réacteur par des moyens optiques tels que des réflecteurs ou des guides légers.

#### 2.3.1.1 Les réacteurs au catalyseur en suspension

Des configurations du réacteur contenant des particules en suspension (type slurry) ont été proposées comme les plus efficaces par rapport aux catalyseurs immobilisés sur des supports solides. La taille des particules influence deux caractéristiques importantes du photocatalyseur : sa surface spécifique et sa dispersion en solution. Diminuer la taille des particules augmente la surface de contact et améliore la dispersion de la poudre en solution, favorisant ainsi les interactions photons/catalyseur/polluant.

De telles comparaisons devraient être prise avec précaution, étant donné que d'autres paramètres tel que le rayonnement absorbé peut ne pas être le même dans chacun des

réacteurs. En effet, les particules ne sont pas illuminées de manière continue mais pendant de courts instants à cause de l'agitation. En outre, une fois la solution dépolluée, le catalyseur doit en être éliminé par filtration. Cette opération augmente la durée globale du traitement et le coût de l'installation (**Sarantopoulos, 2007**).

### 2.3.1.2 Réacteurs au catalyseur immobilisé

Les réacteurs photocatalytiques avec  $\text{TiO}_2$  immobilisé ont des configurations appropriées pour le traitement de l'eau. Ceux-ci incluent les réacteurs en lesquels le catalyseur est fixe (ancré) sur un support par l'intermédiaire des forces de surface physiques, ou par des liaisons chimiques. Ils permettent un flux continu des polluants et l'utilisation en continue du catalyseur, éliminant le besoin de post-traitement et la filtration. Toutefois, l'immobilisation d'un catalyseur sur un support génère des problèmes spécifiques. Seulement une partie du catalyseur est en contact avec le polluant due à une réduction de Surface spécifique (**O'Shea, 2003 ; Lasa et al., 2005**).

### 2.3.1.3 Source d'irradiation

La source de rayonnement ultraviolet (UV) est un ingrédient très important dans le procédé photocatalytique. Le rayonnement ultraviolet se rapporte à la radiation électromagnétique dans la gamme de longueurs d'onde se situe entre 200 et 400 nanomètre. Les lampes UV peuvent actionner le procédé photocatalytique. Elles sont faites de différents métaux comprenant le mercure, le sodium, zinc/cadmium et les gaz rares (néon, argon). Les lignes d'émission de mercure sont habituellement désirées pour piloter les réactions photochimiques. Des lampes UV peuvent être groupées en lampe de basse pression, de moyenne pression et haute pression (**Bosc, 2004 ; Lasa et al., 2005**).

En terme d'utilisation de la lumière naturelle, il est plus souhaitable d'initier cette réaction dans le visible. Pour cette raison, des études ont été menées pour déplacer le gap de  $\text{TiO}_2$  dans le visible. Il a été montré que le décalage vers le visible de la bande d'absorption du  $\text{TiO}_2$  est obtenu par le dopage par les métaux de transition comme V, Cr, Mn, Fe et Ni. Ce décalage dépend de la quantité de dopant introduite. L'efficacité dans le décalage est la suivante :  $\text{V} > \text{Cr} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Ni}$ . Ceci permet d'utiliser la lumière solaire plus efficacement et ce jusqu'à 20 à 30 % d'amélioration (**Bosc, 2004**).

- Influence de la lumière sur la mouillabilité de  $\text{TiO}_2$

L'illumination de  $\text{TiO}_2$  par une lumière UV, induit une modification de l'état de sa surface et permet ainsi un meilleur étalement de l'eau ou de molécule hydrophobes à sa surface, elle induit aussi le changement de la surface, hydrophobique à hydrophilique, ce phénomène chimique de surface a été observé sur  $\text{TiO}_2$  monocristallin et polycristallin déposés sur différents substrats (**Bessekhouad, 2003**). Initialement, ce phénomène a été attribué à l'oxydation de substance organique oleophilique adsorbée à la surfaces sous

illumination. Cependant, plus récemment une étude du phénomène par Chin, (2008) a permis de démontrer que la génération d'une surface amphiphilique est due à la réduction réversible de  $Ti^{+4}$  en  $Ti^{+3}$  sous illumination de  $TiO_2$ , ce dernier adsorbe préférentiellement les groupements hydroxyles.

### 2.3.2 Facteurs d'efficacité

#### 2.3.2.1 Influence des accepteurs d'électrons

La présence d'oxygène dans la solution est un facteur favorable dans la mesure où il limite les risques de recombinaison trou/électron. Des expériences ont montré que lorsque tout l'oxygène a été consommé, le processus s'arrête. Cependant, si on réinjecte de l'oxygène dans le milieu, la réaction redémarre (**Simon et al., 2008**). Une autre série d'expériences utilisant différents ratios d'oxygène/azote montrent que le taux d'oxydation augmente considérablement avec l'augmentation de la concentration en oxygène. Une comparaison des régimes de dégradation d'une série d'insecticides n'a expliqué aucune dégradation sous saturation d'argon, dégradation modeste sous saturation d'air, et une augmentation sextuple du taux de dégradation sous saturation d'oxygène (**O'Shea, 2003**). D'une manière générale, les procédés de la photocatalyse hétérogène sont plus performants si la concentration en oxygène dissous est élevée.

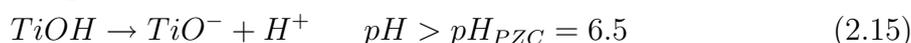
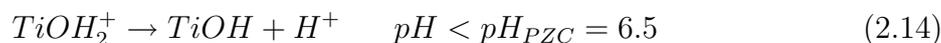
L'oxygène joue ce rôle et forme des espèces  $O_2^-$  très réactives. Cependant, l'oxydant inorganique le plus étudié pour son effet positif sur la cinétique de photodégradation est le peroxyde d'hydrogène. Celui-ci est en effet meilleur accepteur d'électrons que l'oxygène. De plus, l'eau oxygénée peut produire des radicaux hydroxyles OH par rupture photolytique dépendant de la longueur d'onde de la radiation incidente (**Simon et al., 2008**).

Toutefois, Une injection d'oxygène dans le réacteur n'est pas toujours nécessaire. En effet, l'eau peut s'oxygéner par agitation et échange avec l'atmosphère et la différence entre l'air et l'oxygène pur n'est pas drastique. Ceci est très encourageant pour une application industrielle car l'utilisation de l'oxygène pur entraîne un surcoût non négligeable. En ce qui concerne l'utilisation de  $H_2O_2$ , il a été montré que son effet sur la cinétique de dégradation, n'est pas toujours positif en fonction du système étudié (**Simon et al., 2008**).

#### 2.3.2.2 Influence du pH

Un paramètre important dans la photocatalyse hétérogène est le pH de la réaction (**Merabet et al., 2009**). Le pH affecte énormément la charge de surface du  $TiO_2$  ainsi que le mécanisme d'adsorption et la taille des agrégats. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle le Point de Zéro Charge ( $pH_{PZC}$ ). Pour le  $TiO_2$ , il vaut environ  $6,0 \pm 0,5$ . Pour des valeurs différentes de ce pH, la surface de l'oxyde est chargée. En effet, si le pH est supérieur au  $pH_{PZC}$  du  $TiO_2$ , la surface du photocatalyseur est chargée négativement et l'inverse pour une valeur du pH inférieure à  $pH_{PZC}$ , comme

le montrent les équilibres suivants (O'Shea, 2003 ; Bayarri et al., 2005 ; Simon et al., 2008 ; Merabet et al., 2009) :



La distribution des espèces chimiques en fonction du pH est la suivante :

pH	espèce chimique
pH < 3	TiOH <sub>2</sub> <sup>+</sup> ≥ 20 %
3 < pH < 10	TiOH ≥ 80 %
pH > 10	TiO <sup>-</sup> ≥ 20 %

Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés est très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur ce qui peut modifier les propriétés d'adsorption/désorption. C'est pourquoi, le pH optimum se situe à proximité du PZC du TiO<sub>2</sub> (Bayarri et al., 2005 ; Simon et al., 2008).

Pour étudier l'effet du pH sur le rendement de la dégradation, des expériences ont été effectuées à diverses valeurs du pH, s'échelonnant de 2.23 à 10.39. Tous les autres paramètres sont maintenus constants (Merabet et al., 2009). L'effet du pH est une question controversée. En effet, O'Shea, (2003), a étudié l'effet de pH sur la dégradation photocatalytique de DMMP, il a constaté que le régime de disparition augmente à un pH élevé et diminue à pH faible. L'augmentation du taux de disparition à un pH élevé peut être le résultat d'une adsorption plus intense et d'une cotisation significative de l'hydrolyse. À un pH faible (pH < 2), la décomposition est négligeable. Ceci est le résultat d'une surface fortement protonée qui évite l'adsorption significative du substrat sur la surface des particules du TiO<sub>2</sub>.

En revanche, Liu et al., (2008) dans leurs études de dégradation photocatalytique des acides humiques, ils ont constaté que le meilleur rendement est obtenu à pH 4 et suggèrent que les conditions acides améliorent l'adsorption des substances humiques sur la surface du TiO<sub>2</sub>. De plus, Mansilla et al., (2006) ont obtenu un taux de dégradation de l'acide éthylènediaminetétracétique (AEDT) de 90 % à pH 3.0, alors que Bayarri et al., (2005) rapportent que l'affinité entre le 2,4-dichlorophénol (DCP) et le TiO<sub>2</sub> s'améliore en conditions acides et qu'un taux maximal de dégradation est obtenu à pH 5.5. Néanmoins, des études antérieures ont prouvé que des composés organiques, tels que les acides carboxyliques, s'adsorbent très bien sur la surface du TiO<sub>2</sub> à pH faible tandis que d'autres, tel que les alcools et les composés aliphatiques à longue chaîne saturés s'adsorbent moins.

### 2.3.2.3 Influence de débit

Le débit est un facteur important qui affecte la réaction photocatalytique en changeant le transfert de masse et le temps de séjour dans le réacteur. Dans leurs études de dégradation de l'indole par photocatalyse, Merabet et al., (2009) ont fait varier le débit de 0.5 à 4.03 ml.s<sup>-1</sup> et ils ont constaté une diminution de la dégradation de 93 % à 58 %. Ils arrivent à conclure que le débit a des doubles effets sur la réaction photocatalytique. Dans le cas d'un débit élevé, il améliore la réaction en augmentant la diffusion entre le substrat et le TiO<sub>2</sub>, comme il peut influencé l'agglomération des particules de catalyseur dans le cas des médias non supportés. L'effet opposé est la réduction du temps de séjour qui mène à une quantité réduite de substrat dégradé en affectant l'adsorption sur la surface du TiO<sub>2</sub> et/ou la réaction photocatalytique.

### 2.3.2.4 Effets relatifs à la surface

En photocatalyse, plusieurs étapes sont nécessaires pour permettre le déroulement des réactions hétérogènes sur la surface du solide : (1) Le transfert et la diffusion des réactifs vers la surface, (2) L'adsorption de ceux-ci, (3) La réaction en phase adsorbée, (4) La désorption des produits et (5) La migration des produits hors de la zone interfaciale. En conséquence, les caractéristiques de la surface jouent un rôle sur l'activité des processus photocatalytiques. Les raisonnements ne peuvent être fondés uniquement sur les niveaux d'énergie et les potentiels d'oxydo-réduction. La constitution initiale de la surface et les conditions de réaction seront des paramètres critiques dans les réactions photocatalytiques. Lorsque les molécules du TiO<sub>2</sub> sont exposées à une solution aqueuse. Les molécules d'eau sont adsorbées, sous forme dissociée ou moléculaire sur la surface du semi-conducteur. Les groupes hydroxyle peuvent jouer le rôle de sites d'adsorption pour les molécules qui ont tendance à former des liaisons hydrogène (Fig. 2.5) (Danion, 2004).

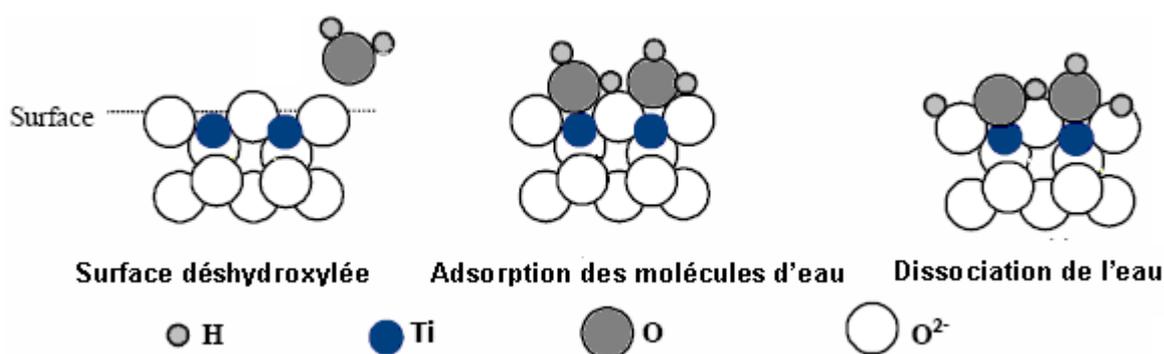


FIG. 2.5 – Dissociation de l'eau et état de surface du TiO<sub>2</sub> (Danion, 2004)

Ces effets d'organisation semblent s'étendre sur plusieurs couches d'eau en direction du liquide. Il faut donc prendre en considération la nécessité d'une diffusion dans la couche d'eau organisée adjacente à la surface du solide pour le transfert des molécules organiques vers la surface du photocatalyseur. Bien que les radicaux  $\text{OH}^\circ$  soient formés sur la surface, ils peuvent, en solution aqueuse, se désorber et agir au niveau des premières couches d'eau adsorbées comme il a été suggéré par plusieurs auteurs (**Danion, 2004**).

### 2.3.2.5 Influence d'ions en solution

La présence d'ions métallique est courante dans les eaux naturelles et dans les rejets industriels. Ces ions affectent sensiblement la vitesse et l'efficacité des réactions photocatalytiques (**Pichat, 2003**). Ainsi, la variation de la vitesse de photodégradation a été observée pour les hydrocarbures aromatiques, les acides benzoïques, les composés phénoliques, et d'autres composés organiques en présence d'ions métallique, essentiellement  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Ag}^{3+}$ . Sykora, (1997), a montré que l'influence des ions est fortement dépendante du type et de la concentration de l'ion considéré. La variation de la vitesse de photodégradation par ajout d'ions métalliques peut être attribuée, dans un premier temps, à la faculté que possède cet ion à capturer les électrons formés à la surface du catalyseur, réduisant ainsi la recombinaison trou/électron. La vitesse d'annihilation trou/électron étant réduite, la quantité de radicaux hydroxyles à la surface du  $\text{TiO}_2$  en est augmentée.

L'effet néfaste d'une grande concentration en ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ) a été observée par Sykora (1997) pour la photodégradation du phénol par  $\text{TiO}_2$ . D'autres effets peuvent être cités. Sclafani et al. (1991), ont étudiés l'effet d'une grande concentration en ions  $\text{Fe}^{3+}$  sur la cinétique de photodégradation du toluène. Ils ont montré que les ions absorbent les radiations UV nécessaire au photocatalyseur. De plus, les ions métalliques précipitent sous forme d'hydroxyde et la solution devient de plus en plus opaque au rayonnement.

Pour un  $\text{pH} < 3$ , les anions de nitrate ne semblent pas avoir des effets défavorables pour des concentrations allant jusqu'à  $0.1 \text{ mole.L}^{-1}$ . En revanche, le chlorure et le sulfate diminuent le régime de dégradation des divers polluants organiques. Alternativement, l'effet de quelques anions peut être expliqué par leur réaction avec les trous pour donner des radicaux (par exemple,  $\text{HCO}_3^\circ$ .) capables d'oxyder le polluant, mais à un taux plus bas que celui qui résulte de la réaction du polluant avec le radical  $\text{OH}$  ou de l'interaction directe du polluant avec les trous photogénérer (**Pichat, 2003**).

### 2.3.2.6 Influence de l'acide humique

Un certain nombre d'études ont été menées sur le traitement photocatalytique des substances humiques (SH), la plupart de ces études se sont concentrées sur l'effet de plusieurs paramètres du traitement, en particulier le  $\text{pH}$  et la concentration en SH sur le rendement de dégradation. En outre, ces études ont employées plusieurs techniques d'analyse, tel que l'analyse de carbone organique dissous (COD), la spectrophotométrie UV et l'analyse par

chromatographie d'exclusion haute performance (HPSEC) pour évaluer le rendement du traitement. Bien que ces techniques soient suffisantes pour donner une estimation générale, elles n'élucident pas la chimie du procédé en détail (**Liu et al., 2008**).

En général, l'effet inhibant des acides humiques observé aux concentrations élevées est principalement dû à l'absorption des rayonnements UV par ces substances en concurrence avec l'absorption de l'UV par le TiO<sub>2</sub>. Cependant, aux concentrations moins prononcées des acides humiques, cet effet négatif peut être counterbalancé par un effet positif, attribuée à la séquestration des molécules de polluant dans le micro-environnement produit à proximité de la surface du TiO<sub>2</sub> par l'acide humique adsorbé (**Pichat, 2003**).

L'effets des SH en fonction du pH sur les propriétés électrostatiques des particules du TiO<sub>2</sub> ont été élucidés par électrophorèse par Liu et al., (2008). Ils ont rapportés qu'en absence des substances humiques à pH 4 et 7, le potentiel zêta du TiO<sub>2</sub> prend des valeurs positives. Avec l'ajout des SH, la charge extérieure du TiO<sub>2</sub> diminue à une valeur négative au pH 4 et 7 indiquant l'adsorption des SH. A pH 9 le potentiel zêta des particules du TiO<sub>2</sub> en présence et en absence des SH est identique. Ceci est attribué à l'adsorption minimale des SH sur le TiO<sub>2</sub> dû à une répulsion électrostatique entre les SH et la surface du TiO<sub>2</sub> à pH alcalin.

En outre, ce potentiel, en l'absence des SH ne change pas de manière significative avec la durée d'irradiation. Cependant, en présence des SH, une variation positive dans le potentiel zêta des particules du TiO<sub>2</sub> a été observée avec l'augmentation de la durée d'irradiation. Ceci est expliqué par le fait que les molécules organiques chargées négativement sur la surface des particules du TiO<sub>2</sub> fussent minéralisées après irradiation (**Liu et al., 2008**).

#### **2.3.2.7 Influence de la température**

Le système photocatalytique ne requiert pas de la chaleur, car il s'agit d'un processus d'activation photonique. L'énergie d'activation est très faible (quelques kJ/mol) pour une gamme de température de 20 à 80 °C. Dans cet intervalle, la température n'a qu'un effet minime sur le phénomène électronique de la photocatalyse. en dehors de cet intervalle, la température a un effet sur les propriétés d'adsorption/désorption et peut de ce fait influencer indirectement les performances du processus (**Sarantopoulos, 2007 ; Simon et al., 2008**).

En conclusion, la température n'affecte que très peu la cinétique du dégradation ce qui permet de travailler à température ambiante (optimum entre 20°C et 80°C), d'où des économies d'énergie considérables. En outre, l'absence de production de chaleur au cours de la réaction est très attractive pour le traitement de l'eau car il n'est pas nécessaire de refroidir après le traitement photocatalytique (**Simon et al., 2008**).

### 2.3.2.8 Influence de la turbidité

La turbidité, causée par la présence des particules et des matières en suspension, est une mesure de l'aptitude de l'eau à disperser et adsorber la lumière. Cela dépend de nombreux facteurs comme la taille, la quantité, la forme, l'indice de réfraction des particules et la longueur d'onde de la lumière irradiante. La présence de ces matières en suspension peut interférer avec l'intensité du rayonnement UV. C'est pourquoi, il est recommandé de filtrer l'eau à traiter avant de l'introduire dans le réacteur photocatalytique, si celle-ci présente une turbidité excessive (**O'Shea, 2003**).

### 2.3.2.9 Inactivation des microorganismes

Pour l'inactivation d'une série de micro-organismes dans l'eau, le système  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  s'est avéré plus efficace que la même irradiation UV en l'absence du  $\text{TiO}_2$ . Des membranes cellulaires et de l'ADN semblent être endommagées (**Pichat, 2003 ; Paspaltsis et al., 2006**). Les premiers travaux de ce type ont été menés sur des suspensions d'*E. coli* (**Cho et al., 2005**). Une expérience typique consistait à mettre 150  $\mu\text{l}$  d'une suspension d'*E. coli* contenant  $3 \cdot 10^4$  cellules sur une lame recouverte du  $\text{TiO}_2$  illuminée par UV. Dans ces conditions, il n'y avait aucune cellule vivante après seulement 1 h d'illumination. En revanche, après 4 h sous l'illumination UV sans film du  $\text{TiO}_2$ , seulement 50 % des cellules ont été détruites (**Fujishima et al., 2000**).

Bien que l'effet sur un nombre important des familles de micro-organisme devraient être testés, la méthode semble déjà prometteuse pour le traitement de l'eau. Ces propriétés antibactériennes augmentent assurément l'intérêt de la photocatalyse parce que, simultanément, elle assure la désinfection, des polluants organiques y compris des polymères et des toxines peuvent être dégradés et certains cations métalliques toxiques peuvent être réduits ou oxydés (**Pichat, 2003**). En effet, L'endotoxine O-157 qui a provoqué l'hospitalisation de 1800 personnes dont 12 ont trouvés la mort en 1996 au Japon a été complètement décomposé sous l'illumination UV sur un film du  $\text{TiO}_2$  (**Fujishima et al., 2000**).

### 2.3.3 Elimination de l'azote ammoniacal par le système UV/ $\text{TiO}_2$

L'oxydation photocatalytique de  $\text{NH}_4^+$  utilisant le  $\text{TiO}_2$  a été montrée dans plusieurs études (**Bravo et al., 1993 ; Wang et al., 1994 ; Takeda et Fujiwara, 1996 ; Bonson et al., 1997 ; Zhu, 2007**). Ces auteurs étudiaient l'effet du pH sur l'oxydation photocatalytique de  $\text{NH}_4^+$  et trouvaient un taux de dégradation plus élevée à pH alcalin par opposition à pH neutre ou acide. Bravo et al. (1993), ont spéculé que l'oxydation photocatalytique élevée de  $\text{NH}_4^+$  à pH alcalin est dû à la dépendance de la surface du  $\text{TiO}_2$  au pH. Quand le pH est inférieur au point zéro du  $\text{TiO}_2$  ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ), la charge extérieure est positive, qui générerait l'adsorption de  $\text{NH}_4^+$  dû à une répulsion électrostatique (**bravo et al., 1993**).

## Chapitre 3

# Les traitements pour le lixiviat

### Introduction

Plusieurs auteurs ont étudiés la possibilité de mettre en place des procédés alternatifs, pour réduire au minimum l'impact du lixiviat sur l'environnement. L'optimisation inclut, premièrement ; le recyclage ou la réinjection du lixiviat de nouveau dans la décharge (**McCreanor et Reinhart, 1999**) et les systèmes naturels du traitement (**A. El-Gendy, 2003 ; Thörneby et al., 2006**). Et secundo, le développement des nouvelles technologies tels que les procédés biologiques, les procédés physico-chimiques, les procédés d'oxydation avancée (POA) et la combinaisons des procédés (**Pouliot, 1999 ; Rehman, 2003 ; Wang, 2004 ; Deng et Englehardt, 2006 ; Kurniawan, 2008**).

Malgré leurs applicabilité pratique, il reste plusieurs problèmes qui doivent être pris en compte, d'abord, le traitement du lixiviat dépend de sa composition, ces caractéristiques, la nature de la matière organique, ainsi que l'âge et la structure de la décharge. Les techniques du traitement qui s'appliquent à un centre d'enfouissement ne peuvent pas s'appliquer directement ou d'être transmissibles à l'autre. En outre, la capacité d'équipements du traitement dépend de la taille du remblai et de la vie utile prévue, à ceci s'ajoute le problème des produits toxiques générés après traitement et par conséquent, la conformité aux normes des rejets qui sont de plus en plus rigoureuses.

### 3.1 Le choix du traitement

Le choix d'un procédé du traitement dépend, d'une part, des caractéristiques des lixiviats à traiter. Autant il est possible d'estimer le volume du lixiviat en effectuant un bilan hydrique, autant la composition reste difficile à prévoir. On ne peut donc pas définir du traitement type, par contre il est possible de prévoir des traitements selon l'âge des déchets. Préalablement à toute implantation d'une filière du traitement, il faudra réaliser des tests de traitabilité pour s'assurer des possibilités du traitement envisagé. Celui-ci devra être évolutif au cours du temps, afin de prendre en compte le changement des caractéristiques du lixiviat (**Al-Momani, 2003, Montaña, 2007 ; Olalla, 2007**). Et

d'autre part, des objectifs à atteindre. Ces objectifs sont établis selon le point de rejet final de l'effluent : station d'épuration, eaux de surface ou eau souterraines. Les critères sont évalués en fonction de la capacité du milieu récepteur à recevoir les types de contaminants prévus et dans quelles proportions. On a donc des objectifs de rejet qui sont spécifiques à chaque site. Cependant, plusieurs pays ont établis des normes de référence de base (**Henry, 1999**). L'annexe 2 présente les normes de rejet à atteindre en Algérie.

### 3.2 Le traitement biologique

En raison de son simplicité et son faible coût, le traitement biologique est généralement utilisé pour le traitement du lixiviat jeune caractérisé par une DBO élevé (4.000 - 13 000 mg/l), une concentration élevée en DCO (6 000 - 60 000 mg/l), une valeur modérée de  $\text{NH}_4^+$  (2 000 - 5000) et un rapport DBO/DCO entre 0.4 et 0.7, pour ce type du lixiviat, les techniques biologiques peuvent fournir une performance raisonnable du traitement (**Kurniawan, 2008**).

Cependant, en traitant un lixiviat stabilisé caractérisé généralement par une forte concentration en  $\text{NH}_4^+$  (400 - 5 000 mg/l), une valeur modérée de DCO (5 000 - 20 000 mg/l) et un faible rapport DBO/DCO ( $< 0.1$ ), le traitement biologique peut ne pas pouvoir réaliser le niveau maximum autorisé de DCO dû aux caractéristiques récalcitrantes du carbone organique. Dans un tel lixiviat, la dominance des bactéries méthanogénique (*Methanogenic archaea*), qui dégradent les composés organiques en méthane et en  $\text{CO}_2$  (Equ. 3.1) ou par réduction de  $\text{CO}_2$  par l'hydrogène (Equ. 3.2), autrement dit c'est le processus anaérobie qui domine, et par conséquent, une augmentation du pH et un lixiviat de plus en plus stabilisé (**Kurniawan, 2008**).



Dans de tels cas, les unités du traitement biologiques peuvent exiger le support d'une technique complémentaire et efficace pour améliorer l'efficacité entière du traitement. Dans ce cadre, les procédés d'oxydation avancés constituent généralement un complément indispensable aux traitements biologiques. Ceux-ci permettent d'éliminer la DCO et d'améliorer la biodégradabilité du lixiviat (**Kurniawan, 2008**).

Donc l'ampleur de la biorécalcitrance des eaux usées décidera l'ordre de l'application de ces procédés. Indifféremment, l'effluent résultant devrait accomplir les limites exigées par la législation (**Montaño, 2007 ; Kurniawan, 2008**). La figure 3.1 présente une stratégie qui peut être suivi dans chaque cas. Quand un effluent est complètement non Biodégradable, les POAs sont exécutés en premier lieu (éviter une minéralisation complète) mais juste rehausser la biodégradabilité et produire une nouvelle solution capable d'être traité

par un procédé biologique. Une autre alternative est possible : il peut être soumis premièrement à un traitement biologique (éliminer la fraction biodégradable) ensuite traité par un POA pour éliminer la DCO réfractaire restante (Al-Momani, 2003, Montaña, 2007 ; Olalla, 2007 ; Peñarroya, 2007).

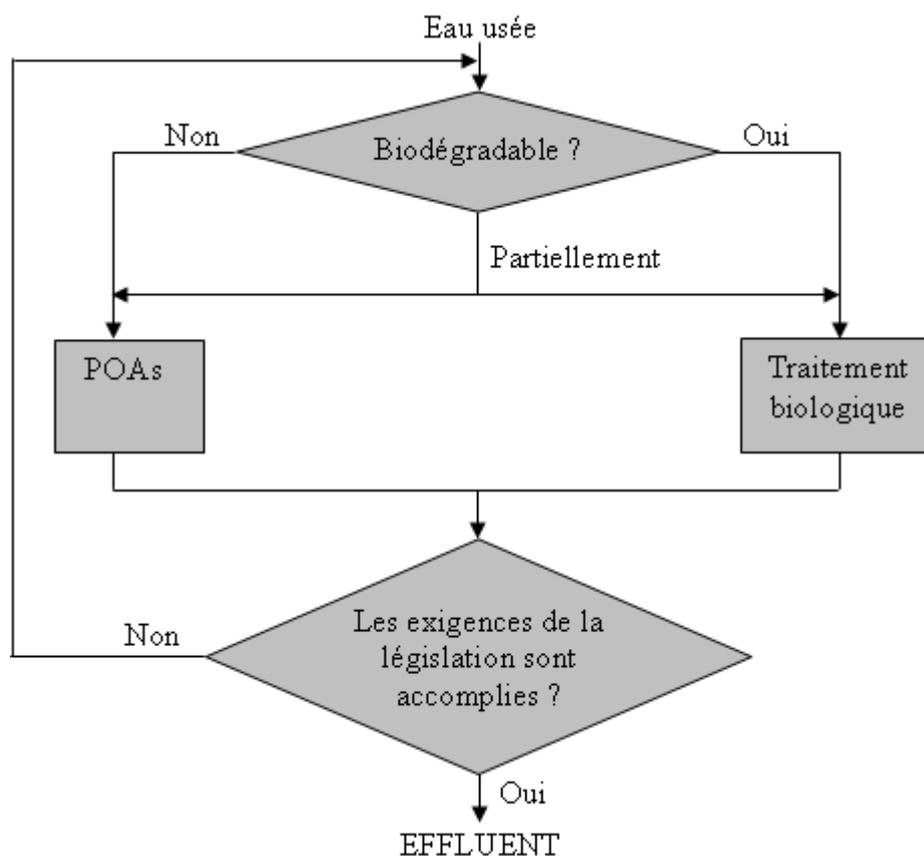


FIG. 3.1 – Stratégie générale de traitement des eaux usées par les POAs et le procédé biologique (Montaña, 2007)

La nature toxique ou biodégradable d'un effluent traité par POAs et les solutions intermédiaires produite est un aspect très important. Ils influencent directement l'efficacité du traitement biologique. Il y a plusieurs tests fournissant l'information au sujet de la biocompatibilité et la toxicité d'une eau usée. Le rapport  $DBO_5/DCO$  constitue un bon indicateur de la biodégradabilité. Il est établi qu'une eau usée avec un rapport  $DBO_5/DCO \geq 0.4$  peut être considéré comme entièrement biodégradable. Concernant la toxicité, la mesure de l'activité inhibitrice des micro-organismes telle que les bactéries luminescence (*Vibrio fischeri* ou *Photobacterium phosphoreum*) ou les crustacés (*Daphnia magna*) peut être considéré comme un très bon indicateur (Al-Momani, 2003, Montaña, 2007 ; Olalla, 2007).

### 3.3 Application des procédés d'oxydation avancée pour le traitement de lixiviat

Les procédés d'oxydation avancée (POAs) sont considéré comme des méthodes les plus puissantes pour dégrader une série de composés réfractaires présents dans un lixiviat stabilisé. Ceci est attribué au rôle des radicaux intermédiaire hautement réactif tel que le radical hydroxyle ( $\text{OH}^\circ$ ) (Kurniawan et al., 2006).

À la différence des procédés biologiques qui dépendent de la température pour permettre à des microbes de se développer, le rendement du traitement du lixiviat par les POAs n'est pas compromis par la température ou les conditions climatiques. La cinétique des POAs dépend de la concentration des radicaux et des polluants, aussi bien que la présence des inhibiteurs tels que les ions de bicarbonate. Ce traitement oxydant diffère des autres procédés puisque les composés cibles sont dégradés plutôt que concentrés ou transférés dans une phase différente, de ce fait réduisant le coût d'exploitation (Kurniawan et al., 2006)

### 3.4 Les POAs basés sur les radiations UV

#### 3.4.1 Systèmes homogènes avec irradiation

Ces dernières années, les technologies photochimiques telles que la photocatalyse par UV ont suscitées une attention considérable pour le traitement du lixiviat. Si la lumière UV est appliquée, certains oxydants tels que l'ozone et/ou  $\text{H}_2\text{O}_2$  peuvent donner un système POA homogène telle que l'UV/ $\text{O}_3$ , UV/  $\text{H}_2\text{O}_2$ , et UV/  $\text{O}_3$ /  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Al-Ananzeh, 2004 ; Kurniawan et al., 2006).

Dans leur étude du traitement de lixiviat de la décharge de Stuttgart (Allemagne), Ince et al. (1998) ont signalés que le procédé UV/  $\text{O}_3$ /  $\text{H}_2\text{O}_2$  était meilleur que UV/ $\text{O}_3$  ou UV/  $\text{H}_2\text{O}_2$ . À la même concentration en DCO de 1.280 mg/l, les systèmes UV/  $\text{O}_3$ /  $\text{H}_2\text{O}_2$  pourraient réaliser 89% d'élimination de la DCO comparée à l'UV/ $\text{O}_3$  (54%) et/ou à l'UV/  $\text{H}_2\text{O}_2$ . (59%). Ceci pourrait être dû aux effets synergiques du  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de l'ozone pour former le radical  $\text{OH}^\circ$  pour dégrader les composés récalcitrants dans le lixiviat. (Kurniawan et al., 2006).

#### 3.4.2 Systèmes hétérogènes avec rayonnement

Les systèmes hétérogènes avec rayonnement ; UV/ $\text{TiO}_2$  et UV/  $\text{TiO}_2$ / $\text{O}_3$  sont moins intensivement appliqués pour le traitement du lixiviat, dû en grande partie à leurs coûts élevés, occasionnés par l'utilisation de la lumière UV (Kurniawan et al., 2006).

### 3.4.2.1 UV/ TiO<sub>2</sub>

Jusqu'ici, ce traitement est moins intensivement utilisé pour le traitement du lixiviat dû à son coût d'exploitation élevé. (**Kurniawan et al., 2006**). Cependant, il a été envisagé par quelques équipes avec des résultats assez divers. Parmi eux affirment que la photocatalyse hétérogène est particulièrement adaptée à cette problématique et d'autres n'ont pas constaté de minéralisation complète de la charge organique des lixiviats (**Huchon, 2006**).

La grande variabilité de la composition chimique des lixiviats de décharge rend difficile une étude définitive quant à la possibilité de traiter les lixiviats par photocatalyse, certaines molécules comme les cyclopentasiloxane ou les cyclohexasiloxanes, difficilement photodégradables, puissent empoisonner le catalyseur et provoquer sa désactivation (**Huchon, 2006**).

En revanche, La photocatalyse est apte à diminuer la charge organique non biodégradable d'un lixiviat modèle (constituée d'acides humiques) et peut faire augmenter sa biodégradabilité en dégradant partiellement la structure des acides humiques. Elle s'est révélée qu'elle est dépendante du pH dans le cas d'un lixiviat chargé en ions carbonates CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ou hydrogènocarbonates HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> car ces carbones inorganiques sont dégazés sous forme de CO<sub>2</sub> à pH acide (**Huchon, 2006**).

Les substances humiques ont fait objet du traitement photocatalytique par certains auteurs (**Huchon, 2006 ; Liu et al., 2008**). Ces derniers ont obtenus un taux de diminution de la charge organique de 85 % après 150 min d'irradiation par l'UV. Cette minéralisation inachevée des produits organiques est justifiée par la désagrégation des structures aromatiques à poids moléculaire élevé. Cette dégradation préférentielle des composants a été également signalée par Kurniawan et al., (2006) qui rapportent qu'une fraction de DCO ne peut pas être éliminée complètement, impliquant la présence des composés réfractaires, présent dans le début ou être produite pendant la dégradation. La cinétique de dégradation s'est avérée aussi dépendante du pH avec une vitesse accélérée du traitement à pH 4 (**Liu et al., 2008**).

### 3.4.3 Rendement d'élimination de la DCO

Les rendements d'élimination de la DCO obtenus par les POAs les plus largement employer pour le traitement du lixiviat, sont récapitulés dans le tableau 3.1. La grande variation de rendement d'élimination de la DCO a pu avoir été provoqué par les facteurs suivants : les différentes doses d'oxydant utilisés, les caractéristiques particulières du lixiviat, le pH du lixiviat au moment où l'oxydation a eu lieu et les concentrations du carbonate et de bicarbonate, particulièrement pour les procédés d'oxydation basés sur les radicaux OH<sup>o</sup> (**Wang, 2004**).

TAB. 3.1 – Résumé des rendements d'élimination de la DCO, intervalle du pH et le rapport DBO<sub>5</sub>/DCO après oxydation par quelques procédés du traitement (Wang, 2004.)

Procédés	Rendement d'élimination de la DCO (%)	Intervalle du pH	Rapport DBO <sub>5</sub> /DCO après traitement
O <sub>3</sub>	25 à 80	7.0 - 8.5	0.11 à 0.35
O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	28 à 97	8.0 - 8.4	0.13 à 0.32
O <sub>3</sub> /UV	47 à 63	2.0 - 8.0	0.32 à 0.35
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	22 à 99	2.0 - 4.0	0.37 à 0.45
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe <sup>2+</sup> +	45 à 75	3.0 - 6.0	0.22 à 0.58
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe <sup>2+</sup> /UV	70 à 78	2.7 - 3.2	-

Si l'influence défavorable du bicarbonate et du carbonate sur l'oxydation du lixiviat avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV peut être exclue en abaissant le pH du lixiviat à 3 et une dose élevée d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, une longue durée d'exposition au rayonnement UV avec des lampes moyenne ou à haute pression à la longueur d'onde de 200 à 300 nm devrait donner un rendement de 99 % d'élimination de la DCO, selon les résultats publiés (Wang, 2004).

#### 3.4.4 Rapport DBO<sub>5</sub>/DCO après traitement

Un autre objectif des procédés d'oxydation avancée, une fois appliqué pour traiter le lixiviat, est d'améliorer sa biodégradabilité (c.-à-d., le rapport BOD<sub>5</sub>/COD) de sorte que les polluants organiques biodégradables puissent être enlevés par un procédé biologique qui est beaucoup meilleur marché que les procédés physico-chimiques. Les rapports de DBO<sub>5</sub>/DCO des lixiviats obtenus après leurs traitements par les divers procédés d'oxydation avancée sont récapitulés dans le tableau 3.1, il semble que l'ozonation n'a aucun avantage par rapport au autres procédés en particulier H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> en améliorant la biodégradabilité de lixiviat (Wang, 2004).

#### 3.4.5 Influence de l'azote ammoniacal sur l'oxydation avancée du lixiviat

La teneur de l'azote ammoniacal (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) dans les lixiviat stabilisés varie de 5 à 3.400 mg/l. Jusqu'ici, peu d'attention a été acquittée à l'influence des procédés d'oxydation avancée sur l'azote ammoniacal. Cependant, des conclusions ont été tirées de quelques études. Bigot et al., (1994) ont constaté que l'azote ammoniacal n'a pas été affecté par O<sub>3</sub> ni par O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Wang, 2004).

#### 3.4.6 Influences du pH sur l'oxydation avancée du lixiviat

Pour les systèmes impliquant les radiations UV (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/UV) Les données expérimentales prouvent que l'intervalle optimale du pH est entre 2.0 à 4.0 et 2.7 à 3.2, respectivement. Le carbonate et le bicarbonate sont des ravageurs et inhibiteurs des radicaux OH<sup>o</sup>. Par conséquent, l'influence de ces deux substances sur le traitement doit être pris en considération. L'abaissement du pH de lixiviat à plus moins de 4.5 réduit la

consommation des radicaux  $\text{OH}^\circ$  provoquée par le carbonate et le bicarbonate, améliorant de ce fait le rendement. Ceci peut également expliquer pourquoi le pH optimal pour  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$  est en dessous de 4.0 (**Wang, 2004**).

### 3.5 Combinaison des procédés d'oxydation avancée (POA) avec le procédé biologique

Puisque le traitement par les POAs n'est pas suffisant, le traitement biologique peut par la suite, être utilisé pour compléter la dégradation des composés organiques qui persistent dans le lixiviat. Si pendant le traitement, la dégradation des composés récalcitrants ne génère pas des effets toxiques sur les microbes, l'utilisation d'un POA comme traitement préparatoire suivi d'un procédé biologique peut être une option attrayante d'un point de vue économique (**Kurniawan et al., 2006**).

Parmi les divers traitements biologiques, la boue activée, est souvent la méthode la plus couramment appliquée pour compléter la dégradation du lixiviat après traitement par POA. D'une manière générale, des résultats encourageants ont été enregistrés par plusieurs auteurs. Haapea et al., (2002) ont utilisés l'ozonation combiné avec la boue activée, ils ont éliminés environ 95% de la DCO avec une concentration initiale de 560 mg/l à pH 9.5 (**Kurniawan et al., 2006**).

En plus de l'ozonation, d'autres POA tels que, l'UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  et Fenton ont donnés des résultats prometteurs. Bae et al. (1997), ont constaté qu'avec des concentrations initiales en DCO et en  $\text{NH}_4^+$  de 7.000 mg/l et de 1.800 mg/l, respectivement, environ 98% de DCO et 89% de  $\text{NH}_4^+$  pourrait être éliminer (**Kurniawan et al., 2006**). Généralement vu l'ampleur de l'élimination de la DCO, une combinaison d'un POA et un procédé biologique est privilégié à un POA combiné avec un procédé physico-chimique. En plus, le procédé biologique peut réduire le niveau de DCO dans l'effluent traité pour être conforme à la législation environnementale locale (**Kurniawan et al., 2006**).

## Deuxième partie

# Matériel et méthodes analytiques

# Chapitre 4

## Matériel

### Introduction

#### 4.1 Introduction au site d'étude ; description du milieu

De nos jours, une partie des déchets municipaux et solides de la Wilaya d'Alger et les déchets des zones industrielles sont envoyés à la décharge publique de Oued Smar. Elle a été fonctionnelle à partir de 1978. La surface initiale de la décharge était 10 hectares et actuellement elle atteint une surface de 37.5 hectares. Elle est localisée à 13 kilomètres du centre d'Alger. En outre des effluents liquides (lixiviat) et gazeux ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ), cette décharge est visible à Oued Smar, El Harrach, Bab Ezzouar, Hamiz, Dar El Beida et les Eucalyptus. Une enquête d'une compagnie d'ingénierie et de gestion (KAOULA, 1996) a estimé la quantité des déchets qui arrive sur la décharge de 1 600 à 4 000 tons/jour, à noter que cette décharge a atteint un degré très avancé de saturation (**Benouar, 2006**).

Cette décharge est localisée sur une terre argileuse, la méthode de disposition des déchets, consiste en un compactage des déchets en couches de 2-5 m suivi d'une couverture par une couche d'argile de 0,5 - 1m d'épaisseur. Un système d'écoulement et de drainage de lixiviat a été installé, mais il est affecté par la hauteur des couches successives déchets/argile et les opérations de compactage, ceci a entraîné la formation des étangs sur la surface de la décharge. À la partie la plus basse de la décharge, le lixiviat déborde, formes des étangs puis rejoignent une rivière qui passe à proximité de la décharge. Le schéma du site d'enfouissement de Oued Smar est présenté dans la figure 4.1.

##### 4.1.1 Données météorologiques

La région du site bénéficie d'un climat local de type méditerranéen semi-humide. Les précipitations moyennes annuelles se situent entre 700 et 800 mm. Les plus fortes s'étendent du mois d'octobre au mois de février et presque inexistante en juin, juillet et août. Les températures se situent entre les valeurs extrêmes de -2 à 45 °C, pouvant atteindre 60 °C au soleil. Les vents dominants sont de direction sud - ouest en automne et en hiver et peuvent atteindre plus de 40 Km/h. Au printemps et en été, ils ont la même

direction mais quelque fois orientée nord - est.

Les précipitations sont le facteur naturel le plus important contribuant à la formation du lixiviat. Ci-dessous, un tableau récapitulatif des valeurs des précipitations enregistrées durant le premier semestre de l'année 2009. Ces données seront exploitées dans la troisième partie, pour vérifier, s'il existe un lien entre les précipitations et la qualité des lixiviats étudiés.

TAB. 4.1 – Le cumul et le maximum des précipitations enregistré durant le premier semestre de l'année 2009 (Station météorologique de Dar El-Beida)

Mois	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Aout
Cumul (mm)	142	23	65	71	33	20	1	14
Max. (mm)	25	10	19	14	8	8	-	11

## 4.2 Récupération des lixiviats

Le lixiviat qui surgit au travers d'un tuyau qui sert à récolter le lixiviat, est récupéré dans un récipient en plastique étanche de 20 L. Approximativement 50 litres du lixiviat ont été prélevés en janvier et février 2009 ainsi que 20 litres du lixiviat en juin 2009. Le plan et le calendrier d'échantillonnage de chaque lixiviat (hiver et été) est présenté dans le tableau 4.2. Nous avons opté pour ce calendrier, car l'effet de la saison, en particulier les précipitations sur la qualité et la composition du lixiviat figure parmi les objectifs de cette étude.

TAB. 4.2 – Le plan d'échantillonnage du lixiviat d'hiver et d'été

Echantillon	Date de prélèvement	Conditions météorologiques	Commentaire préliminaire
Hiver	28 janvier 2009, matin	deux semaines ensoleillées	Couleur noire foncée ; Odeur très prononcée.
	08 février 2009 ; après midi	Une semaine de pluie	Couleur noire moins marquée que l'échantillon précédent ; Odeur très prononcée.
Eté	24 juin 2009 ; matin	deux semaines ensoleillées	Couleur noire foncée ; odeur très prononcée.



FIG. 4.1 – Photo satellitaire de la décharge de Oued Semmar (Google, 2 février 2007)

### 4.3 Echantillonnage pour évaluer la qualité des eaux souterraines

L'eau de deux forages qui servent à irriguer les surfaces agricoles qui côtoient la décharge a été récoltée afin de le soumettre aux différentes analyses. La distance approximative entre le centre de la décharge et les deux forages 1 et 2 est respectivement de 500 et de 700 m. La distance entre ces deux forages est de 300 m et leur profondeur est entre 70 et 100 m, selon les propriétaires.

Ces analyses ont été menées dont le but d'évaluer la qualité de l'eau et d'établir un lien avec la décharge, c'est-à-dire la possibilité d'être contaminée par le lixiviat généré dans cette décharge et son infiltration dans la nappe phréatique.

L'eau stagnante dans le forage est connue pour être affectée par plusieurs processus qu'ils rendent différente de l'eau de la nappe aquifère (**Mohobane, 2008**). Donc, pour obtenir les échantillons des eaux souterraines, l'eau des forages a été pompée à l'extérieur pour enlever l'eau stagnante. Le volume de l'eau à retirer a été déterminé par l'équation 4.1 :

$$V = \pi r^2 h \quad (4.1)$$

où :

- $V$  = le volume de l'eau en  $m^3$  ;
- $r$  = rayon du forage en mètre ;
- $h$  = profondeur de forage en mètre.

Pour être sûre que l'eau stagnante est retirée du forage, la quantité de l'eau enlevée a été quatre fois le volume estimé précédemment.

#### 4.4 Conservation des échantillons

**A/ Echantillons du lixiviat** : Dès son arrivé au laboratoire, le lixiviat n'est pas agité dans le récipient afin de permettre le dépôt des particules solides, ensuite, le lixiviat est réparti dans des bouteilles en plastique de 1.5 L. Etant donné la variabilité des caractéristiques du lixiviat en fonction du temps, les bouteilles contenant le lixiviat sont entreposées à température de congélation de façon à stopper l'activité microbienne dans le milieu, donc à maintenir constante la qualité du lixiviat.

Les analyses des paramètres globaux sont réalisées après décongélation du lixiviat à température ambiante, il n'est donc pas exclu que de légères transformations, particulièrement celles de la matière organique se produisent durant la phase de stockage ou de décongélation. 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, la DCO pouvait diminuer de 9%.

**B/ Echantillons d'eau** : Les échantillons des eaux souterraines ont été stockés à une température de réfrigération (4 °C) dans des bouteilles en plastique. Les bouteilles ont été rincées par de l'eau distillée avant que les échantillons aient été mis dedans.

## 4.5 Dispositif expérimental

### 4.5.1 Description du montage ; le photo-réacteur

La conception et le dimensionnement du photoréacteur ont été réalisés au niveau du Laboratoire des Biotechnologies Environnementales & de Génie des Procédés (BioGeP). ce dernier est composé d'un châssis en acier mené d'un réservoir d'une capacité de 3L, supporté par quatre pieds dont les dimensions sont les suivantes : longueur = 80 cm, largeur = 31 cm et hauteur = 30 cm. Une plaque de verre de 30 cm de largeur et 50 cm de longueur. Un couvercle sur lequel sont fixées les lampes UV et placé sur le photoréacteur. Un collecteur dans lequel est reçu le lixiviat qui est recyclé au réservoir par une pompe de re-circulation. L'aération et l'agitation du lixiviat sont assurées par une pompe d'aération.

Ce photoréacteur peut être assimilé à un réacteur de type lit fixe et à flux ruisselant (Thin Film Fixed Bed Reactor). La plaque de verre est légèrement inclinée et à la surface de laquelle ruisselle une mince lame de lixiviat à traiter. Le catalyseur est supporté sur un papier non tissé enduit de  $\text{TiO}_2$  posé sur la plaque de verre et éclairé par le rayonnement de trois lampes placées au dessus de la plaque. Une distance  $Z$ , entre le support du catalyseur (4) et la lampe (2) est fixée d'une manière à ce que le réacteur utilise pleinement le rayonnement lumineux délivré par les lampes HNS.

Le débit du lixiviat à traiter et la pente d'inclinaison sont modulables. La bonne répartition de lixiviat sur toute la surface du support du catalyseur, lors de son écoulement est assurée par un distributeur muni de vanne.

### 4.5.2 Papier non tissé

Le papier non tissé appelé " média " est un support cellulosique fibreux enduit du  $\text{TiO}_2$ . L'adhésion du  $\text{TiO}_2$  à la surface du support papier est assurée par un liant silicique, mélangé à la suspension du  $\text{TiO}_2$  déposée sur le papier. Le liant est constitué de fibres de silice colloïdales qui gaignent les fibres du papier et permettent ainsi l'accroche des particules de  $\text{TiO}_2$  sur le média fibreux. Le  $\text{TiO}_2$  représente 20 % en masse de ce média photocatalytique. Les fibres de cellulose enchevêtrées forment la matrice organique du média. Cette matrice est ensuite couverte par un mélange liant silice/ $\text{TiO}_2$  qui assure la tenue mécanique de  $\text{TiO}_2$  à la surface du média.

### 4.5.3 Protocole expérimental

Dans cette étude, plus qu'une trentaine d'heures sont nécessaires pour mener à terme un seul traitement. Nous avons fixé une pente de 10 degrés et un débit de  $1 \text{ mL.s}^{-1}$ . De plus le réacteur est maintenu à l'obscurité pendant toute la durée de l'expérience, pour que le  $\text{TiO}_2$  n'ait pas d'activité photocatalytique parasite. Un nettoyage du support du catalyseur avec de l'eau distillé, précèdera chaque traitement. Cette procédure a été menée afin d'assurer un état de la surface du catalyseur similaire aux précédentes expériences.

Le pH a été un paramètre important lors de cette étude. Le choix de ce paramètre a été effectué en prenant en considération l'objectif final de notre étude, à savoir la possible application de la photocatalyse hétérogène  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  pour la destruction des composés organiques réfractaires présents dans le lixiviat. Pour étudier l'influence du paramètre précité, sur l'efficacité du traitement, nous avons effectué deux expériences à pH 6 et pH 5.

Au départ, nous avons lancé un traitement sans modification préalable de pH. Ensuite, deux essais sont réalisés à pH 6 : le premier à pH 6 maintenu constant durant toute la durée de traitement au moyen de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N. Le second, l'échantillon est ramené à pH 6 et nous avons suivi son évolution au cours de traitement. Deux autres expériences sont réalisées à pH 5 en suivant la même démarche que pour le pH 6.

A des intervalles de temps réguliers (chaque 3 heures), un échantillon est prélevé hors de réservoir contenant le volume de lixiviat à traiter afin de le soumettre aux différentes analyses. D'abord, celui-ci subit une mesure du pH. Ensuite, une mesure de la DCO à 600 nm et un dosage de l'azote ammoniacal à 655 nm sont réalisés.

Ces cinétiques ont permis de déterminer le pH optimal à appliquer de manière à optimiser le rendement et la durée de traitement. Ces études ont été réalisées avec le lixiviat d'hiver dont les caractéristiques sont données dans la partie résultats et discussion. Après avoir défini le pH de l'échantillon à appliquer, un essai de dégradation photocatalytique a été mené sur le lixiviat d'été. Ce traitement a été réalisé de manière à vérifier s'il était possible d'établir des correspondances entre la charge organique et le taux d'abattement de la DCO.

D'autre part, nous avons évalué l'efficacité de la photocatalyse hétérogène sur l'inactivation des microorganismes présents initialement dans le lixiviat. Ceci est effectué par le dénombrement des germes totaux sur le milieu PCA.

**Remarque :** Le pH est vérifié continuellement. S'il augmente, une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N est ajoutée jusqu'à ce que le pH atteigne la valeur considérée.

#### **4.5.3.1 Détermination de l'adsorption du réacteur**

Afin de vérifier l'influence ou non du phénomène d'adsorption sur le papier non tissé (élément constitutif du réacteur), un test préliminaire a dû être réalisé. Le lixiviat circule pendant 18 heures dans le réacteur photocatalytique avec les lampes UV éteintes. Cette expérience permet de s'assurer que la diminution de la DCO résulte bien d'une oxydation et non pas d'une simple adsorption physique des polluants sur le support de catalyseur.

## 4.6 Réacteur biologique (traitement biologique)

### 4.6.1 Procédure expérimentale

La méthodologie et le protocole expérimental décrit par Al-Momani, (2003) et adopté par Olalla, (2007), ont été pris comme modèle, pour réaliser notre expérience biologique. Un récipient de 3 L est utilisé. Un agitateur mécanique est utilisé pour maintenir la biomasse en suspension. De l'air a été approvisionné à travers un diffuseur. Une boue activée provenant d'une station de traitement de l'eau (Station d'épuration Ouest de la ville de Tizi-Ouzou) a été utilisée comme inoculum, elle a été aérée pour une période de 24 heures et par la suite, diluée de 3 - 4 g.l<sup>-1</sup> avec de l'eau distillée.

Le réacteur a été actionné en mode semi-continu. En choisissant ce mode de fonctionnement, car on a pensé que le lixiviat prétraité par photocatalyse, comportait des molécules intermédiaires issues de la dégradation photocatalytiques des molécules réfractaires du lixiviat. Donc, si on travaille sur un grand volume du lixiviat ; (mettre tout le volume de lixiviat à traiter en contact, en une seule fois, avec la semence bactérienne. De ce fait, ces molécules seront en forte concentration), ce lixiviat pourrait être toxique pour les bactéries de la boue activée et par conséquent, affecté les résultats du traitement.

La mise en marche de ce réacteur a été réalisée en suivant les opérations suivantes : un temps de rétention hydraulique (*TRH*) a été fixé, le volume calculé a évacué du réacteur et le même volume a restitué au réacteur chaque jour. La procédure initiale et journalière de l'expérience est la suivante :

Le réacteur a été chargé initialement avec le mélange suivant :

- 200 ml de la biomasse qui provienne d'une station d'épuration des eaux usées ;
- 550 ml de lixiviat issu de traitement par photocatalyse ;
- Macronutriments (3 ml d'une solution de NH<sub>4</sub>Cl, 3 ml d'une solution de CaCl<sub>2</sub>, 3 ml d'une solution de FeCl<sub>3</sub>, 3 ml d'une solution de MgSO<sub>4</sub> et 9 ml d'une solution de tampon phosphate.

Un *TRH* de 6 jours a été fixé. Le volume correspondant a évacué du réacteur et le volume de lixiviat prétraité a restitué quotidiennement était :

$$q = \frac{V}{TRH} = \frac{750ml}{6jours} = 125ml/jour$$

Pour prendre le volume correspondant (125 ml), L'agitation et l'alimentation d'air est arrêté pour permettre à la biomasse de se décanter vers le bas. Ensuite le même volume (125 ml de lixiviat prétraité/mélange des macronutriments) est remis au réacteur après ajustement de pH à 7. Le pH et la DCO sont déterminés.

# Chapitre 5

## Méthodes d'analyse

Les techniques analytiques du lixiviat étudié sont conformes aux méthodes standards (*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 1999) et aux normes standardisées décrites dans chaque section.

### 5.1 Mesure des paramètres globaux

#### 5.1.1 pH et conductivité

Le pH des échantillons est mesuré sous agitation magnétique à l'aide d'un pH mètre de marque HANNA, modèle pH 211, calibrés avec deux solutions tampon de pH 4 et 7. (NFT 92-008 2001).

La conductivité est mesurée à l'aide d'un conductimètre de marque HANNA, modèle EC 214. 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). (2510 Conductivity, Standard Methods)

#### 5.1.2 Dosage de la matière en suspension (*MES*) à 105 °C, méthode par centrifugation (norme NFT 90 - 105 02 1997)

La matière en suspension se reporte à toute matière solide en suspension dans l'eau usée. Elle peut affecter d'une façon défavorable, les procédés de traitement biologiques et physicochimiques.

Un volume  $V_E$  d'un échantillon de lixiviat est centrifugé. Le culot est récupéré puis déposé dans une capsule préalablement pesée :  $M_1$ . La capsule et son contenu sont séchés à 105 °C puis pesés :  $M_2$ . La teneur en *MES* est calculée à partir de la formule suivante :

$$MES = (M_1 - M_2)1000/V_E \quad (mg.l^{-1})$$

### 5.1.3 Dosage des chlorures (méthode de Mohr NFT 90 - 014)

Les chlorures sont dosés par titrage avec une solution de nitrate d'argent (0.1 N) d'une prise d'essai de 100 ml de lixiviat préalablement filtré, à pH neutre, en présence de chromate de potassium à 10 %. La teneur en chlorure est déterminée par la formule ci-dessous :

$$Cl^- = V.10.3,35 \quad (mg.l^{-1})$$

V : le volume en millilitres de nitrate d'argent 0,1 N utilisés.

## 5.2 Paramètres liés à la pollution azoté

### 5.2.1 Dosage de l'azote Kjeldahl

L'azote Kjeldahl est dosé selon la méthode, décrite dans Standard Methods, (4500- $N_{org}$ B. Macro -Kjeldahl Method). Elle est basée sur la minéralisation de l'azote organique présent dans une prise d'échantillon de 50 ml de lixiviat, à pH < 2 à l'aide d'acide sulfurique en présence d'une quantité connue de catalyseur. Après minéralisation, l'ammoniac déplacé par une solution concentrée d'hydroxyde de sodium est entraîné par un courant de vapeur d'eau puis piégé dans l'acide borique. Le dosage a été effectué par titrimétrie.

### 5.2.2 Dosage des nitrates ( $NO_3^-$ )

Les nitrates ( $NO_3^-$ ) sont dosés par colorimétrie par la méthode au salicylate de sodium (Rodier, 2005). La réaction de nitrates avec du salicylate de sodium mène au développement d'une couleur jaune dont l'intensité est mesurée par colorimétrie à 415 nm.

### 5.2.3 Dosage des nitrites ( $NO_2^-$ )

Les nitrites ( $NO_2^-$ ) sont dosés par colorimétrie par la méthode à la sulfanilamide (Standard Methods, 4500- $NO_2$  - B. Colorimetric Method), qui consiste à réaliser à pH de 2.0 à 2.5, la diazotation des ions  $NO_2^-$  avec la sulfanilamide et sa copulation avec la N-(1-naphthyl)-éthylènediamine dihydrochloride (NED dihydrochloride), en vue de la formation d'un complexe coloré pourpre dont l'intensité est mesurée au spectrophotomètre à une longueur d'onde de 543 nm.

### 5.2.4 Dosage de l'azote ammoniacal ( $NH_4^+$ ) (NFT 90 - 015, ISO 7150/1)

La méthode de Salicylate est employée pour des concentrations entre 0 et 0.50 mg/l. Les mesures spectrophotométriques sont effectuées à une longueur d'onde de 655 nm d'un composé bleu formé par la réaction de l'ammonium avec les ions salicylate et hypochlorite en présence de nitroprussiate de sodium comme catalyseur. Les échantillons sont dilués par un facteur de 500 ou 1000 pour porter les concentrations analytiques dans la gamme du spectrophotomètre (Kurniawan, 2008).

## 5.3 Paramètres globaux liés à la Matière Organique

### 5.3.1 Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) est employée couramment pour mesurer le niveau de contamination organique d'une eau usée. Le niveau de contamination est déterminé en mesurant la quantité d'oxygène requise pour oxyder la matière organique dans l'échantillon de lixiviat en  $\text{CO}_2$ . Ce test est utilisé aussi pour suivre le changement de la concentration de la matière organique dans le lixiviat traité et pour évaluer le rendement et les performances de traitement.

La demande chimique en oxygène est déterminée par la procédure stipulée dans Standard Methods (5220 D : Closed Reflux, Colorimetric Method) La procédure consiste en une oxydation sous reflux durant 2 h à la température d'ébullition ( $150\text{ }^\circ\text{C}$ ) d'un volume de 2,5 ml de lixiviat avec une quantité connue de dichromate du potassium en milieu sulfurique et en présence de sulfate d'argent (catalyseur). Les mesures d'absorption de chaque échantillon sont effectuées par un spectrophotomètre à une longueur d'onde de 600 nm (**Kurniawan, 2008**).

#### Remarque :

- La DCO mesure tout le carbone organique excepté certains composés aromatiques comme le benzène, la pyridine et les composés associés qui ne sont pas complètement oxydés dans la réaction.
- Les composés aliphatiques à chaîne droite sont oxydés plus facilement en présence de catalyseur (sulfate d'argent).
- La DCO est une réaction d'oxydation/réduction, ainsi d'autres substances réduites, telles que des sulfures, des sulfites et du fer ferreux, seront également oxydées et enregistrées comme DCO.
- L'interfèrent le plus courant est l'ion du chlorure. Le chlorure réagit avec l'ion d'argent pour se précipiter sous forme de chlorure d'argent et empêche ainsi l'activité catalytique du sulfate d'argent. Une telle interférence est négative du fait ou elle tend à limiter l'action de l'oxydation du dichromate.
- L'azote ammoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ) n'est pas oxydé.
- Le nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) exerce une DCO de 1,1 mg  $\text{O}_2$ /mg de  $\text{NO}_2^-$ . Puisque les concentrations de  $\text{NO}_2^-$  dans les eaux dépassent rarement les 2 mg de  $\text{NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$ , l'interférence est considérée non significative et habituellement, elle est ignorée (**Clesceri et al., 1999 ; Wesley Eckenfelder, 2002**).

### 5.3.2 Détermination de la demande biochimique en oxygène (DBO<sub>5</sub>)

La DBO est l'un des paramètres les plus largement employés pour caractériser les polluants organiques présents dans l'eau. Concrètement, la DBO<sub>5</sub> est basée sur la quantification de l'oxygène consommé (en mg O<sub>2</sub>/L) par un échantillon incubé avec des micro-organismes ; ou non, à 20 °C pour une période de 5 jours.

La mesure de la DBO<sub>5</sub> est réalisée par procédé respirométrique à volume constant, au moyen d'un BSB-MeBgerat, Modèle 602, qui permet une détermination de la DBO<sub>5</sub> de 0 à 4000 mg.l<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>. Le principe de l'expérience est le suivant : dans une bouteille fermée, pendant la dégradation oxydative de la matière organique, les micro-organismes consomment l'oxygène dissous qui est remplacé en permanence par de l'oxygène en provenance du volume d'air situé au-dessus de l'échantillon. Et puisque l'expérience est menée à volume constant, Le gaz carbonique produit est piégé par NaOH ou KOH au fur et à mesure de sa formation ; la dépression mesurée correspond donc à la consommation d'oxygène due à l'activité bactérienne (**Al-Momani, 2003**).

Le volume de l'échantillon diffère selon la valeur de la DBO attendue. Le tableau 5.1 présente la relation entre la DBO et le volume de l'échantillon. Dans chaque cas, la valeur de la DBO devrait être multipliée par un facteur F.

TAB. 5.1 – Intervalle de mesure et volume d'échantillon correspondant

Volume de l'échantillon(ml)	Intervalle de mesure (mg.l <sup>-1</sup> O <sub>2</sub> )	Facteur F
432	0 - 40	1
365	0 - 80	2
250	0 - 200	5
164	0 - 400	10
97	0 - 800	20
43.5	0 - 2000	50
22.7	0 - 4000	100

Comme prétraitement, le pH de l'échantillon est ajusté à 6.5 - 7.5. L'échantillon est ensuite inoculé en ajoutant 2 ml d'une solution de la boue activé. Des solutions minérales et tampon sont préparés et ajoutés à l'échantillon. Finalement, toute consommation possible d'oxygène due à une nitrification est inhibée en ajoutant 1-allyl-2-thiourée (ATU) à l'échantillon.

## 5.4 Analyse des métaux par spectrophotométrie d'absorption atomique de flamme

Les métaux de lixiviat (Fe, Cd, Pb, Mg, Mn, Zn et Cu) ont été déterminés par spectrophotométrie d'absorption atomique après une digestion préliminaire avec  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  selon la méthode décrite dans Standard Methods (3030 G. Nitric Acid-Sulfuric Acid Digestion). Le principe consiste à centrifuger les échantillons pour réduire la charge sur les filtres, puis filtrer à travers un filtre d'un diamètre de pore de  $0.45\ \mu\text{m}$ . la digestion de l'échantillon est effectuée par  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ . Cette digestion est adéquate puisque l'échantillon contient de la matière organique.

Le contenu des métaux dans l'eau est déterminé par spectrophotométrie d'absorption atomique après une digestion préliminaire avec  $\text{HNO}_3$  selon la méthode décrite dans Standard Methods (3030 E. Nitric Acid Digestion). sans aucun traitement préalable.

La concentration en métaux ( $M$ ) est déterminée par la formule suivante :

$$M = A \cdot \frac{B}{C} \quad , (mg/l)$$

$A$  = concentration en métal dans le solution de digestion, mg/l;

$B$  = volume final de la solution de digestion, ml;

$C$  = volume de l'échantillon, ml.

## 5.5 Evaluation de la pollution microbiologique

L'analyse microbiologique des effluents concerne le plus souvent des germes témoins de contamination fécale qui sont le plus souvent des bactéries jouant un rôle d'indicateur :

- Soit de la pollution, et permettent d'apprécier les risques sanitaires dûs à des micro-organismes pathogènes ;
- Soit de l'efficacité de traitement, en vue de l'évaluation de la qualité d'un traitement vis-à-vis des micro-organismes.

Les examens bactériologiques qui ont été réalisées sont la recherche et le dénombrement des germes suivants :

- Coliformes totaux sans examiner leur appartenance taxonomique et leur origine ;
- Les bactéries sulfito-réductrices (*Clostridium* SR) ;
- Streptocoques ;

Les techniques d'analyses microbiologiques utilisées dans notre travail sont récapitulées sur le tableau 5.2.

TAB. 5.2 – Techniques d'analyse microbiologique (Rejsek, 2002)

Les germes recherchés	La technique de dénombrement	Le milieu sélectif	Aspect de résultat	Normes
Streptocoques (1)	Méthodes par ensemencement en milieu liquide et détermination du NPP	Rothe	Formation d'un trouble bactérien	NF EN ISO 9308 - 3, mars 1999
Coliformes totaux (2)	Méthodes par ensemencement en milieu liquide et détermination du NPP	BCPL (bouillon lactosé au pourpre) + de bromocrésol cloche de Durham	Changement de couleur et dégagement du gaz	NF T 90 - 413
Clostridium sulfite réducteur (3)	Méthode par incorporation en gélose en tubes profonds	VF (gélose viande - foie)	Colonies noires et fissuration de la gélose par production du gaz H <sub>2</sub> S	NF T 90 - 415

### Lecture des résultats :

- (1) : Confirmation de la présence ou de l'absence de ces germes sur milieu LITSKY. Le cas positif est distingué par la formation d'une pastie violette au font du tube.
- (2) : Utilisation de la table NPP (le nombre le plus probable). Le nombre de coliformes pour 100 ml égale au NPP sur la dilution la plus forte retenue.
- (3) : Le nombre de colonies trouvées est exprimé dans 20 ml de l'eau analysée

**Troisième partie**

**Résultats et discussion**

## Chapitre 6

# Caractéristiques du lixiviat et les eaux souterraines

### 6.1 Caractéristiques de lixiviat

Pour traiter l'eau, il est besoin de la caractériser le plus précisément possible. Les paramètres analysés lors de cette étude sont répertoriés sur le tableau 6.1.

TAB. 6.1 – Caractéristiques physico-chimiques de lixiviat d'hiver et d'été

Paramètre	Unité	Lixiviat d'hiver	Lixiviat d'été
pH	Unité pH	7.3 - 7.6	7.0 - 8.4
Conductivité	mS/cm	12.85	14.63
Alcalinité	mg CaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup>	2866.7	3033.4
MES	mg.L <sup>-1</sup>	490	520
Chlorure	mg.L <sup>-1</sup> en Cl <sup>-</sup>	2584	4076
Azote total Kjeldahl (NTK)	mg N.L <sup>-1</sup>	1852.2	1576.7
Azote ammoniacal	mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .L <sup>-1</sup>	3625.7	3145.4
Nitrite	mg.L <sup>-1</sup> en NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.75	0,24
Nitrate	mg.L <sup>-1</sup> en NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0	0.0
DCO	mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	28200	34200
DBO <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	3850	3685
DBO <sub>5</sub> /DCO	-	0.13	0.10
Cadmium	mg.L <sup>-1</sup> Cd	< 0.002	< 0.002
Plomb	mg.L <sup>-1</sup> Pb	0.22	0.32
Zinc	mg.L <sup>-1</sup> Zn	1.05	1.39
Fer	mg.L <sup>-1</sup> Fe	4.88	3.29
Cuivre	mg.L <sup>-1</sup> Cu	< 0.003	< 0.003
Chrome	mg.L <sup>-1</sup> Cr	0.31	0.13

La qualité chimique du lixiviat d'hiver et d'été est récapitulée dans le tableau 6.1. La composition chimique du lixiviat est dominée par la DCO avec une concentration de 28200 mg O<sub>2</sub>/l (lixiviat d'hiver) et 34200 mg O<sub>2</sub>/l (lixiviat d'été). L'alcalinité, les chlorures, l'azote ammoniacal et l'azote total sont relativement élevés. La conductivité électrique est

également élevée avec une valeur de 14.63 mS/cm pour le lixiviat d'été. Les concentrations des métaux lourds sont faibles, généralement au-dessous de 1 mg/l à l'exception du Zn et de Fe. Ce dernier affiche une valeur de 4.84 mg/l pour le lixiviat d'hiver et 3.29 mg/l pour le lixiviat d'été. Les nitrites sont présents en faibles concentrations.

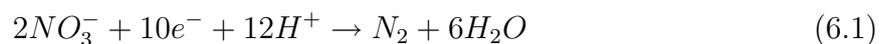
### 6.1.1 Variation saisonnière de la qualité de lixiviat

Le cumul des précipitations enregistré au mois de janvier est de 142 mm et de 20 mm pendant le mois de juin (tableau 4.1). Dans un tel cas, on s'attend à ce que la qualité du lixiviat généré, sous l'effet de la dilution, soit significativement différente. Cependant, les résultats rassemblés dans le tableau 6.1 mettent en évidence une faible évolution temporelle du lixiviat, on remarque par exemple une faible diminution de la charge organique en passant de l'été (34200 mg O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>) à l'hiver (28200 mg O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>). Il est important de noter l'absence d'une couverture végétale sur la surface de la décharge, ce qui favorise l'évaporation durant la période chaude de l'année et limite la possibilité d'une rétention de l'eau par le sol, ceci signifie que même durant la période humide, il est peu probable que les précipitations puissent modifier, d'une manière significative la qualité du lixiviat, ce qui exclu toute hypothèse fondée sur une dilution des lixiviats par les précipitations hivernales.

Dans cette section, la composition chimique du lixiviat, à savoir le pH, la conductivité électrique, l'alcalinité, l'azote totale, l'azote ammoniacal, la DCO, la DBO<sub>5</sub>, et les concentrations des métaux lourds importants sont comparées pour évaluer les variations entre les échantillons du lixiviat d'hiver et le lixiviat d'été.

#### 6.1.1.1 Le pH de lixiviat

Ce paramètre ne semble pas être influencé par la saison d'échantillonnage. La valeur du pH enregistrée ne dépasse pas l'unité entre l'échantillon d'hiver et l'échantillon d'été. Cette tendance du pH semble être due à une absence d'apport du lixiviat acides par la décharge occasionnée d'une part, par la diminution de la concentration des acides gras volatils (AGV). et d'autre part, par les réactions de dénitrification durant laquelle la réduction des nitrates et/ou des nitrites en azote moléculaire et/ou en oxyde d'azote gazeux (Equ. 6.1) et la réduction du CO<sub>2</sub> pour produire du méthane (Equ. 6.2), nécessitent la consommation des protons (Henry, 1999; Berthe, 2006; Kurniawan, 2008). Il est à noter que le pH basique de notre échantillon d'été est corroboré par l'évolution saisonnière du pH rapportés par Khattabi et al., (2007). En effet, ils ont constatés des pH basiques en été et des pH acides en hiver.



### 6.1.1.2 Conductivité électrique et alcalinité

La conductivité électrique indique la capacité d'une substance (lixiviat) de conduire le courant électrique dû aux ions dissous, et l'alcalinité est exprimée comme concentration des carbonates.

De tableau 6.1, on constate une variation des concentrations de la CE et de l'alcalinité entre les deux lixiviats. Une tendance entre l'alcalinité et la CE semble s'imiter, donnant un signe d'une corrélation entre les deux paramètres. Le lixiviat d'hiver a une concentration relativement inférieure, avec une CE de 12 mS/cm et une alcalinité de 2800 mg CaCO<sub>3</sub>/l, par rapport au lixiviat d'été avec une valeur relativement plus élevée de CE (14 mS/cm) et d'alcalinité (3000 mg CaCO<sub>3</sub>/l).

### 6.1.1.3 Les chlorures

Les anions des deux lixiviats sont dominés par les chlorures. Il y a l'évidence une forte fluctuation entre les concentrations des chlorures des deux lixiviats. En effet, il y a une prédominance de 50 % du lixiviat d'été par rapport au lixiviat d'hiver.

Comme nous l'avons mentionnés dans le chapitre 5, le chlorure est l'interférant le plus courant dans le test de la DCO. Les chlorures sont en forte concentration dans l'échantillon d'été, ces derniers ont pu à la fois, réduire la DCO mesurée, mais aussi, masquer sa variation saisonnière. L'étendue de cette réduction est liée à l'ampleur de cette interférence et par voie de conséquence, ce constat nous amène à conclure que dans le cas d'un lixiviat riche en chlorure, l'utilisation de la DCO pour analyser sa matière organique, reste une analyse qui présente des limites.

### 6.1.1.4 Teneur en matière azotée

Considérant les composés azotés, l'azote ammoniacal est présent en forte concentration suivi de l'azote total. On note aussi une faible variation dans les concentrations de ces paramètres entre les deux échantillons de lixiviat. Réciproquement, Les nitrites sont présents en concentration relativement faible et la concentration des nitrates s'est avérée plutôt nulle dans les deux échantillons de lixiviat ; ceci est dû probablement au phénomène de stabilisation et non pas sous l'effet de la dilution.

### 6.1.1.5 Les métaux lourds

Il n'y a pas une grande différence entre les concentrations des métaux lourds des deux lixiviats. Ces derniers dégagent des concentrations en métaux lourds inférieures à 1 mg/l. Contrairement au Fer qui est le métal lourd le plus abondant dans les deux lixiviats (tableau 6.1)

### 6.1.1.6 Teneur en matière organique

La teneur en matière organique du lixiviat peut être indiquée par la demande chimique en oxygène (DCO) et la demande biochimique en oxygène (DBO<sub>5</sub>). La DCO déterminée est en concentrations élevées pour les deux lixiviats, bien qu'il ne se dégage pas une variation élevée entre les deux échantillons. En effet, une faible variation saisonnière est enregistrée ou elle est plutôt masquée par les caractéristiques spécifiques de notre site (détérioration de la structure du sol qui couvre les déchets et ses propriétés d'infiltration, causée par la durée d'exploitation qui dépasse largement la durée des autres décharges, sur les quelles les études rapportées antérieurement ont été effectuées), ou il s'agit simplement d'un manque d'information lié au choix de point de prélèvement et/ou le nombre de point de prélèvement. L'évolution saisonnière de la DCO apparaît opposée à celle de la DBO et semble être liée à la température. Cette observation concorde avec celle rapportée par Khattabi et al., (2007). Ils ont interprété la faible valeur de DBO d'été par rapport à celle d'hiver, par les maxima de températures enregistrés en été.

### 6.1.2 Etude de la charge microbienne

TAB. 6.2 – Qualité microbiologique des lixiviats

Germes dénombrés	Unités	Lixiviat d'hiver	Lixiviat d'été
Coliformes totaux (BCPL)	dans 100 mL	25.10 <sup>4</sup>	23.10 <sup>4</sup>
Clostridium SR (VF)	dans 20 mL	30 colonies	23 colonies
Streptocoques (Rothe)	-	présences	présences

Les résultats des analyses microbiologiques réalisés sur les deux lixiviats (tableau 6.2), montrent une charge bactériologique importante (coliformes totaux). On remarque aussi la présence des germes pathogènes (les streptocoques) et un nombre élevé des colonies de Clostridium SR. La présence de ces germes, rend le lixiviat un effluent qui présente des potentialités hygiéniques très dangereuses sur l'environnement adjacent la décharge et sur le personnel travaillant dans cet endroit.

Vu les conditions qui règnent dans la décharge (anaérobiose, faible rapport DBO/DCO (0.1)), le nombre de bactéries dénombrées peut être considéré comme élevé. Ces valeurs sont aussi élevées par rapport à celles rapportées par Khattabi et al., (2007) qui varient de 4.10<sup>4</sup> à 35.10<sup>4</sup> bactéries.ml<sup>-1</sup>.

Cependant, ces auteurs rapportent que leurs résultats sont faibles par rapport aux valeurs rapportées par d'autres auteurs, ils ont montré aussi qu'il y a une corrélation positive ( $R^2 = 0.8$ ) entre un pH alcalin et l'abondance bactérienne et qu'un tel pH favorise le développement et la survie de certaines espèces. De plus, ils ont rapportés que 77 % du peuplement bactérien est essentiellement représenté par des cocci.

Dans notre lixiviat, on a noté la présence des germes résistant (les Clostridium) sous leurs formes sporulés et des bactéries sous forme de cocci (les Streptocoques), a ceci s'ajoute la présence des bactéries méthanogène responsable de la production du méthane observé dans la décharge. Cette forme de résistances aux conditions ardues du milieu, d'un coté, permet de justifier ce nombre important de germe dénombré. De l'autre coté, on peut suggérer qu'il y a une sorte de sélection naturelle des bactéries qui est en fait de aux effets toxiques du lixiviat. Ce qui explique la faible contribution de l'activité bactérienne dans la dégradation de la matière organique. Ceci est confirmé par le faible rapport  $DBO_5/DCO$ .

La dynamique saisonnière de la charge bactérienne montre une faible différence entre les deux échantillons, mais elle a tendance à être faible en été et élevée en hiver. Nos résultats sont marqués par une évolution saisonnière bactérienne opposée aux résultats rapportés par Khattabi et al., (2007). Cette opposition se manifeste par une densité bactérienne élevée en été et faible en hiver. Toute fois, ces auteurs ont observé comme cas particulier, une même tendance que celle enregistré lors de cette étude. Ceci est attribuable à l'augmentation de la température en été. En fait, pendant la période d'été, ces auteurs ont enregistré des températures de 18 à 25 °C. En revanche, dans notre site, la température peut aller jusqu'à 60 °C au soleil, l'eau devient plus chaude, ce qui provoque une diminution de l'oxygène dissous affectant ainsi l'activité bactériologique. Ceci peut être vérifié par l'évaluation de l'écart de température entre le fond et la surface de la décharge.

### 6.1.3 Discussion

Si on considère la durée d'exploitation de la décharge de Oued Semmar (> 10 ans) pour classer notre lixiviat, ce dernier présente des caractéristiques atypiques avec notamment une charge organique élevée (tableau 6.1). Le lixiviat, de couleur noir, est très chargé, comme si les eaux des précipitations ne traversent pas normalement les déchets ou ne se faisait pas. Il est possible qu'une faible quantité de lixiviat ait été diluée par l'eau des précipitations. Cependant, des concentrations analogues en DCO d'un lixiviat stabilisée ont été signalées par Wang, (2004) et Mania et al., (2002) (tableau 1.3). De plus, Shearer, (2001) pour des valeurs de pH de 7,2 et 7,8, a rapporté des valeurs de la DCO de 82400 et 117950 mg O<sub>2</sub> /L

Les concentrations élevées en DCO dans les deux lixiviats s'expliquent en grande partie par le manque d'une dilution naturelle (faible humidité dans le massif) due aux caractéristiques de site (la surface de la décharge, le degré de tassement et la température). Premièrement, la hauteur des déchets et la position des points de prélèvement qui se trouvent en bas de la décharge. Et deuxièmement, le degré de tassement et la nature de sol (l'argile) utilisé pour couvrir les déchets se caractérise par une faible perméabilité. Ces facteurs ont provoqué, d'une part, une remonté ascendante de l'eau, ce qui explique la formation des étangs sur les hauteurs de la décharge et, d'autre part, ils allongent le

temps du séjour de lixiviat dans la décharge, ce qui a eu pour effet d'augmenter fortement sa concentration en contaminants organiques et azotés. Les autres facteurs qui peuvent contribuer à la variation de la qualité de notre lixiviat sont la composition des déchets, le prélèvement et les procédés analytiques.

Les valeurs de  $\text{DBO}_5$  mesurées semblent d'être élevées mais elles sont en accord avec celles rapportées par Wang (2004) et Mania et al. (2002) (tableau 1.3), alors que la faible valeur du rapport  $\text{DBO}_5/\text{DCO}$  est surtout liée au fait que le lixiviat est dans un stade avancé de dégradation.

L'azote ammoniacal, lui aussi est présent en forte concentration. On peut considéré les processus suivants pour expliquer cette forte concentration à savoir : la présence de méthane et la nature de la source carbonée.

- ✓ Une partie de l'azote total Kjeldahl (NTK) se trouve sous forme ammoniacal se qui explique sa faible concentration ;
- ✓ Il existe des micro-organismes impliqués dans l'oxydation du  $\text{NH}_4^+$ . La transformation de  $\text{NH}_4^+$  en  $\text{NO}_2^-$  par les enzymes méthanés monooxygénase des bactéries méthanotrophes est possible, de même que le  $\text{CH}_4$  peut être oxydé en  $\text{CH}_3\text{OH}$  par l'ammonium monooxygénase, des bactéries oxydant  $\text{NH}_4^+$ . Des études cinétiques sur les *Nitrosomonas europaea* ont effectivement montré que le  $\text{CH}_4$  se lie sur le même site actif de l'ammonium monooxygénase que le  $\text{NH}_4^+$  et par conséquent, agit comme un inhibiteur compétitif pour l'oxydation de  $\text{NH}_4^+$  (**Henry, 1999**).
- ✓ Le taux de nitrification est fortement influencé par la nature de la source carbonée, il est d'autant plus important que la source organique est facilement biodégradable. Les composés faiblement dégradables provoquent préférentiellement l'ammonification des nitrates plutôt que leur dénitrification (**Henry, 1999**). Les composés organiques contenus dans notre lixiviat sont en stade de dégradation très avancée, d'u le faible rapport  $\text{DBO}_5/\text{DCO}$  (tableau 6.1) et par conséquent ces composés sont difficilement assimilables par les micro-organismes.

Pour ce qui est de la concentration en nitrate, elle est nulle. Ceci est attribué soit aux conditions anoxiques qui règnent à l'intérieur de la décharge et qui permettent une dégradation complète des nitrates en azote gazeux, ou liée à la nature de la matière organique récalcitrante qui a favorisé une ammonification des nitrates.

La conductivité électrique (CE) des deux échantillons sont de 12.85 et 14. 63 ms/cm et les chlorures ( $\text{Cl}^-$ ) 2584 et 4075.7 mg/l. La valeur de la CE pour le lixiviat de Oued Smar est comparable à 10. 5 ms/cm qui a été enregistré par Kylefors, (2003) pour une décharge

en Suède. Pour le même site, Kylefors, (2003) a enregistré une concentration de  $\text{Cl}^-$  de 1 390 - 4 195 mg/l qui est très proche à celle de notre lixiviat. Pour une décharge en Grèce, Tatsi et Zouboulis, (2002) ont enregistré des concentration élevée en CE (23 - 35.5ms/cm) et les Cl (580 - 10 000 mg/l). Ainsi les valeurs de la CE et de  $\text{Cl}^-$  dans le lixiviat de Oued Smar ne sont dans la fourchette des valeurs mentionnées dans la bibliographie.

### La charge métallique :

La pollution par les métaux lourds de lixiviat est un problème à long terme, qui suscite beaucoup d'inquiétudes concernant notamment son relargage. Les teneurs en métaux mesurées (Pb, Cd, Zn, Cu et Cr) dans les deux lixiviats sont cependant, d'après la littérature, faibles et elles sont comprises dans les gammes de valeurs retrouvées par Kjeldsen et al., (2002) ; Christensen et Baun, (2004). Ces résultats nous amènent à penser que ces métaux restent piégés au sein du massif déchet/sol de la décharge, alors que le fer se trouve dans des formes lessivables ce qui expliquerait que le fer se retrouve en plus grande quantité dans les lixiviats. Ce raisonnement peut être approuvé par la différence non significative observée et les concentrations proches retrouvées dans les deux lixiviats. Il semble donc que les précipitations n'aient pas eu d'impact sur la quantité des métaux relargué dans les deux lixiviat, Baccini et al., (1987) estiment que plus de 99.9 % des métaux lourds sont encore piégés dans la décharge au bout de 30 ans.

Cette première partie de l'étude a permis de montrer que les résultats sont en général en accord avec la littérature. L'observation du site de l'étude et la connaissance de ces caractéristiques ont permis de bien comprendre sa particularité impliquant les concentrations en DCO, en  $\text{DBO}_5$  et en azote ammoniacal.

Les deux paramètres mesurés à savoir la DCO et la  $\text{DBO}_5$  ne semblent pas être des indicateurs pertinents. Bien que le suivi de l'évolution de ces paramètres informe sur l'évolution des déchets, ils ne permettent pas de déterminer avec précision l'état de dégradation des déchets et d'une manière ponctuelle la nature des composés issus de cette dégradation. Ces paramètres à eux seuls restent trop globaux pour pouvoir conclure sur la stabilité du lixiviat.

Si l'on compare maintenant les valeurs de rapport  $\text{DBO}_5/\text{DCO}$  des deux lixiviats avec celles retrouvées en phase méthanogène, on remarque qu'elles sont très voisines. Ce paramètre permet donc de considérer le lixiviat comme stabilisé et l'étude de traitement par les procédés d'oxydation avancée peut donc se faire en toute confiance.

## 6.2 Qualité des eaux souterraines

Les résultats des analyses physico-chimiques qui ont été réalisées pour évaluer la qualité des eaux souterraines sont rassemblés dans les tableaux 6.3. Globalement, la qualité des eaux souterraines doit obéir aux normes définies par la réglementation nationale. Si un des paramètres dépasse la concentration limite autorisée, il y a absence de conformité aux normes établies.

TAB. 6.3 – Récapitulatif des résultats des analyses physico-chimiques des eaux souterraines

Paramètre	Unité	Forage 1	Forage 2
<b>pH</b>	Unité pH	6.6	6.8
<b>Conductivité</b>	mS/cm	5.4	3.69
<b>Alcalinité</b>	mg CaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup>	467	367
<b>Chlorure</b>	mg.L <sup>-1</sup> en Cl <sup>-</sup>	2087	1840
<b>Azote ammoniacal</b>	mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .L <sup>-1</sup>	0.15	0.11
<b>DCO</b>	mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	879	655
<b>Nitrate</b>	mg.L <sup>-1</sup> en NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.07	3.65
<b>Nitrite</b>	mg.L <sup>-1</sup> en NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.033	0.037
<b>Cadmium</b>	mg.L <sup>-1</sup> Cd	0	0
<b>Plomb</b>	mg.L <sup>-1</sup> Pb	4.86	3.27
<b>Zinc</b>	mg.L <sup>-1</sup> Zn	0.31	0.17
<b>Fer</b>	mg.L <sup>-1</sup> Fe	0.56	0.28

Le pH de l'eau des deux forages est proche de neutre (tableau 6.3). La conductivité est bien supérieure à celle de l'eau du robinet et à la valeur limite exigée dans la réglementation (annexe 4). En effet, dans les mêmes conditions d'analyses (T °C), la conductivité de l'eau de robinet était 0.73 mS/cm. Par contre, l'eau des deux forages, non seulement elle affiche une valeur de conductivité élevée, mais aussi, la teneur en Chlorure et en DCO qui dépassent largement les valeurs limites exigées dans la réglementation. L'eau souterraine semble aussi affectée par la pollution métallique. Le plomb se trouve en forte concentration. Les concentrations des nitrites, des nitrates et de l'azote ammoniacal sont en dessous des valeurs limites de la réglementation, on peut alors affirmer que la nappe phréatique n'est pas affectée par la pollution azotée.

Si on analyse maintenant la pollution de l'eau souterraine en fonction de la distance de point de prélèvement (forage 1 et 2) du centre de la décharge, il semble que la pollution s'aggrave et s'accroît lorsque le point de prélèvement se rapproche de la décharge. Pour la DCO par exemple, une différence de 224 unité est obtenue pour une distance approximative de 300 m entre le forage 1 et le forage 2.

La présence de Pb, des chlorures et de la DCO à de concentrations relativement élevées par rapport aux limites exigées dans la réglementation, font proscrire l'emploi de cette eau comme eau potable. D'autre part, leurs présences peuvent être, à la rigueur tolérés si cette eau est seulement utilisée pour irriguer les surfaces cultivées. Toutefois, il

faut tenir compte du caractère quotidien ou occasionnel de la consommation des légumes provenant de cette région et de la possibilité d'une bioaccumulation par l'organisme du Pb.

Nos résultats peuvent être confirmés par les résultats rapportés par Achour et Boumechhour, (2002). En effet, ils ont démontrés, grâce à la CPG, la présence de nombreux composés complexes dans l'eau des forages, préalablement détectés dans le lixiviat, et jugent cette eau comme hautement polluée et très dangereuse pour la santé des riverains qui boivent cette eau et les agriculteurs, arrosent leurs terres avec cette eau.

Il est important de notre part de signaler, qu'avant de prendre une décision précipitée, qu'il convient de vérifier ces résultats et de procéder à une enquête hydrogéologique aussi détaillée que possible. De plus, ce caractère du dépassement de la concentration limite des paramètres mesurés à savoir la DCO, le Pb et les chlorures pourraient être atténué si on fait intégrer les variations liées à l'échantillonnage, à l'analyse et à la composition de l'eau. D'autre part, l'OMS dans ses recommandations ne fixe pas des normes strictes mais des valeurs guides permettant de porter un jugement comparatif sur la qualité de l'eau. Et comme conclusion, ces résultats sont susceptibles d'être utilisées avec une certaine souplesse dans le souci constant de la protection de la santé publique.

### 6.2.1 Qualité microbiologique des eaux souterraines

TAB. 6.4 – Qualité microbiologique des eaux souterraines

Germes dénombrés	Unités	Eau de forage 1	Eau de forage 2
Coliformes totaux (BCPL)	dans 100 mL	250	200
Clostridium SR (VF)	dans 20 mL	Abs	Abs
Streptocoques (Rothe)	-	Abs	Abs

Les résultats obtenus, (tableau 6.4), montrent que les eaux des deux forages recèlent des quantités non négligeables de coliformes totaux, indiquant ainsi une pollution bactériologique des eaux souterraines ce qui implique une certaine prudence lors de l'utilisation de cette eau. On remarque aussi l'absence des Streptocoques et des Clostridium Sulfito-réducteur (SR). Ceci montre que ces eaux ont une bonne qualité hygiénique et ne présentent aucun risque sanitaire sur les consommateurs de cette eau.

La faible différence dans la charge en coliformes totaux observés entre les deux forages, résulte du fait que le forage 1 est proche du chemin qui mène à l'intérieur de la décharge, parcouru quotidiennement par les camions transportant les déchets. Les déchets accumulés dans cette zone, après avoir été largués des camions par les trieurs, ou d'une manière accidentelle, forment des poches de production du lixiviat au voisinage de ce forage.

## Chapitre 7

# Traitement photocatalytique du lixiviat

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'influence de pH sur le taux de minéralisation de la MO, l'efficacité de ce système sur la dégradation de l'azote ammoniacal et on déterminera les rendements de dégradation. En deuxième lieu, nous allons étudier la cinétique d'abattement de la DCO et déterminer les constantes cinétiques.

Avant d'analyser, dans les sections suivantes, l'influence du paramètre étudié, nous tenons à préciser qu'un essai préliminaire a été réalisé (section 4.5.3.1) pour évaluer la contribution de l'adsorption sur le support du catalyseur sur le taux d'abattement de la DCO.

Lors de cet essai, nous avons obtenu des rendements d'abattement de la DCO identique, à 1 % près. En effet, aucune différence significative n'a été trouvée lors des analyses (DCO, pH) effectuées sur l'échantillon avant et après traitement.

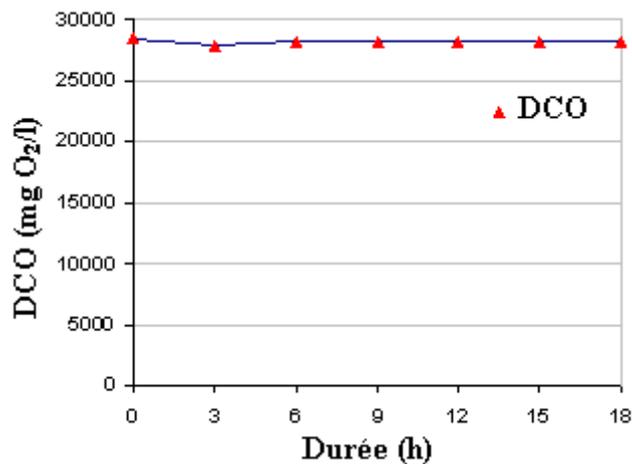


FIG. 7.1 – Traitement sans lampe UV

La figure 7.1 montre, pour cet essai, l'évolution de la concentration en DCO en fonction de la durée de traitement. Nous y observons que la concentration en DCO reste grosso modo stable pendant toute la durée du traitement. Ce constat montre, d'une part, que la lumière UV est un paramètre clé dans les réactions photocatalytiques, puisque elle permet l'excitation de  $\text{TiO}_2$  et par conséquent la génération des radicaux hydroxyles responsable en grande partie dans la destruction des composées organiques, et d'autre part, que la diminution de la DCO résulte bien d'une oxydation et non pas d'une simple adsorption physique des polluants sur le support du catalyseur.

## 7.1 Influence de pH sur le taux d'abattement de la DCO

Les résultats de la minéralisation de la DCO du lixiviat obtenus pour chaque pH, sont regroupés dans le tableau 7.1. Les résultats des essais effectués à pH 5 et 6 sont à comparer à l'essai effectué au pH normal de lixiviat. A cette fin, nous avons regroupés dans le tableau 7.1, pour ces essais, le pH, la durée de traitement, la  $\text{DCO}_0$ ,  $\text{DCO}_f$  et le taux d'abattement correspondant. Le taux de minéralisation est exprimé en pourcentage d'abattement (élimination) de la DCO. Le taux d'abattement a été déterminé par la relation :

$$R = \frac{\text{DCO}_0 - \text{DCO}_f}{\text{DCO}_0} \cdot 100$$

$\text{DCO}_0$  : valeur de la DCO ( $\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ ) à l'instant initial ;

$\text{DCO}_f$  : valeur de la DCO ( $\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ ) à la fin de traitement.

TAB. 7.1 – Influence du pH sur le taux d'abattement de la DCO (pour le lixiviat d'hiver)

pH	Durée (h)	$\text{DCO}_0$	$\text{DCO}_f$	Taux d'abattement (%) en terme de DCO
pH naturel du lixiviat	45	28950	4450	84
Ajusté initialement à 6	54	29450	3200	89
Maintenu à 6	48	30700	7450	76
Ajusté initialement à 5	39	25700	3700	86
Maintenu à 5	<b>30</b>	30700	2450	<b>92</b>

D'après le tableau 7.1, il ressort qu'une diminution de pH engendre une élévation du taux d'abattement de DCO. Cela est vrai à la fois dans le cas d'un pH 5 variable et fixe. Dans le cas du pH 6, c'est uniquement lorsque il est variable. Ceci est par apport au taux d'abattement de DCO obtenu à pH naturel du lixiviat.

Nous retiendrons aussi de ces résultats que le pH maintenu à 6 durant toute la durée de traitement ne semble pas améliorer le rendement d'abattement de la DCO. Or, on aurait pu s'attendre à un effet bénéfique à la suite d'une amélioration de l'oxydation qui est survenue à pH ajusté préalablement à 6. Cependant, le taux d'abattement de 89 % est obtenu pour une durée du traitement de 54 heures.

## 7.2 Influence du pH sur la cinétique de dégradation photocatalytique

La figure 7.2 montre l'évolution de la DCO du lixiviat traité par photocatalyse hétérogène, aux différentes valeurs du pH tout au long des essais. L'ensemble des courbes montre une tendance décroissante de la DCO, mais sans atteindre l'objectif (la valeur du rejet autorisé, soit 120 mg/l) au bout de 57 heures, le temps de contact le plus élevé accordé au traitement effectué à pH ajusté initialement à 6. Au delà de la 27<sup>ème</sup>, la 30<sup>ème</sup>, la 33<sup>ème</sup>, la 36<sup>ème</sup> et la 39<sup>ème</sup> heures du traitement réalisé, respectivement à pH : maintenu à 5, naturel du lixiviat, ajusté à 5, maintenu à 6 et ajusté à 6, la dégradation semble se poursuivre à un rythme très modéré.

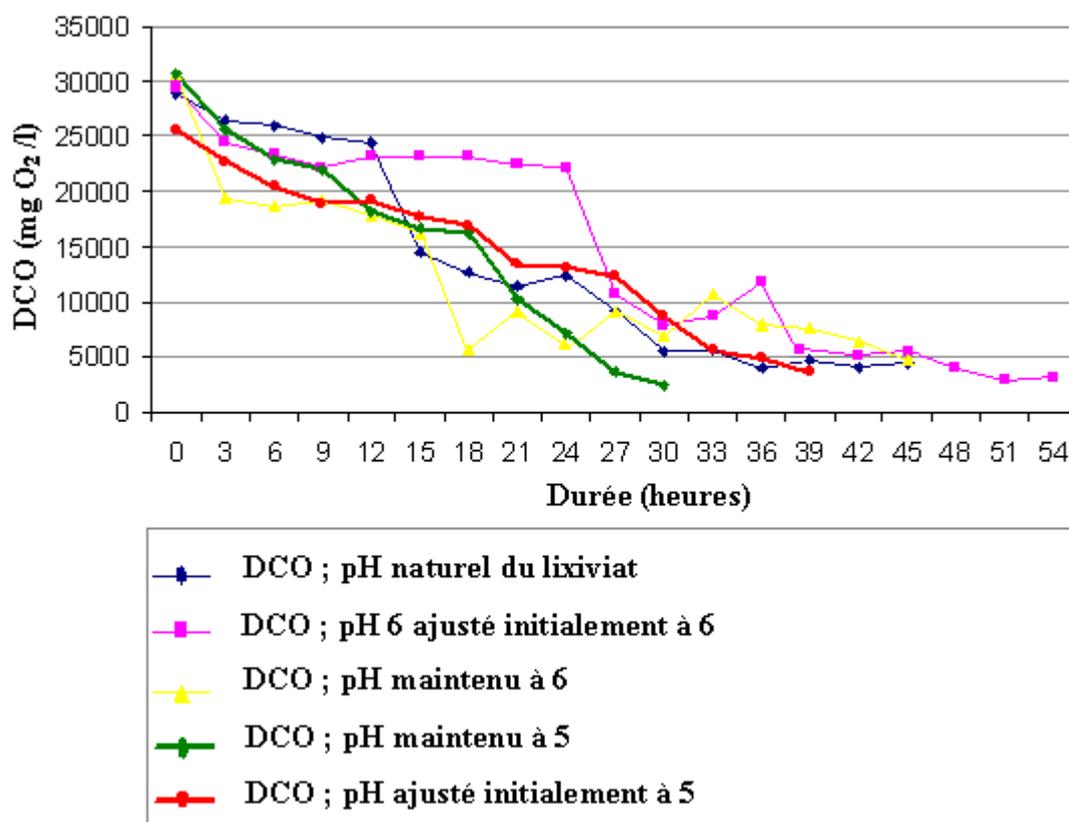


FIG. 7.2 – Influence du pH sur l'évolution de la concentration en DCO en fonction de la durée de traitement

Il est évident que les courbes, en particulier celles qui représentent l'évolution de la DCO traité à pH 6, montrent des allures particulières. Celles-ci augmentent et diminuent à plusieurs reprises, à des vitesses très différentes les unes des autres. Ces augmentations de la DCO illustre le rôle de la photocatalyse hétérogène qui consiste dans un premier temps à casser des molécules, entraînant une augmentation de la proportion de carbone organique dissous, il en résulte, ainsi, une demande en oxygène plus importante, soit par voie de conséquence une élévation de la DCO, on observe ensuite, une chute de la DCO, qui peut correspondre à l'oxydation plus aisée des espèces intermédiaires préalablement formées. Cette chute de la DCO atténuera et compensera donc toute nouvelle apparition d'espèces chimiques, ce qui peut s'apparenter à la formation du pallier que l'on visualise à la fin de chaque traitement.

L'ampleur de ce phénomène n'a pas été observé pour le pH 5, ceci peut s'expliquer, d'une part, par la nature du lixiviat et d'autre part, la condition acide (pH 5), qui a permis de plus ou moins, de solubiliser les acides humiques et ainsi réduire leur effet filtre et faciliter leurs dégradations.

Dans ce qui suit, nous allons discuter sur l'influence du pH sur la cinétique de dégradation photocatalytique du lixiviat. Il est connu que le pH peut affecter le mécanisme et les voies de la dégradation. Le  $pH_{PZC}$  du  $TiO_2$  est entre un pH de 5.6 et 6.4. Par conséquent, selon le pH, la surface du catalyseur sera chargée positivement (pour un  $pH < pzc$ ), négativement (pour un  $pH > pzc$ ) ou neutre (pour un  $pH \approx pzc$ ) (**Hoffmann et al., 1995 ; Bayarri et al., 2005**). Cette caractéristique affecte d'une manière significative les propriétés d'adsorption et de désorption du  $TiO_2$ . En outre, la structure des polluants changera avec le pH (**Bayarri et al., 2005**). Pour résumer, il semble clair que l'interaction et l'affinité entre le  $TiO_2$  et les substances présentes dans le lixiviat seront différentes selon le pH.

Pour étudier cet aspect dans notre système, des expériences de dégradation avec différents pHs initiaux (pH naturel du lixiviat, 6 et 5) et aux pHs maintenus durant toute la durée du traitement (5 et 6) en états ont été réalisés. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 7.2. Le taux d'abattement élevé obtenu à pH 5 est dû d'une part, à une concentration croissante de la forme organique ionisée, et d'autre part, la charge du  $TiO_2$  (à ce pH, le catalyseur est chargé positivement). Dans ces conditions, l'adsorption sur la surface du catalyseur est fortement favorisée par les forces d'attraction entre les molécules organiques et le  $TiO_2$ . Une dégradation de la matière organique a pu être réalisée aussi dans la solution, par les radicaux hydroxyles libérés dans le milieu. Ceci peut être argumenté par l'évolution du pH discuté dans la section 7.3. A mesure que le pH augmente, le  $TiO_2$  acquiert, une charge négative, ce qui a provoqué une diminution de la charge organique adsorbée sur le catalyseur et de ce fait une diminution de leurs dégradations. Cette hypothèse peut être vérifiée par le taux d'abattement de  $NH_4^+$ , pour le quel on a observé une augmentation de son élimination avec l'augmentation du pH.

La valeur du pH la plus élevée est celle du lixiviat (au alentour de 7), nous supposons que cette valeur ne génère pas une charge extérieure négative globale, ce qui explique les valeurs du taux d'abattement de la DCO, très comparable avec les autres valeurs obtenues à pH faible (5 et 6).

A pH 6, nous remarquons que lorsque ce dernier est ajusté initialement et/ou maintenu à cette valeur, le taux d'abattement de la DCO est de 89 % et 76 %, respectivement. Ce résultat est opposé à ce qu'on a obtenu à pH 5. Cette différence se manifeste par un taux d'abattement, obtenu à pH initialement ajusté à 6, supérieur à celui obtenu à pH maintenu à 6, ce qui est l'inverse dans le cas du traitement réalisé à pH 5. Ceci peut être justifié par :

- L'effet d'une compétition, premièrement pour les sites d'adsorption entre les différentes substances à traiter, (ex. l'azote ammoniacal) et deuxièmement, une compétition pour la lumière UV. En effet, certaines espèces (phosphates, ammoniacque et acide humique) sont susceptibles d'absorber une partie du rayonnement UV, on dit qu'elles ont un effet filtre. Par conséquent, elles réduisent la surface éclairée du catalyseur et la durée de son illumination et ainsi la génération des radicaux hydroxyles et influe sur l'efficacité du traitement.
- Ou par la présence des ravageurs et des inhibiteurs des radicaux  $\text{OH}^\circ$  en forte concentration tel que les le carbonate et le bicarbonate. Selon Wang, (2004), l'influence de ces deux substances sur le traitement doit être pris en considération et préconise l'abaissement du pH du lixiviat pour pallier l'effet négatif de ces substances sur le traitement.

### 7.2.1 Effet de la durée du traitement

On observe que la décroissance de la DCO est généralement améliorée avec la durée croissante du traitement, ensuite elle présente une tendance à demeurer plus ou moins stable avec une plus longue durée du traitement. Pour le traitement réalisé à pH initialement ajusté à 6, on remarque que le taux d'abattement a été amélioré de 5 % quand le temps de contact a grimpé jusqu'à 51 heures. La valeur de la DCO devient stable après 6 heures. Ce phénomène peut être expliqué comme suite :

- Dans la photocatalyse hétérogène, La possibilité d'adsorption est d'importance primaire. Celle-ci peut provenir des propriétés de chélation du substrat organique vers le semi conducteur (1), la faible hydrophobicité de la surface du semi conducteur (2) et par l'expulsion des molécules organiques de la solution pour des raisons d'entropie (3) (Minero et al., 2003). Et puisqu'il y a épuisement de substrat au cours du traitement, la première et la troisième condition deviennent non significatives et par conséquent, le transfert de la solution vers la surface du catalyseur dépendra uniquement de la différence de concentration dans les deux environnements qui devient faible à la fin du traitement ;

- Les molécules restantes sont de plus en plus résistante à la photodégradation ou les sous produits générés provoquent l'inactivation du catalyseur.

Dans les conditions acide (pH 5), les forces d'attraction entre les molécules organiques et le  $\text{TiO}_2$  ont permis d'augmenter la vitesse d'adsorption des molécules organiques sur la surface du catalyseur, ces conditions ont permis aussi à l'adsorbant d'avoir peu de temps de contact avec le catalyseur (faible temps de séjour du substrat sur la surface du catalyseur) et par conséquent, une libération rapide du site d'adsorption qui sera occupé par une autre molécule. L'ensemble de ces événements, a permis de réduire d'une manière significative la durée du traitement.

Généralement le temps de contact requis du traitement, s'échelonnant de 30 à 54 heures. Ceci n'est pas encourageant car une longue durée augmente le coût économique du traitement.

### 7.3 Evolution du pH au cours du traitement

La figure 7.3 reprend l'évolution du pH au cours de traitement. Dans les trois premières heures de traitement, on a constaté que le pH initial a augmenté d'une unité dans le cas de traitement réalisé à pH naturel du lixiviat (A). Par contre, il faut attendre la sixième heure pour atteindre la même valeur du pH dans le cas du traitement effectué à pH initialement ajusté à 6 (B), bien qu'il augmente d'une manière plus prononcée, du début jusqu'à la fin du traitement pour atteindre à peu près la même valeur (C). A partir de la troisième heure du traitement pour (A) et (B), on constate que l'allure générale de la variation du pH ne varie pas. Elle reste de plus ou moins stable (un palier est atteint) (figure 7.3).

On comprend bien que l'augmentation du pH est la résultante directe de la production des radicaux hydroxydes. La stabilité du pH que nous avons observé est due, d'une part à la production de ces oxydants, et d'autre part la consommation de ces dernier pour la dégradation des espèces chimiques et la formation de produits organiques oxydés. Les radicaux  $\text{OH}^\circ$  étant produits en continu, ceci explique le déplacement et la croissance du pH.

Le rendement optimum est obtenu pour un pH maintenu à 5 tout au long du traitement. Ce résultat semble démontrer l'utilité d'une éventuelle correction du pH à la fin du traitement.

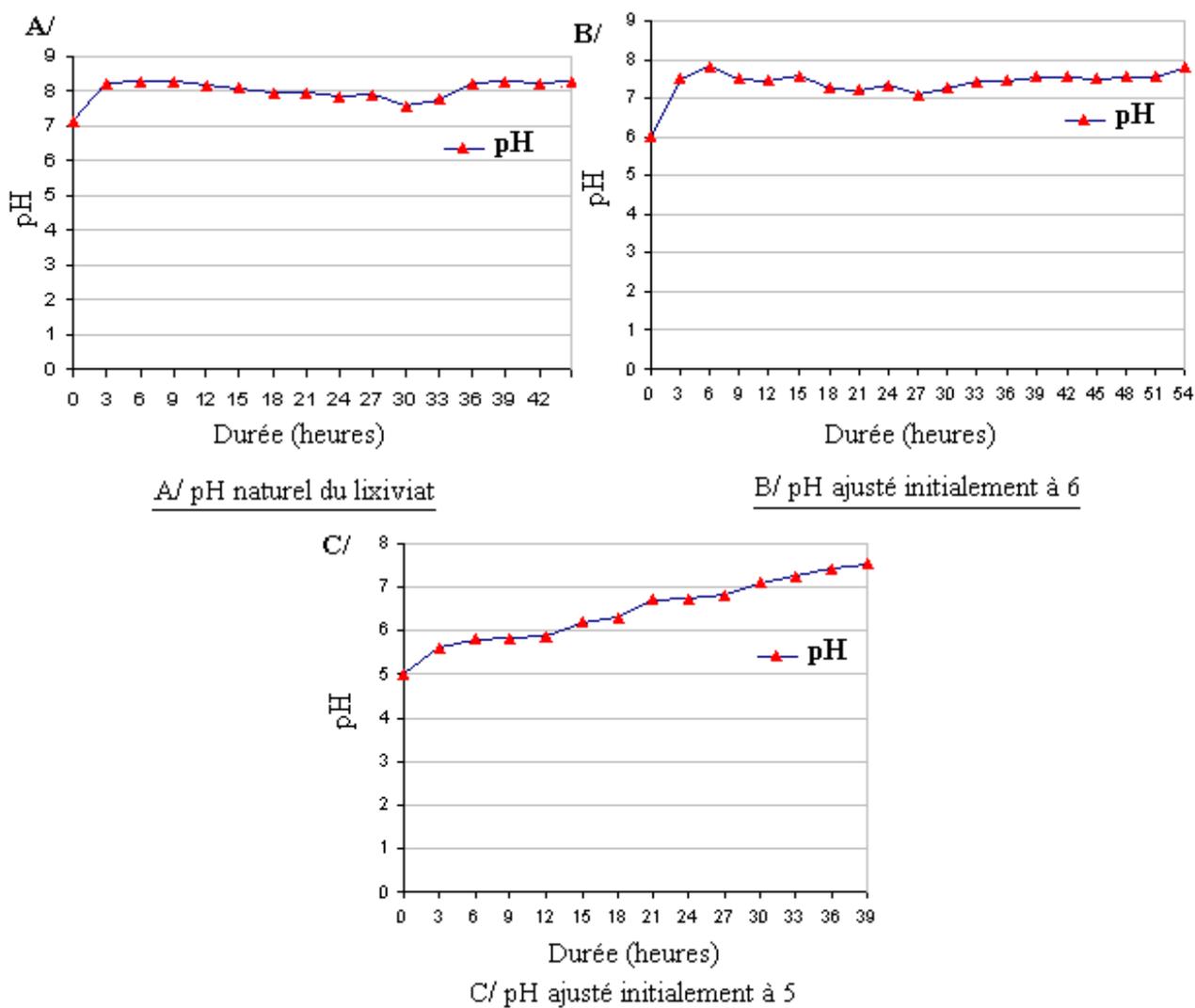


FIG. 7.3 – Evolution du pH au cours du traitement

## 7.4 Elimination de l'azote ammoniacal

L'évolution de l'abattement de l'azote  $\text{NH}_4^+$  est présenté sur la figure 7.4. L'interprétation des résultats concernant la dégradation de l'azote ammoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ) permet de confirmer les conclusions formulées lors de l'étude de l'influence du pH sur l'efficacité de la minéralisation photocatalytique de la DCO. Pour expliquer ce point de vue, il y a lieu de comparer les rendements d'abattement du  $\text{NH}_4^+$  exprimés en pourcentage, repris dans la figure 7.4, obtenus pour les différentes valeurs du pH avec le taux d'abattement de la DCO. En effet, nous remarquons que la condition acide (pH=5) permet d'obtenir un taux d'abattement le plus élevé en terme de la DCO, a, en contre partie, une faible incidence sur le taux d'élimination du  $\text{NH}_4^+$ .

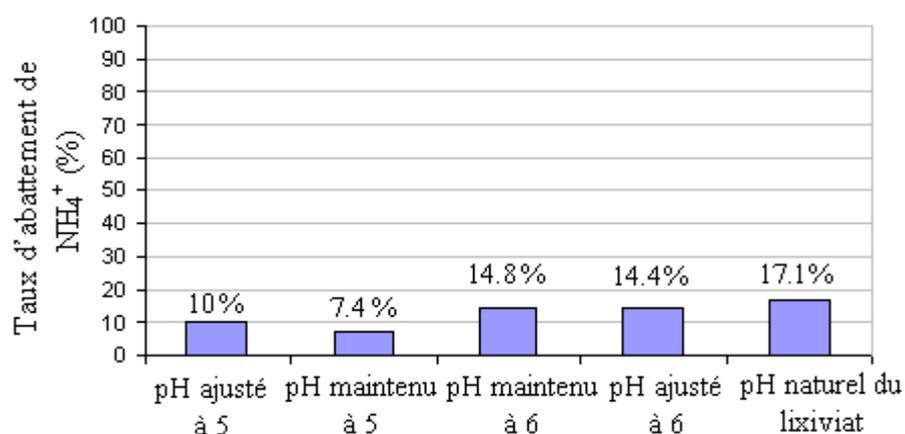


FIG. 7.4 – Pourcentage d'élimination de l'azote ammoniacal aux différentes valeurs du pH

Il est évident qu'à pH 5 la dégradation du  $\text{NH}_4^+$  n'est pas vraiment significative, même après 39 heures de traitement. Nous remarquons aussi, avec intérêt qu'il y a une différence, mais pas significative, du taux d'abattement lorsque le pH est maintenu durant toute la durée du traitement ou lorsqu'il est ajusté à la valeur du pH choisi. Néanmoins, cette différence est plus marquée à pH 5 qu'à pH 6. Il y a aussi à mettre en évidence qu'une légère augmentation du taux de dégradation du  $\text{NH}_4^+$  s'est produite lorsque le pH passe de sa valeur la plus faible (pH=5) à la valeur la plus élevée pH naturel du lixiviat, qui est au voisinage de pH=7.

On peut suggérer qu'à pH 5, la surface du  $\text{TiO}_2$  et  $\text{NH}_4^+$  soient positivement chargés. Ceci a entraîné des faibles interactions entre les deux entités, suite à la répulsion électrostatique du  $\text{NH}_4^+$  sur la surface de  $\text{TiO}_2$  et ainsi réduire la dégradation du  $\text{NH}_4^+$ .

Toutefois la faible élimination du  $\text{NH}_4^+$  à pH 7 ne peut pas être expliquée en utilisant le raisonnement mentionné ci-dessus. Dans ces conditions, le  $\text{TiO}_2$  est partiellement chargé et  $\text{NH}_4^+$  est chargé positivement. De plus, la grande variation des substances organiques présentes dans le lixiviat, implique une hétérogénéité dans la nature de la charge de leurs surfaces extérieurs (chargées négativement ou positivement). A ce pH, le taux d'abattement de la DCO est intéressant, alors on peut supposer que les substances organiques sont entrées en compétition avec l'ammoniaque pour s'adsorber sur la surface du  $\text{TiO}_2$ , ce qui explique la faible élimination du  $\text{NH}_4^+$ . Ce raisonnement peut être conforté par les résultats des travaux de Hoffmann et al., (1995). Ces auteurs ont en effet montré que le taux optimal de dégradation du  $\text{NH}_4^+$  est obtenu à pH 11; résultant d'une dominance d'adsorption sur le  $\text{TiO}_2$  par  $\text{NH}_4^+$ . D'autre part, Malik, (2005), ont constaté que la dégradation photocatalytique du phénol augmente avec la diminution du pH. En absence du l'azote ammoniacal, la dégradation du phénol était complète à pH 5,5. En revanche, en présence du  $\text{NH}_4^+$  et à pH alcalin (11), une forte fraction du phénol persiste et reste sans être dégradé, alors que l'azote ammoniacal disparaissait d'une manière très significative

Notons que Cho et al., (2002) lors de leurs études sur le procédé photocatalytique, un taux d'abattement de la DCO de 80 % a été obtenu mais sans élimination de l'azote ammoniacal à pH=4. Lorsqu'ils ont fixé le pH à 12, ils ont enlevé seulement 20 % de la DCO mais ils ont atteint un taux d'abattement en azote ammoniacal de 16 %.

## 7.5 Traitement du lixiviat échantillonné en été

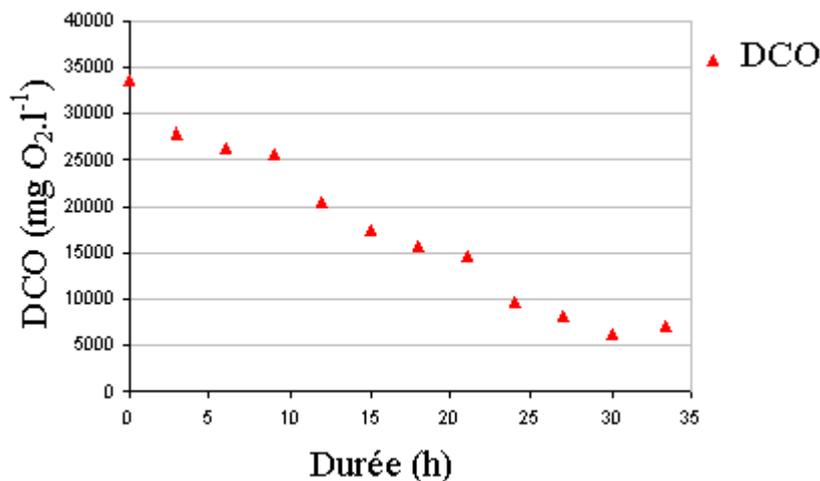


FIG. 7.5 – Evolution de la DCO du lixiviat d'été traité à pH 5, en fonction de la durée du traitement

L'objectif recherché en réalisant ce traitement est d'évaluer l'effet de la variation saisonnière du lixiviat sur l'efficacité du traitement photocatalytique. En d'autres termes, c'est d'évaluer l'effet de la qualité du lixiviat, en particulier la concentration en matière organique, supposé être différente du lixiviat d'hiver. Nous avons mené ce traitement à pH maintenu à 5, car ce dernier a permis d'obtenir un meilleur rendement en termes d'élimination de la DCO du lixiviat d'hiver, durant une courte durée.

La figure 7.5, illustre l'évolution de la DCO du lixiviat d'été en fonction du temps. A la 33<sup>me</sup> heure du traitement, nous constatons que la DCO augmente de nouveau, après avoir pris une tendance de décroissance, du début jusqu'à la 30<sup>me</sup> heure du traitement. Cette augmentation a pu avoir comme origine la dégradation de la tenue mécanique du film de nature cellulosique, qui a servi comme support du catalyseur. Des fragments de ce dernier ont été trouvés dans le lixiviat traité et ainsi enregistrés comme DCO de ce dernier. D'autre part, nous remarquons que l'allure de la courbe est semblable à celle représentant l'évolution de la DCO du lixiviat d'hiver traité au même pH. Par contre, le taux d'abattement obtenu est inférieur à celui obtenu en traitant le lixiviat d'hiver, et loin d'être proche de la norme exigée (Annexe 2).

Si on considère maintenant que les deux traitements sont réalisés dans les mêmes conditions (pH maintenu à 5, pente égale à 10, un débit  $\approx 1,04$  mL/s, volume du lixiviat de 2

L et une même durée du traitement, à savoir 33 heures) et la seule variable est la qualité du lixiviat (tableau 6.1). Nous pouvons conclure alors, que la différence de DCO des deux échantillons, obtenue à la fin du traitement, a comme origine la composition du lixiviat.

## 7.6 Biodégradabilité du lixiviat traité par le système $\text{TiO}_2/\text{UV}$

Cet essai permettra de déterminer si le traitement photocatalytique conduit ou non à la formation de sous-produits biodégradables et d'atteindre les valeurs limites en DCO exigées par la réglementation. A cet effet, l'essai réalisé est décrit dans la section 4.6. Les lixiviats ayant subi un traitement par photocatalyse sont mélangés, correspondant à la mise en jeu d'une DCO de  $5700 \text{ mg.O}_2.\text{l}^{-1}$ . La durée de traitement était de 7 jours. Les résultats sont montrés à la figure 7.6.

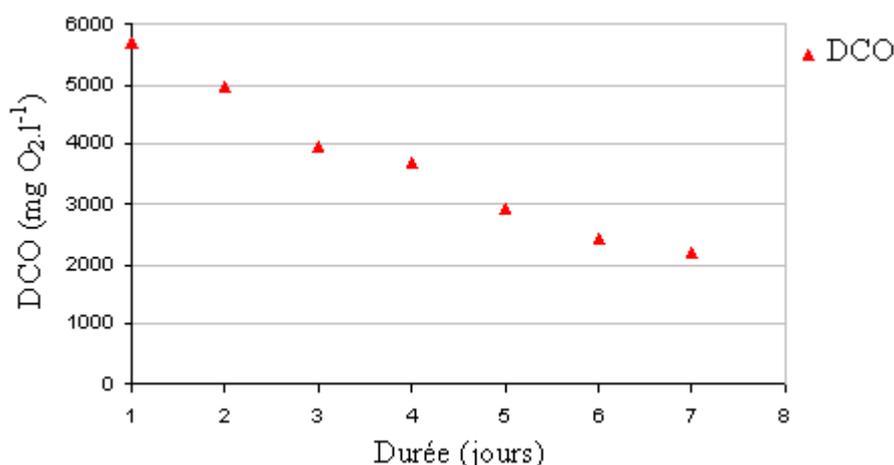


FIG. 7.6 – Evolution de la biodégradabilité de lixiviat produit lors de la photocatalyse et ce en fonction du temps (jours)

De la figure 7.6, nous constatons que :

Le traitement biologique a permis la réduction de 61 % de la charge de la DCO et cela en seulement 7 jours. Ces résultats obtenus avec une boue activée, montrent que le traitement biologique est vraiment efficace pour dégrader les produits résultants de la photocatalyse du lixiviat, il semble aussi que ce traitement ne génère pas des produits intermédiaires toxiques, à l'inverse des autres techniques.

Ces résultats permettent, aussi, d'envisager une recirculation des lixiviats traités dans la décharge afin que ce dernier soit biodégradable par les bactéries contenues dans le sol de la décharge. De plus, sachant que le temps de séjour de l'eau dans la décharge est plus élevé que le temps expérimental utilisé (7 jours), des résultats plus probants seront obtenus.

## 7.7 Efficacité de traitement photocatalytique sur l'élimination de la charge microbienne du lixiviat

Après trois heures du traitement à pH maintenu à 5, 1 ml du lixiviat a été porté aseptiquement à partir du collecteur du photoréacteur (??), dans une boîte de Pétri vides. Ce dernier a été recouvert d'une couche de 20 ml de gélose PCA. Après refroidissement, une double couche ; 5 ml a été ajouté pour éviter les diverses contaminations.

Après 72 heures d'incubation, aucune colonie n'a été dénombrée (annexe 7). Ce résultat a permis de montrer, une fois de plus l'efficacité de la photocatalyse hétérogène sur l'inactivation des microorganismes présents dans le lixiviat, puisque cette caractéristique a déjà été montrée dans des travaux antérieurs (Fujishim et al., 2000 ; Paspaltsis et al., 2006).

Tenant compte de ces résultats pour l'inactivation photocatalytique des microorganismes du lixiviat, il est clair que la photocatalyse hétérogène devrait être évaluée davantage comme un puissant outil pour la désinfection des eaux usées. L'utilisation d'un catalyseur peu coûteux, biologiquement inerte et la possibilité de l'activer avec la lumière solaire, combinée avec le matériel simple exigé pour ce type de réacteur, peuvent offrir des solutions économiquement raisonnables et favorables à l'environnement, au traitement des eaux usées contenant une forte charge microbienne.

# Conclusions et perspectives

# Conclusions

Cette étude, en plus des caractéristiques physico-chimiques et microbiologiques des échantillons du lixiviat, a permis de vérifier et de comparer la qualité chimique et microbiologique de deux lixiviats rassemblés pendant la saison des pluies et la saison sèche. La qualité des eaux souterraines a été aussi évaluée. Et selon les principaux objectifs de la présente étude, cette recherche a également analysé et a évalué la traitabilité du lixiviat provenant de la décharge de Oued Smar (Alger) par la photocatalyse hétérogène. L'appétitude du lixiviat prétraité par photocatalyse à être traité par procédé biologique et la capacité de l'effluent obtenu à respecter les limites des normes imposées par la législation locale a été testée.

Sur la base des résultats présentés en chapitre 6 et 7, un certain nombre de conclusions peuvent être tirées :

L'analyse des paramètres globaux a mis en évidence, une charge organique élevée, une teneur non négligeable en azote ammoniacal. Des quantités de métaux, en particulier le fer, ont été relarguées dans les deux lixiviats. Les analyses menées pour évaluer la qualité microbiologique du lixiviat ont montré une charge bactérienne élevée, mais aussi, ils ont révélé la présence des germes pathogènes. Sur le plan saisonnier (l'effet des précipitations), l'évolution temporelle de la charge bactérienne dans les deux lixiviats met en évidence une faible variation. On a enregistré une charge bactérienne élevée en été comme en hiver.

Les différents paramètres mesurés ont permis de déterminer les indicateurs de dégradation les plus pertinents. Le pH et le rapport  $DBO_5/DCO$  apparaissent comme de bons indicateurs de dégradation au sein du lixiviat. Les valeurs de la DCO et de la DBO ne semblent pas être des indicateurs très fiables, puisque les valeurs observées sont élevée pour une décharge dont la durée d'exploitation a dépassé les 30 années. En revanche les valeurs du rapport  $DBO_5/DCO$  montre que la décharge est en phase avancée de stabilisation. Le pH se positionne comme un bon indicateur de la stabilisation, puisque sa valeur est loin d'être acide. Il semble donc qu'en terme de traitement, le lixiviat est loin d'être traitable par un simple procédé biologique et la faisabilité de son traitement par photocatalyse est évidente. Ces résultats ont montré aussi la nécessité de caractériser la matière

organique pour mieux connaître la nature de la matière organique présente dans ce lixiviat.

La concentration de la DCO et du  $\text{NH}_4^+$  dans les échantillons de lixiviats, qui ont été collectés au mois de janvier et de février de l'année 2009 (saison des pluies) et en mois de juin de la même année (saison sèche), n'a montré aucune variation saisonnière significative. D'autre part, les caractéristiques physico-chimiques, en général, du lixiviat du remblai de Oued Smar, n'ont pas été sensiblement affecté par les précipitations ; l'influence des variations saisonnières sur la qualité et la quantité du lixiviat varie d'une région à l'autre, selon le climat et l'hydrologie du site d'enfouissement des déchets ; et par conséquent, ces observations sont probablement liées aux caractéristiques du site et aux conditions climatiques de notre pays.

Le système  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  a montré son efficacité sur l'élimination de la charge microbienne du lixiviat.

L'expérience réalisée avec les lampes UV éteintes a permis de montrer que la photocatalyse hétérogène se déroule exclusivement en présence de la lumière UV.

Les essais qui ont été réalisés confirment la faisabilité du traitement photocatalytique du lixiviat.

Quantitativement, aux différentes valeurs du pH appliqués, la valeur de la DCO à la fin du traitement, est dans chaque cas a été supérieur à la norme des rejets exigés. En d'autres termes, la minéralisation de la matière organique n'est pas complète, une conclusion similaire à la quelle sont arrivés plusieurs auteurs, utilisant le même système pour traiter le lixiviat, a été rapporté par Huchon, (2006).

Le pH 5 a permis d'obtenir un taux de dégradation ou d'élimination de la DCO le plus élevé, soit 92 %. Ce constat permet d'ailleurs d'envisager la neutralisation du pH. A cette valeur du pH, le temps de contact nécessaire était le plus court, soit 30 heures du traitement. A l'inverse de la DCO, le pH acide (pH=5) na pas pu éliminer l'azote ammoniacal d'une manière significative. et montre une tendance d'être éliminé à pH alcalin.

Qualitativement, les effets de la photocatalyse hétérogène sur l'aspect du lixiviat qui doit être rejeté dans l'environnement sont remarquables : il ne présente pas une odeur comme le lixiviat d'origine, la couleur a diminué aussi d'une manière drastique et l'absence totale des bactéries et surtout les germes pathogènes est constatée.

En ce qui concerne la cinétique de dégradation, la photodégradation du lixiviat semble suivre une cinétique d'ordre 1 si le traitement est effectué à pH proche de la neutralité et change et devient d'ordre 0 à pH acide.

Le procédé biologique réalisé, a été établi en deuxième lieu. Les résultats obtenus montrent une disparition significative de la DCO. De ce fait, il est clair que le traitement biologique est efficace pour dégrader les produits résultants de la photocatalyse hétérogène du lixiviat. Tout ceci indique que l'intégration des techniques de traitement biologique qui succède un traitement par photocatalyse, soit ; au niveau d'une station de traitement des eaux usées par les boues activées, dans la mesure où le traitement par le système UV/TiO<sub>2</sub> ne génère pas des produits toxiques, ou par le système naturel (réinjection du lixiviat dans la décharge). Ces deux techniques sont envisageables.

La durée du traitement peut être considéré comme élevée, puisque un taux voisin d'abattement de la DCO est obtenu par plusieurs auteurs, utilisant d'autres techniques d'oxydation avancé (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), ou par les techniques d'électrocoagulation, en seulement quelques heures. Ce constat peut être considéré comme un obstacle dans l'application du système TiO<sub>2</sub>/UV dans le traitement du lixiviat, puisque les lampes UV allumée pour une longue durée, augmente la consommation d'énergie et par conséquent, du point de vue économique, elle augmente les frais d'exploitation. En revanche la photocatalyse hétérogène peut reprendre l'avantage, si on considère les points suivants : l'utilisation de l'ozone et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> engendre aussi des frais de production, d'exploitation et de maintenance élevées ; l'application de ces techniques remet en cause l'application de traitement biologique, par la formation des produits toxiques dans l'effluent traité, caractérisé par un faible rapport DBO/DCO (**Wang, 2004**) ; les techniques électrochimiques sont réellement des techniques de séparation et conduit à la formation des boue très chargée à la fin du traitement, celle-ci impose donc de penser à une stratégie pour son élimination, alors que la photocatalyse hétérogène conduit à une minéralisation complète ou de moins, à une dégradation partielle des polluants qui peut être achevée par un simple traitement biologique. De plus, cette technique présente l'avantage de fonctionner avec la lumière naturelle, gratuite, disponible et propre.

# Perspectives

Basé sur les résultats et les conclusions de cette étude, les recommandations suivantes sont proposées pour les futures études qui introduisent l'application pratique de ce modèle de réacteur dans le traitement photocatalytique du lixiviat :

- Une étude expérimentale de la dégradation photocatalytique du lixiviat sous des conditions opératoire variables (pente, débit, intensité et source de la lumière, nature du support du catalyseur) ;
- Une étude du traitement du lixiviat avec des caractéristiques variables pour fournir un aperçu sur l'application pratique de ce système et de sa souplesse ;
- Une optimisation expérimentale des autres paramètres tels que la teneur en oxygène dissous, la température, la concentration du catalyseur pour déterminer les conditions optimales pour ce système ;
- Etude d'identification des polluants présents dans le lixiviat et les intermédiaires de la réaction, de corrélations entre les polluants adsorbés dans le système et leurs dégradations ;
- Modélisation complète pour décrire amplement la cinétique de la dégradation photocatalytique du lixiviat ;
- Dans le souci de minimiser au maximum le coût du traitement photocatalytique, et ainsi, écarté la majeur critique liée à l'application du ce système, il est important de déterminer avec exactitude la durée minimale du traitement photocatalytique à partir de la quelle on peut lancer le traitement biologique et d'évaluer au préalable la toxicité du l'effluent photo-traité.

# Références bibliographiques

**Achour A., Boumechhour A., 2002.** Etude de la pollution des eaux situées dans les décharges publiques de Oued Smar et Ouled Fayet. USTHB.

**Al-Momani F., 2003.** Combination of photo-oxidation processes with biological treatment. Thèse de doctorat, Université de Barcelone.

**Amokrane A., Comel C., Veron, J., 1997.** Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation. *Wat. Res.* Vol. 31 (11), 2775-2782.

**Ashrafi F.M., 2004.** Evaluation of the Potential Contamination Risk to Groundwater Posed by Municipal Landfill Leachate. Thèse MSc., Université de Régina, USA.

**Arneth J.D., Milde G., Kerndorff H., Schleyer R., 1989.** Waste deposit influences on groundwater quality as a tool for waste type and site selection for final storage quality. In : **Baccini P.**, (Eds.) *The Landfill, Lecture Notes in Earth Sciences.* Verlag, Berlin.

**Aina M.P., 2006.** Expertises des centres d'enfouissement techniques de déchets urbains dans les PED : contributions à l'élaboration d'un guide méthodologique et à sa validation expérimentale sur sites. Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France.

**Bayarri B., Giménez J., Curco D., Esplugas S., 2005.** Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol by TiO<sub>2</sub>/UV : Kinetics, actinometries and models. *Catalysis Today*, (101), 227-236.

**Berthe C., 2006.** Etude de la Matière Organique contenue dans des lixiviats issus de différentes filières de traitement des déchets ménagers et assimilés. Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France.

**Bonsen E.M., Schroeter S., Jacobs H., Broekaert J.A.C, 1997.** Photocatalytic degradation of ammonia with TiO<sub>2</sub> as photocatalyst in the laboratory and under the use of solar radiation. *Chemosphere*, 35 (7), 1431-1445.

**Bekbolet M., Suphandag A.S., Uyguner C.S., 2002.** An investigation of the photocatalytic efficiencies of TiO<sub>2</sub> powder on the decolourisation of humic acids. *J. Photochem. et Photobiol. A*, (148), 121-128.

**Bessekhouad Y., 2003.** Propriétés photocatalytiques de TiO<sub>2</sub> nanocristallins dopés par des cations (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup>) et des hétérojonctions à base de sulfures et d'oxydes métalliques/TiO<sub>2</sub>. Thèse de Doctorat, Université de Metz, France.

**Bosc F., 2004.** Synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes photocatalytiques et mésostructurées à base de TiO<sub>2</sub> anatase. Thèse de Doctorat, France.

**Bodzek M., Surmacz-Gorska J., Hung Y.T., 2004.** Treatment of Landfill Leachate. In : **Lawrence K., Wang, Y.T.H., Howard H.L.,** (Eds.), Handbook of Industrial and Hazardous Wastes Treatment. Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 1150-1204.

**Baccini P., Henseler G., Figi R., Belvi H., 1987.** Water and element balances of municipal solid waste landfills, Waste Management and Research, (5), 483-499.

**Bessekhouad Y., 2003.** Propriétés photocatalytiques de TiO<sub>2</sub> nanocristallins dopés par des cations (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup>) et des hétérojonctions à base de sulfures et d'oxydes métalliques/ TiO<sub>2</sub>. Thèse de doctorat, Université de Metz, France.

**Cabeza A., Urutiaga A., Rivero M-J., Ortiz I., 2007.** Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation. Journal of Hazardous Materials, (144) 715-719.

**Carey J.H., Lawrence J., Tosine H.M., 1976.** Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 16, 697-701.

**Chen D., Sivakumar M., Ray A.K., 2000.** Heterogeneous Photocatalysis in Environmental Remediation, Developments in Chem. Eng. and Mineral Process, 8(5/6), 505-550.

**Chatagnier H., 2001.** Analyse environnementale d'un projet. Direction des évaluations environnementales. Québec, Canada.

**Cho M., Chung H., Choi W., Yoon J., 2005.** Different Inactivation Behaviors of MS-2 Phage and *Escherichia coli* in TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Disinfection. Applied And Environmental Microbiology, 71(1), 270-275.

**Cohen M.L.H., 2004.** Oxydation de faibles concentrations de vapeurs organiques (COV) par photocatalyse heterogene. Thèse MSc., Ecole polytechnique de Montréal, Canada.

**Clesceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D., 1999.** Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th Edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, USA.

**Chin P., 2008.** Kinetics of Photocatalytic Degradation using Titanium Dioxide Films. Thèse de doctorat, Université Raleigh, North Carolina, USA.

**Cao S., 2007.** Preparation, Characterization and Application of Monolithic Titania-Silica Aerogels. Thèse de doctorat, Université de Hong Kong.

**Cho S.P., Hong S.C., Hong S., 2002.** Photocatalytic degradation of the landfill leachate containing refractory matters and nitrogen compounds. *Applied Catalysis B : Environmental*, (39), 125-133.

**Chardin T., Coissard V., Gille P.E., Berrada A.M., Weyer F., 2007.** Étude de surfaces autonettoyantes par photocatalyse. Rapport de synthèse, CNRS, France.

**Christensen T.H., Baun D.L., 2004.** Speciation of heavy metals in landfill leachate : a review. *Waste Management Research*, (22), 3-23.

**De Morais J.L., Zamora P.P., 2005.** Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials*, (23), 181-186.

**Dijkstra M.F.J., Koerts E.C.B., Beenackers A.A.C.M, Wesselingh, 2003.** Performance of immobilized photocatalytic reactors in continuous mode. *AIChE Journal*, (49), 734-744.

**Deng Y., Englehardt J.D., 2006.** Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. *Waste Management*, (27), 380-388.

**El-Gendy A., 2003.** Leachate treatment using natural systems. Thèse de doctorat, University of Windsor, Canada.

**Ehrig H.J., 1983.** Quality and quantity of sanitary landfill. *Journal of Waste Management and Research*. (1), 53-68.

**Eckenfelder W.W., JR., 2002.** *Industrial Water Pollution control (Third Edition)*. (Eds.), McGraw-Hill Companies, Inc. 389 p.

**Fujishima A., Rao T.N. , Tryk D.A., 2000.** Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews*, (1), 1-21.

**Fujishima A., 2007.** Photo-functional Interfaces. ICYS-ICMR Summer School on Nanomaterials, Kanagawa Academy of Science and Technology.

**Frimmel F.H., Abbt-Braun G., 1991.** Comparison of Aquatic Humic Substances of Different Origin. In : **Allard B., borén H., Grimvall A.,** (Eds.) *Humic Substance in the Aquatic and Terrestrial Environment*, Springer-Verlag, Berlin, 500 p.

**Frank S.N., Bard A.J., 1977.** Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders, *J. Phys. Chem.* (81), 1484-1488.

**Guillard C., Dussaud J., Malato S., Monnet C., Blanco J., Herrman J-M., 2004.** Dépollution d'effluents agricoles et textiles par photocatalyse solaire en présence de TiO<sub>2</sub> déposé sur support fibreux. CNRS, France.

**Gerrity D.W., 2008.** Photocatalytic disinfection with titanium dioxide and low-pressure UV light. Thèse de Doctorat, Arizona State University, USA.

**Gasnier F., 2007.** Photochemical iron-mediated aeration treatment of landfill leachate. These soumise pour le grade de Maître d'Science, Université de la Floride, USA.

**Goetz V., Cambon J.P., Sacco D., Plantard G., 2008.** Génie des Réactions Photocatalytiques pour la Dépollution de l'Eau par Voie Solaire. PROMES-CNRS, France.

**Gourdon R., 2002.** Aide à la définition des déchets dits biodégradables, fermentescibles, méthanisables. Etude de Réseau Coopératif de Recherche sur les Déchets (RECORD), n° 00-0118/1A, 153 p.

**Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W., 1995.** Environmental applications of semiconductor photocatalysis. Chem. Rev., (95), 69-96.

**Huchon R., 2006.** Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur different supports (" medias "), application a la conception d'un photoréacteur pilote. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, France.

**Henry Y., 1999.** Démonstration de faisabilité de la nitrification et de la dénitrification d'un lixiviat de lieu d'enfouissement sanitaire avec la tourbe granulaire. Thèse MSc., Ecole Polytechnique de Montréal, Canada.

**Iglesias S.C. , 2002.** Degradation and biodegradability enhancement of nitrobenzene and 2,4-dichlorophenol by means of advanced oxidation processes based on ozone. These de doctorat, Université de Barcelone, Espagne.

**Johnson C.A, Richner G.A., Vitvarc T., Schittlia N., Eberhard M., 1998.** Hydrological and geochemical factors affecting leachate composition in municipal solid waste incinerator bottom ash. Part I : The hydrology of Landfill Lostorf, Switzerland.

**Jasper S.E., Atwater J.W., Mavinic D.S., 1985.** Leachate production and characteristics as a function of water input and landfill configuration. Wat. Poll. Res. J. Can., 20(3), 43 - 56.

**Kumar D., Alappat B.J., 2005.** Analysis of leachate pollution index and formulation of sub-leachate pollution indices. Waste Management Research, (22), 230-239.

**Khattabi H., Belle E., Servais P., Aleya L., 2007.** Variations spatiale et temporelle des abondances bactériennes dans quatre bassins de traitement du lixiviat de la décharge d'Étueffont (Belfort, France). *C. R. Biologies*, (330), 429-438.

**Kjeldsen P., Christophersen M., 2001.** Composition of leachate from old landfills in Denmark. *Waste Management Research*, (19), 249-256

**Kjeldsen P., Barlaz M.A., Rooker 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.

**Kurniawan T.A., 2008.** Removal of Recalcitrant Contaminants from Stabilized Landfill Leachate by a Combination of Advanced Oxidation Process (APO) and Granular Activated Carbon (GAC) Adsorption. Thèse de doctorat, Université Polytechnique de HongKong.

**Kurniawan T.A., Lo W.H., Chan G.Y.S., 2006.** Radicals-catalyzed oxidation for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate, *Chem. Eng. J.*, 125(1), 35-57.

**Kurniawan T.A., 2006.** Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *J. Hazard. Mater.*, (129), 80-100.

**Kehila Y., 2005.** The landfill in Alger and the use of geosynthetic material to protect the environment : proceeding 7th international conference in geosynthetic.

**Kun-ping W., Jin-song G., Min Y., Hirotsuji J., Rong-sen D., Wei L., 2008.** Advanced oxidation processes of decomposing dichloroacetic acid and trichloroacetic acid in water. *Journal of Chongqing University*, 7(3), 1-8.

**Lasa H.D., Serrano B., Salices M., 2005.** Photocatalytic Reaction Engineering. (Eds.) *Library of Congress Cataloging-in-Publication Data*, 193 p.

**Linderoth M., 2006.** Biochemical characterisation of landfill leachate toxicity in fish. (Eds.) *Edita Norstedts AB, Stockholm*, 44 p.

**Ledakowicz S., Kaczorek K., 2004.** The effect of advanced oxidation processes on leachate biodegradation in recycling lysimeters. *Waste Management Research*, (22), 149-157.

**Liu S., Lim M., Fabris R., Chow C., Chiang K., Drikas M., Amal R., 2008.** Removal of humic acid using TiO<sub>2</sub> photocatalytic process - Fractionation and molecular weight characterisation studies. *Chemosphere*, (72), 263-271.

**Minero C., Maurino V., Pelizzetti E., 2003.** Mechanisms of the Photocatalytic Transformation of Organic Compounds. In : **Ramamurthy V., Schanze K.S.,** (Eds.) Semiconductor Photochemistry and Photophysics. Marcel Dekker, Inc., New York, USA, pp. 211-229.

**Mezouari F., 2002.** Les décharges publiques du grand Alger et l'utilisation des matériaux géosynthétiques comme barrière d'étanchéité : Cas de la décharge d'Ouled Fayet. Mémoire de Magister en Urbanisme.

**MATET - Algérie ; PNUD, 2009.** Guide des techniciens communaux pour la gestion des déchets ménagers et assimilés. 54 p.

**Mansilla H.D., Bravo C., Ferreyra R., Litter M.I., Jardim W.F., Lizama C., Freer J., Fernandez J., 2006.** Photocatalytic EDTA degradation on suspended and immobilized TiO<sub>2</sub>. Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, (181), 188-194

**Mohammadzadeh H., 2007.** Evolution and degradation pathways of landfill leachate DOC and detection of groundwater landfill-leachate contamination using compound-specific isotop analysis. Thèse de Doctorat, Université Ottawa, Canada.

**Montano J.G., 2007.** Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for commercial reactive azo dyes removal, Thèse de Doctorat, Université Autonoma de Barcelone, Espagne.

**McCormick J., 2006.** Chemistry of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. Thèse de doctorat, Université de Delaware, USA.

**Mania J., Khattabi H., Aleya L., 2002.** Changes in the quality of landfill leachates from recent and aged municipal solid waste. Waste Management Research, (20), 357-364.

**McCreanor P.T., Reinhart D.R., 1999.** hydrodynamic modelling of leachate recirculating landfills. Waste Management & Research, (17), 465-469.

**Méndez-Novelo R.I., Castillo-Borges E.R., Sauri-Riancho M.R., Quintal-Franco C.A., Giacomán-Vallejos G., Jiménez-Cisneros B., 2005.** Physico-chemical treatment of Merida landfill leachate for chemical oxygen demand reduction by coagulation. Waste Management & Research, (23), 560-564.

**Malik S.A., 2005.** Treatment of the oil refinery wastewater using photocatalysis. Thèse MSc., King Fahd university of petroleum & minerals, Arabie Saoudite.

**Merabet S., Bouzazab A., Wolbert D., 2009.** Photocatalytic degradation of indole in a circulating upflow reactor by UV/TiO<sub>2</sub> process-Influence of some operating parameters. *Journal of Hazardous Materials*, (166), 6 p.

**Mohobane T., 2008.** The characteristics and impacts of landfill leachate from Horotiu, New Zealand and Maseru, Lesotho : A comparative study. Thèse MSc. Université de Waikato, Nouvelle-Zélande.

**Olalla J.F., 2007.** Combination of Advanced Oxidation Processes with biological treatment for the remediation of water polluted with herbicides. Thèse de doctorat, Université Autònoma de Barcelone, Espagne.

**O'Shea K.E., 2003.** Titanium Dioxide-Photocatalyzed Reactions of Organophosphorus Compounds in Aqueous Media. In : **Ramamurthy V., Schanze K.S.,** (Eds.) *Semiconductor Photochemistry and Photophysics*. Marcel Dekker, Inc. Ney York, USA, pp. 231-248.

**Oh Y.C., 2004.** Photocatalytic degradation of organic contaminants in water. Thèse de Doctorat, Université Iowa State.

**Pepper I.L., Gerba C.P., 2005.** *Environmental Microbiology : A Laboratory Manual*. (Eds.) Elsevier, Inc. USA, p. 225.

**Paspaltsis I., Kotta K., Lagoudaki R., Grigoriadis N., Poullos I., Sklaviadis T., 2006.** Titanium dioxide photocatalytic inactivation of prions. *Journal of General Virology*, (87), 3125-3130.

**Peñarroya J.B., 2007.** Coupled photochemical-biological system to treat biorecalcitrant wastewaters. These de doctorat, Université de Barcelone, Espagne.

**Pouliot J.M., 1999.** Biological treatment of landfill leachate. Thèse MSc, The University of Western Ontario, Canada.

**Peral J., Ollis D., 1992.** Heterogeneous Photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification acetone, 1-butanol, butyraldehyde, formaldehyde, and inxylene oxidation. *Journal of Catalysis*, (136), 554-565.

**Pérez J.P., 2007.** Combination of Advanced Oxidation Processes with biological treatment for the remediation of water polluted with herbicides. Thèse de doctorat, Université de Barcelone, Espagne.

**Palmisano L., Sclafani A., 1997.** Thermodynamics and kinetics for heterogeneous photocatalytic processes, *Heterogeneous Photocatalysis*, Wiley series in photoscience and photoengineering, 3(6), 109-132.

**Poulsen T.G., Moldrup P., Sorensen K., Hansen J.A., 2002.** Linking landfill hydrology and leachate chemical composition at a controlled municipal landfill (Kåstrup, Denmark) using state-space analysis. *Waste Management Research*, (20), 445-456.

**Pichat P., 2003.** Photocatalytic Degradation of Pollutants in Water and Air :Basic Concepts and Applications, (Eds.) Marcel Dekker, Inc. New York, USA, pp. 76.

**Rehman A.U., 2003.** Landfill leachate treatment using evaporation technology. Thèse MSc., Carleton University, Canada.

**Rejsek F., 2002.** Analyse des eaux : Aspects réglementaires et techniques. (Eds.) Centre régional de documentation pédagogique d'Aquitaine, France.

**Rothenberg G., 2008.** Catalysis, Concepts and Green Applications. (Eds.) WILEY-VCH Verlag GmbH et Co. KGaA, 295 p.

**Rowe R.K., Ünlü K., 2004.** Modelling leachate quality and quantity in municipal solid waste landfills. *Waste Management Research*. 22(2), 78-92.

**Renou S., Givaudan J.G., Poulain S., Dirassouyan F., Moulin P., 2008.** Landfill leachate treatment : Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, (150), 468-493.

**Sclafani A., Palmisano L., Davi E., 1991.** *Journal of Photochemistry and photobiology A : Chemistry*, (56), 113.

**Shearer B., 2001.** Enhanced Biodegradation in Landfills. Thèse MSc., Virginia Polytechnic Institute and State University Blacksburg, USA.

**Sarantopoulos C., 2007.** Photocatalyseurs a base de TiO<sub>2</sub> préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreuse. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique, Toulouse, France.

**Simon J.C., 2008.** Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO<sub>2</sub> sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants). *Revue Scientifique des ISILF*, (22), 25.

**Sykora J., 1997.** Photochemistry of copper complexes and their environmental aspects. *Coordination Chemistry Reviews*, (159), 95-108.

**Sauer T.P., Casaril L., Oberziner A.L.B., José H.J., Muniz Moreira R.F.P., 2006.** Advanced oxidation processes applied to tannery wastewater containing Direct Black 38 Elimination and degradation kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, (135), 274-279.

**Tatsi A.A., Zouboulis A.I., 2002.** A field investigation of the quantity and quality of leachate from a municipal solid waste landfill in a Mediterranean climate (Thessaloniki, Greece).

**Tipping E., 2004.** Cation binding by humic substances. (Eds.) Cambridge University Press, 446 p.

**Takeda K., Fujiwara K., 1996.** Characteristics on the determination of dissolved organic nitrogen compounds in natural waters using titanium dioxide and platinumized titanium dioxide mediated photocatalytic degradation. *Wat. Res.*, 30 (2), 323-330.

**Thörneby L., Mathiasson L., Hogland W., 2006.** The performance of a natural treatment system for landfill leachate with special emphasis on the fate of organic pollutants *Waste Management & Research*, (24), 183-194.

**Tan T.T.Y., 2003.** Photocatalytic Reduction of Selenate and Selenite : Water/Wastewater Treatment and The Formation of Nano-Selenium Compounds. Thèse de doctorat, The School of Chemical Engineering and Industrial Chemistry, Australie.

**Wang A.H., Edwards J.G., Davies J.A., 1994.** Photooxidation of aqueous ammonia with titania-based heterogeneous catalysis. *Solar Energy*, 52, (6), 459-466.

**Wang F., 2004.** Advanced oxidation treatment of aged raw and biologically treated landfill leachate. Thèse de doctorat, Université Edmonton, ALBERTA, USA.

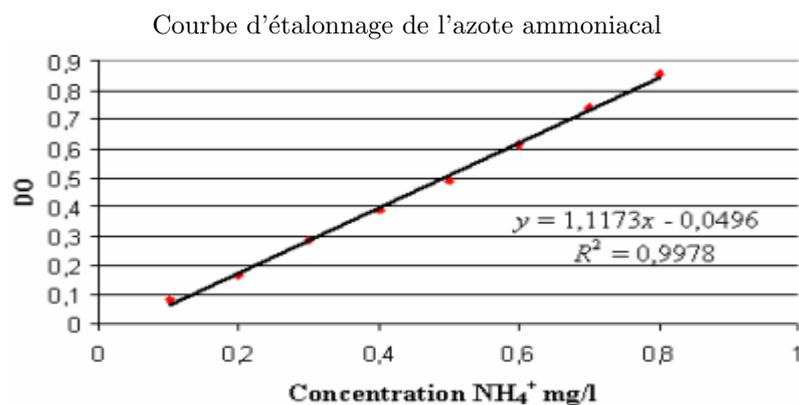
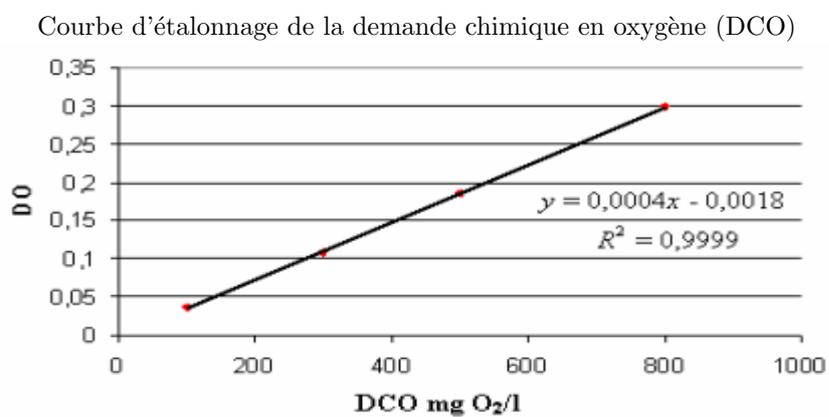
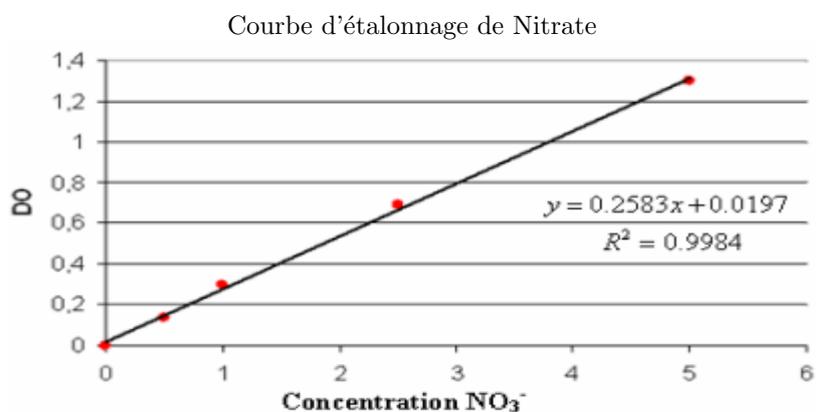
**Wilson G.J., 2005.** Photocatalysis with a heterosupramolecular assembly. Thèse de doctorat, Queensland University of Technology, Brisbane.

**Watts R.J., Kong S., Orr M.P., Miller G.C., Henry B.E., 1995.** Photocatalytic inactivation of coliform bacteria and viruses in secondary wastewater effluent. *Water Res*, (29), 95-100.

**Zhu X., 2007.** Effects of pH, inorganic anions, and surfactants on the photocatalytic degradation of aqueous ammonia in graywater. Thèse de Doctorat.

# Annexes

Annexe 1 : Courbes d'étalonnages



**Annexe 2** : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides et industriels applicables en Algérie.

- Valeurs limites maximales des paramètres de rejet des installations de déversement industrielles.

Paramètres	Unités	Valeurs maximales
pH	Unité pH	6.5 - 8.5
Matières en suspension (MES)	mg.L <sup>-1</sup>	< 35
Demande Chimique en Oxygène (DCO)	mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	120
Demande Biochimique en Oxygène (DBO <sub>5</sub> )	mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	35
Azote Kjeldahl	mg N.L <sup>-1</sup>	30
Chrome	mg.L <sup>-1</sup> Cr	0.5
Cadmium	mg.L <sup>-1</sup> Cd	0.2
Plomb	mg.L <sup>-1</sup> Pb	0.5
Mercure	mg.L <sup>-1</sup> Hg	0.01
Zinc	mg.L <sup>-1</sup> Zn	3
Cuivre	mg.L <sup>-1</sup> Cu	0.5
Fer	mg.L <sup>-1</sup> Fe	3

**Source** : Journal Officiel de 23 juillet 2006, de l'Algérie. Décret exécutif n° 93-160, réglementant les rejets d'effluents liquides industriels

**Annexe 3** : *Textes relatifs à la protection de l'environnement et les eaux souterraines.*<sup>1</sup>.

**Loi n° 05-12 du 4 août 2005 relative à l'eau.**

**Art. 51.** - L'inventaire périodique du degré de pollution des eaux souterraines et superficielles ainsi que les contrôles des caractéristiques des eaux de déversement ou de rejet sont effectués conformément aux dispositions des articles 49 et 50 de la loi n° 03-10 du 19 juillet 2003 relative à la protection de l'environnement dans le cadre du développement durable, et aux textes réglementaires subséquents.

**Art. 48.** - Lorsque la pollution des eaux met en péril la salubrité publique, l'administration chargée des ressources en eau doit prendre toutes mesures exécutoires en vue de faire cesser les déversements d'effluents ou les dépôts de matières nuisibles. Elle doit également décider de l'arrêt du fonctionnement de l'établissement qui en est responsable, jusqu'à la disparition de la pollution.

**Loi n° 03-10 du 19 juillet 2003 relative à la protection de l'environnement dans le cadre du développement durable.**

**Art. 49.** - Les eaux superficielles ou souterraines, les cours d'eau, lacs et étangs, les eaux littorales ainsi que l'ensemble des milieux aquatiques font l'objet d'un inventaire établissant leur degré de pollution. Des documents particuliers sont établis pour chacune de ces eaux d'après des critères physiques, chimiques, biologiques et bactériologiques pour déterminer l'état de chacune d'elles.

---

<sup>1</sup>Dans ce qui a été énoncé, nous n'avons pas l'intention de discuter le règlement national, mais un bref résumé des règlements actuels relatifs à la pollution de l'eau et servira de guide au lecteur

**Annexe 4** : Les valeurs indicatives extrêmes et moyennes des normes de rejet de 12 pays : Australie, Belgique, Danemark, France, Grande Bretagne, Hollande, Hongrie, Italie, Pologne, Suisse, Canada, Inde.<sup>2</sup>

Paramètres	Unités	Valeurs maximales
pH	Unité pH	5 - 10
Température	°C	30 - 65
Couleur	-	Le déversement ne doit provoquer aucune couleur du milieu récepteur
Odeur	-	Le déversement ne doit provoquer de modification du milieu récepteur
Matières en suspension (MES)	mg.L <sup>-1</sup>	20 - 100
NH <sup>+</sup> <sub>4</sub>	mg.L <sup>-1</sup>	0,1 - 30
Demande Chimique en Oxygène (DCO)	mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	75 - 120
Demande Biochimique en Oxygène (DBO <sub>5</sub> )	mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	5 - 60
Chrome	mg.L <sup>-1</sup> Cr	0.02 - 0.5
Cadmium	mg.L <sup>-1</sup> Cd	0.02 - 0.2
Plomb	mg.L <sup>-1</sup> Pb	0.2 - 0.5
Mercure	mg.L <sup>-1</sup> Hg	0.005 - 0.01
Zinc	mg.L <sup>-1</sup> Zn	0.5 - 3
Cuivre	mg.L <sup>-1</sup> Cu	0.1 - 0.5
Fer	mg.L <sup>-1</sup> Fe	2 - 3
Coliformes totaux	dans 100 mL	≤ 20.000
Coliformes fécaux	dans 100 mL	≤ 12.000
Streptocoques fécaux	dans 100 mL	≤ 2000
Salmonelles	dans 100 mL	absence
Clostridium	dans 100 mL	absence

<sup>2</sup>Par souci de comparaison nous avons fait recours aux valeurs indicatives extrêmes des normes de rejet des douze pays.

**Annexe 5 : Limites de qualité des eaux brutes (prend en compte également les eaux souterraines utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine) (Rejsek, 2002)**

Paramètres mesurés	Unités	Concentrations limites
pH	Unité pH	5.5 - 9
Chlorures	mg.L <sup>-1</sup> en Cl <sup>-</sup>	200
Conductivité	mS/cm	1
MES	mg.L <sup>-1</sup>	25
DCO	mg.O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	30
Nitrates	mg.L <sup>-1</sup> en NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	50 pour les eaux superficielles et 100 les autres eaux
Nitrites	mg.L <sup>-1</sup> en NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.5
Ammonium	mg.L <sup>-1</sup> en NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4
Chrome	µg.L <sup>-1</sup> Cr	50
Cadmium	µg.L <sup>-1</sup> Cd	5
Plomb	µg.L <sup>-1</sup> Pb	50
Mercure	µg.L <sup>-1</sup> Hg	1
Fer dissous	mg.L <sup>-1</sup> Fe	2
Zinc	mg.L <sup>-1</sup> Zn	5
Coliformes totaux	dans 100 mL	absence dans 95 % des échantillons prélevés
Streptocoques	dans 100 mL	0
Bactéries sulfito- réductrice y compris les spores	dans 20 mL	pas plus d'une spore

## Annexe 6 : Données nationales (MATET - Algérie ; PNUD, 2009)

- L'Algérie génère chaque année 10 à 12 millions de tonnes de déchets ménagers.
- L'Algérie compte 3000 décharges sauvages. Ces décharges occupent une surface totale de l'ordre de 150 000 hectares. Ces décharges coûtent annuellement à l'Algérie 0,19 % du PIB en impacts sur la santé.

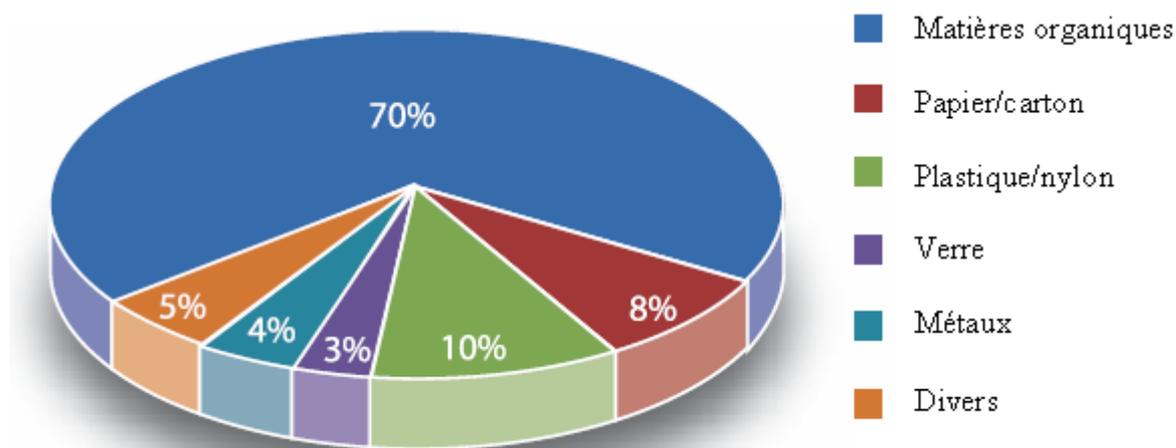
Humidité et/ou teneur en eau des déchets (%) :

Les déchets ménagers renferment une quantité d'eau, qui est celle contenue dans leurs composants, la teneur globale en eau est essentiellement fonction des proportions respectives des composants, ainsi que des saisons, latitude et de l'origine géographique et sociale des populations qui en sont la source.

Pour des déchets frais et stockés à l'abri des intempéries, l'humidité varie entre (60 - 62) % pour une grande ville Algérienne. Pour les déchets exposées aux intempéries, l'humidité des déchets ménagers peut atteindre des valeurs extrêmes, c'est à dire déshydratation complète ou sursaturation.

La composition des déchets ménagers Algériens est la suivante :

Papier :	385 000 tonnes/an
Plastique :	130 000 tonnes/an
Métaux :	100 000 tonnes/an
Verre :	50 000 tonnes/an
Matières diverses :	95 000 tonnes/an

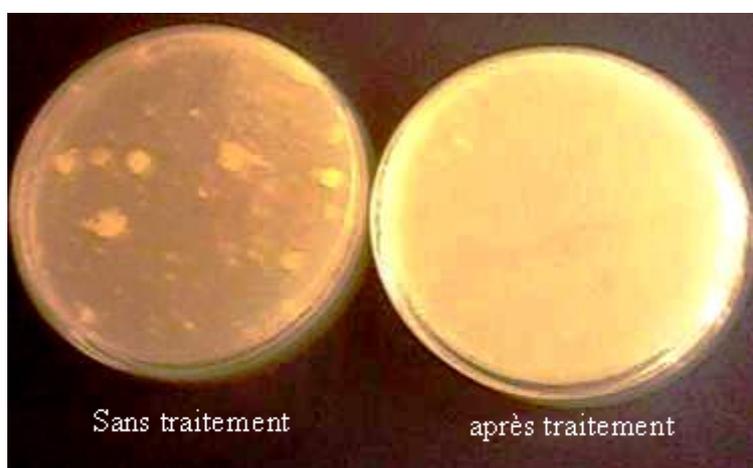


Composition moyenne des déchets des ménages algériens (MATET - Algérie ; PNUD, 2009)

**Annexe 7 :** Efficacité du traitement photocatalytique sur l'aspect qualitatif du lixiviat (élimination de la DCO, la couleur), et sur la charge microbienne .



Photo des tubes, contenant du lixiviat brut et des lixiviats obtenus après traitement réalisé à pH maintenu à 5.



Inactivation des microorganismes du lixiviat, après 3 heures du traitement, à pH maintenu à 5

## المخلص

تهدف هذه الدراسة اساسا الى النظر في فعالية محفزات  $TiO_2$  في معالجة اكسيفيا و هذا أللخير أخذة منه عينات من منطقة رمى النفايات بواد السمار الجزائر العاصمة في موسمي الصيف و الشتاء. التحاليل التي أجريت على اكسيفيا بينت تركيز عالي من DCO تركيز عالي من  $NH_4^+$  و تراجع كبير من البكتيريا خاصة منها السامة و من جهة اخرة اثر الأمطار له فعالية غير معتبرة على خصائص اكسيفيا. لوحظ ايضا أن المياه الجوفية تحتوي على مركبات معتورة عليها في اكسيفيا. تجربة تمت في الظلام برهنة أن الميكانيزم الذي يعتمد على محفزات  $TiO_2$  يحدث اساسا بوجود الأشعة البنفسجية. مبدأ  $UV/TiO_2$  برهن فعاليته على القضاء الكلي للبكتيريا pH هو العامل المدروس في هذه الدراسة. 5 pH تمكن من إزالة 92% من DCO بالمقابل  $NH_4^+$  له قابلية الازالة عند pH قاعدي. هادا النظام يتبع حركية من الدرجة الأولية عندما نطهر على pH مثبت ابتدائيا على 5 و 6 و على pH العادي اكسيفيا نلاحظ ايض تغير في الحركية الى الدرجة 0 و هذا عندما يتم التطهير على pH مثبت في 5. التطهير البيولوجي بين فعاليته في تطهير اكسيفيا المطهر بمحفزات  $TiO_2$  يعد قدر القضاء على DCO بمعدل 62% المحصل في 7 ايام

## كلمات المفتاح

اكسيفيا محفزات  $TiO_2$  مثبت،  $NH_4^+$ ،  $DBO_5$ ، DCO، التطهير البيولوجي

## Résumé

Cette étude a pour objectif principal, de vérifier l'efficacité de la photocatalyse hétérogène dans le traitement du lixiviat. Des lixiviats de la décharge de Oued Smar, située à Alger, récoltés en mois d'hiver et d'été de l'année 2009 sont utilisés dans ce travail. Les analyses réalisées sur ces lixiviats ont montrés une DCO élevée, une teneur élevée en  $NH_4^+$  et une forte charge microbienne, d'autre part, l'effet des précipitations sur la qualité des lixiviats est très négligeable. Une contamination des eaux souterraines par des composés détectés dans le lixiviat, a été observée. Une expérience réalisée à l'obscurité a permis de montrer que la photocatalyse hétérogène se déroule exclusivement en présence de la lumière UV. Le système  $TiO_2/UV$  a montré son efficacité sur l'élimination de la charge microbienne du lixiviat. Le pH est le paramètre étudié dans cette étude. Le pH maintenu à 5 a permis l'élimination de 92 % de DCO. En revanche, l'azote ammoniacal a une tendance d'être éliminé à pH alcalin. La photodégradation du lixiviat semble suivre une cinétique d'ordre 1 lorsque le traitement est effectué à pH ajusté initialement à 6, à 5 et à pH naturel du lixiviat. On observe en revanche un changement lorsque ce lixiviat est traité à pH maintenu à 5. La cinétique de photodégradation de la DCO devient d'ordre 0. Un traitement biologique par la boue activée, a montré son efficacité de traitement du lixiviat prétraité par photocatalyse hétérogène. Un taux d'élimination de la DCO de 62 % est obtenu en 7 jours.

**Mots clés:** Lixiviat, photocatalyse hétérogène,  $TiO_2$  supporté, DCO,  $DBO_5$ ,  $NH_4^+$ , modèle de la cinétique, traitement biologique.

## Abstract

This study has as a main object, to check the effectiveness of the heterogeneous photocatalysis in the treatment of the landfill leachate. Leachate of the Oued Smar discharge, located at Algiers, collected in summer and winter; of the year 2009 are used in this work. The analyzes carried out on these leachate showed a raised DCO, a high percentage of  $NH_4^+$  and a strong microbial charge, in addition, the effect of precipitations on the quality of the leachate is very low. A contamination of subterranean water by compounds detected in the leachate was observed. An experiment carried out with the darkness made it possible to show that the heterogeneous photocatalysis proceeds exclusively in the presence of light UV. The  $TiO_2/UV$  system showed its effectiveness on the elimination of the microbial charge of the leachate. The pH is the parameter to study in this work. The pH maintained at 5 allowed the elimination of 92 % of DCO. On the other hand, ammoniacal nitrogen present tendency to be eliminated with alkaline pH. The photodegradation of the leachate seems to follow a first kinetics order when the processing is carried out at pH adjusted initially at 6 and 5 and at natural pH of the leachate. On the other hand a change is observed when this leachate is treated with maintained pH with 5. The kinetics of photodegradation of the DCO becomes zero order. A biological processing by the activated sludge, showed its effectiveness of processing of the pre-treated leachate by heterogeneous photocatalysis. A rate of 62 % elimination of the DCO is obtained in 7 days.

**Keywords:** Leachate, heterogeneous photocatalysis,  $TiO_2$  supported, DCO,  $DBO_5$ ,  $NH_4^+$ , kinetic model, biological processing