

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique



Ecole Doctorale : Ingénierie et Environnement.

Option : Biotechnologie et Environnement.

Laboratoire de Biotechnologie et de Génie des Procédés **BioGep**

Mémoire de Magistère

Thème :

**Traitement des lixiviats de la décharge d'Oued Smar par couplage
POA/Bioréacteur**

Présenté par : M^{lle} **Latifa AZZOUZ**

Soutenu devant le Jury :

Mr. Hocine GRIB	Docteur- ENP	Président
Pr. Hakim LOUNICI	Professeur-UMMTO	Examineur
M^{me}. Pr. Nadia ABDI	Professeur- ENP	Examinatrice
Pr. Nabil MAMERI	Professeur-ENP	Promoteur
Mme Radia CHEMLAL	Doctorante-ENP	Invitée
Mr. Tahar TOLBA	S/Directeur-MATE	Invité

Année Universitaire 2010-2011

ENP. 10 avenue Hacén Badi- El Harrach- Alger.

المخلص

يهدف عملنا إلى دراسة فعالية الجمع بين تقنيتي الأكسدة الضوئية المتقدمة و مفاعل حيوي ذو تهوية يعمل بنظام متقطع، لمعالجة مياه الترشيح لمفرغة "واد السمار". لهذا قمنا بالحصول على عينات من المفرغة و كذا قمنا بتحليل تتعلق بالتلوث، نذكر منها: الطلب الكيميائي للأكسجين، الطلب البيوكيميائي للأكسجين، التلوث النيتروجيني و الكمية الميكروبيولوجية النتائج المتحصل عليها تشير إلى أن مياه الرشح عالية التركيز و ليست قابلة للتحليل البيولوجي. المعالجة في البداية بالأكسدة الضوئية المتقدمة مكنتنا من التخلص من 75% من الطلب الكيميائي للأكسجين. و في النهاية، انخفاض يقدر ب60% من تركيز الملوثات المتبقي تحصلنا عليه باستعمال مفاعل حيوي بأحوال منشطة. و في الأخير، مكنا الجمع بين التقنيتين من التخلص من 94% من الطلب الكيميائي للأكسجين الأولي و 90% من الطلب البيولوجي للأكسجين.

الكلمات المفتاحية : الطلب الكيميائي للأكسجين الأولي، الطلب البيولوجي للأكسجين، الجمع، الأكسدة الضوئية المتقدمة، مفاعل حيوي ثنائي الأطوار.

Résumé

Notre investigation consiste à étudier l'efficacité du couplage de la photo-oxydation avancée à un bioréacteur aéré en mode discontinu (Batch process), pour le traitement du lixiviat de la décharge d'Oued Smar. Pour cela, des prélèvements ont été effectués au niveau de la décharge ainsi que des analyses liés à la pollution. On citera : la DCO, la DBO₅, la pollution azotée et la charge microbienne. Les résultats obtenus révèlent que ce lixiviat est fortement chargé et non biodégradable. Le traitement en amont par POA nous a permis l'élimination de 75% de la DCO. En aval, un abattement de 60% de la charge polluante restante a été obtenu par le bioréacteur à boues activées. *In fini*, le couplage aura permis d'éliminer 94 % de la DCO initiale et 90% de la DBO₅.

Mots clés : DCO, DBO₅, couplage, POA, Bioréacteur.

Abstract

Our investigation consists on studying the efficiency of combining two processes: advanced photo-oxidation process and aerated bioreactor Batch process, for the treatment of landfill leachate of Oued Smar. The parameters that were analyzed in the leachate samples were: COD, BOD₅, nitric pollution and microbial contamination. The results obtained reveal that this leachate is highly charged and not biodegradable. The treatment by AOP allows an elimination of 75% of initial COD. Then 60% of the remaining COD is eliminated by the aerated bioreactor with activated sludge. Finally, the combination of the two processes allows the elimination of about 94 % of the COD and 90% of BOD₅.

Key words: COD, BOD₅, Combination, AOP, Bioreactor.

Remerciements

Ce travail de magister a été réalisé au Laboratoire des Biotechnologies et génie des procédés (BioGep) du département de Génie de l'environnement de l'école nationale polytechnique d'Alger. J'exprime ma reconnaissance au Professeur Hakim LOUNICI, Directeur du Laboratoire pour m'avoir acceptée au sein de l'équipe et pour tout le soutien dont j'ai bénéficié pendant ces deux années de recherche.

Je tiens particulièrement à remercier le Professeur Nabil MAMERI de m'avoir fait l'honneur d'être mon directeur de mémoire, pour avoir dirigé ce travail et pour avoir investi en moi, je le remercie pour son soutien, sa disponibilité et sa foi en mon projet. Tout en me paternant, il a su attendre, suivre et apprécier, étape après étape, mon travail dans sa durée. Il a cru en ce travail et à son aboutissement depuis le début; qu'il trouve ici ma considération, ma reconnaissance et mon profond respect.

J'exprime ma profonde reconnaissance à M^{me} Radia CHEMLAL, ma Co-promotrice, doctorante à l'Ecole Nationale Polytechnique qui grâce à sa présence surtout dans les moments les plus durs, ses précieux conseils son honnêteté envers moi, que ces travaux de magister ont été réalisés en bonne et due forme. En dirigeant ce travail avec le Pr. MAMERI, elle m'a fait profiter de l'étendue de ses connaissances et de son expérience dans le domaine. Merci Radia d'avoir été compréhensive, juste et honnête avec moi.

Je remercie Monsieur Hocine GRIB, de me faire le plaisir de présider le jury, qu'il me soit permis de remercier une seconde fois le professeur LOUNICI et Madame le professeur HAIDER-ABDI qui ont daigné accepter de juger mon travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de me consacrer un peu de leur temps. Merci d'être présents pour nous tous, merci pour vos conseils, votre engagement envers nous, merci d'être plus que des professeurs, merci d'être des parents.

Mes vifs remerciements s'adressent à Monsieur Tahar TOLBA, sous directeur Déchets Ménagers et Assimilés au Ministère de l'Environnement d'Alger, pour sa modestie, sa sympathie, sa gentillesse, son esprit scientifique et sa confiance en moi. Je vous remercie monsieur de m'avoir ouvert des portes qui au départ étaient fermées, de m'avoir aidée et de me faire l'honneur de me consacrer une fois de plus un peu de votre temps pour juger mon travail.

Je remercie aussi Monsieur Wael EL-HORR, directeur du projet de la fermeture et de la Réhabilitation de la décharge d'Oued Smar, de l'entreprise SYSTEM YAPI, pour sa sympathie et sa collaboration, sans lui, nombres de mes prélèvements n'auraient pas pu se faire sans ses interventions. Je remercie aussi toute son équipe, spécialement Monsieur LAKHLEF.

Je me dois de remercier Mademoiselle Chahrazed OULD M'HAMED ingénieur à la station d'épuration des eaux urbaines de la SEAAL de Beni-Messous, pour sa grande gentillesse et ses conseils, tout ce que je sais des boues activées c'est grâce à elle.

Je remercie aussi Monsieur OULD HAMOU directeur du département Génie Minier de l'E.N.P., et le technicien Monsieur DJAAFAR, de m'avoir ouvert les portes de son laboratoire et de m'avoir fait confiance.

Je ne saurai comment remercier le technicien du laboratoire de pédologie de l'institut nationale d'agronomie I.N.A., Monsieur REDOUANE pour sa gentillesse sans limites, son aide précieuse et sa compréhension.

Je ne peux oublier Monsieur MOUALI, directeur de l'Observatoire National et du Développement Durable O.N.E.D.D., ses qualités humaines et sa coopération ont fait que j'éprouve de la gratitude et un profond respect envers lui ainsi qu'envers Madame Wahiba BEN SOULEH et toute leur équipe.

Je remercie très particulièrement Madame GHARBI, secrétaire de la direction générale du Centre de recherches nucléaires d'Alger C.R.N.A., d'être toujours là quand j'ai besoin d'elle, vous savez très bien que vous êtes beaucoup plus que la dame qui m'a repêché au moment où je m'écoulais, où je ne savais plus à quelle porte frapper. Sans oublier ma camarade Madame Lila ABERKANE, je te remercie de m'avoir orientée, ainsi que Madame Malika ARABI.

Un grand merci à Monsieur BOUCHOUL directeur du département de l'hydrogéologie de l'agence nationale des ressources en eaux A.N.R.H. ainsi que Madame TIENTI et Madame SAADI, pour beaucoup de qualités mais surtout la plus frappante, leur esprit scientifique ; je suis honorée d'avoir eu la chance de croiser vos chemins.

J'arrive à mes camarades de BioGep, je ne saurai comment remercier mes amis Monsieur Farid AGUILLAL et Monsieur Mustapha Mounir BOUHENNA, d'avoir toujours été là pour moi, de m'avoir aidé que ce soit sur site ou au laboratoire, de m'avoir tenue très bonne compagnie et de m'avoir promis la pérennité de notre amitié. Merci encore les amis sans vous un tas de choses n'aurait vraiment pas pu se faire.

Je remercie aussi tout les doctorants de BioGep pour leurs conseils très pertinents je citerais : Mesdemoiselles, Assira CHEIKH, Oum-saad ALI, Dalila HANK, Lila BEN SAADALLAH, Lila ARBIA et Mesdames Wassila ARBIA, Amina TASSIST et Hassiba LARIBI.

Je remercie tout particulièrement Mademoiselle Nouara BOUDJEMAA, j'ai découvert en toi des richesses et des qualités qui se font très rares de nos jours.

Sans oublier les camarades de ma promotion : Amna, Imane, Asma, Ghania, Ahlem, Moussa et Fethi je vous remercie d'avoir été de bons copains de classe et de bons camarades.

Je remercie aussi les nouveaux recrues BioGep qui ont donné du peps à l'équipe je citerai : Dihia, Sarah (merci pour l'intérêt que tu portes à vouloir m'aider), Mohammed (Moh cheveux), Naziha, Selma et Mustapha je te remercie pour ta générosité.

Je tiens à remercier les élèves ingénieurs que j'ai connus durant mon cursus à polytechnique, Imad, Nazim et Rabab, j'ai beaucoup appris de vous les amis.

Je ne peux finir ces remerciements si je ne cite pas mon fidèle ami Karim, sans qui ce rapport aurait eu plus de temps que prévu pour voir le jour, merci pour ta présence, ton aide précieuse et tes encouragements, merci d'avoir cru en moi et de m'avoir tendu la main dans les moments les plus difficiles.

Enfin, je remercie toute ma famille, maman et papa de m'avoir soutenue, aidée, et supportée tout ce que je désire c'est que vous soyez fiers de moi. Mes frères Lotfi, Nabil et Rabée pour leur existence dans ma vie d'être mes protecteurs, vous êtes mon plus grand centre d'intérêt. Mes belles sœurs Enrica et Lila, je vous dis merci du fond du cœur d'avoir cru en moi en tout instant.

Un merci tout particulier à Amir, tu es trop petit pour comprendre maintenant petit cœur, mais quand tu grandiras tu comprendras que ta tante a puisé sa force de ton existence dans sa vie et de ton sourire qui a éclairé nos sombres jours.

Meilleur pour la fin, Merci à Dieu sans qui tout cela n'aurait pu aboutir et sans qui mon chemin n'aurait croisé le votre...

Latifa AZZOUZ

*“If I have seen a little further it is by standing on the shoulders of
Giants.”*

Isaac Newton, 1643-1727

À mes mentors ...

A Papa,

A Maman

A mes professeurs

Sommaire

Liste des figures :	I
Liste des tableaux :	III
Liste des abréviations :	IV
Introduction générale:	V

Première Partie: Synthèse bibliographique

Chapitre I : Notions de déchets solides et leur mise en décharge.	7
I.1. La mise en décharge des déchets:	10
I.1.1. Les décharges réglementées,	11
I.1.2. Les décharges sauvages non réglementée	11
I.2. La décharge d'Oued Smar :	11
I.2.1. Historique :	11
I.2.2. Situation géographique :	12
I.2.3. Topographie de la zone :	12
I.2.4. Géologie :	12
I.2.5. Hydrogéologie :	13
I.2.6. Le mode d'exploitation de la décharge avant sa fermeture :	14
I.2.7. Etude de la fermeture et de réhabilitation :	15
I.2.8. Le mode d'exploitation de la décharge après sa fermeture :	16
I.2.8.1. Exploitation de la décharge d'Oued Smar :	16
I.2.8.2. Phases de réalisation :	17
I.2.9. La fermeture et le projet de réaménagement de la décharge :	17
Chapitre II : Le lixiviat des décharges	19
II.1. Définition :	20
II.2. Mécanismes de formation du lixiviat au cours du temps :	20
II.2.1. Les Processus Mécaniques :	20
II.2.2. Les processus chimiques :	21
II.2.3. Les processus biologiques :	21
II.2.3.1. La fermentation aérobie	21

II.2.3.2. La phase transitoire.....	22
II.2.3.3. La fermentation anaérobie	22
II.3. Conditions influençant la dégradation de la matière organique :.....	24
II.3.1. Les nutriments :.....	24
II.3.2. Le pH :.....	24
II.3.3. Potentiel redox :.....	24
II.3.4. La température :	24
II.3.5. L'humidité :.....	24
II.3.6. Les inhibiteurs :.....	25
II.3.6.2. Les métaux :.....	25
II.3.6.3. Sulfures :.....	25
II.3.6.4. L'ammoniac :.....	25
II.3.6.5. Les hydrocarbures chlorés :.....	25
II.4. Composition et évolution de la qualité du lixiviat au cours du temps :.....	26
II.4.1. Le Lixiviat Jeune :.....	27
II.4.2. Le Lixiviat Intermédiaire :	27
II.4.3. Le Lixiviat Stabilisé :.....	27
II.5. Pollutions et impacts du lixiviat :	28
Chapitre III : Les procédés d'oxydation avancée pour le traitement des effluents aqueux. ..	30
III.1. Introduction :.....	31
III.1.1. Le radical hydroxyle ($^{\circ}\text{OH}$) : un oxydant fort	32
III.2. La photocatalyse hétérogène, principes et généralités :.....	34
III.2.1. Catalyse, catalyse hétérogène et photocatalyse :.....	34
III.2.1.a. La catalyse :.....	34
III.2.1.b. Catalyse hétérogène :.....	34
III.2.1.c. La photocatalyse :.....	35
III.2.1.d. La photocatalyse hétérogène :.....	35
III.2.2. Théorie de la photocatalyse hétérogène :.....	35
III.2.2.a. Le dioxyde de titane (TiO_2) :.....	36
III.2.2.b. TiO_2 comme photocatalyseur :.....	36
III.2.2.c. Mécanisme de la photocatalyse hétérogène :	36
III.3. Application de la photocatalyse :	37
III.3.1. Les réacteurs photocatalytiques pour le traitement de l'eau :.....	37

III.3.1.a. Etat du photocatalyseur :	37
III.3.1.b. Type d'illumination :	38
III.3.1.c. La position de la source d'irradiation :	38
III.3.1.d. Influence de la lumière sur la mouillabilité de TiO ₂ :	38
III.3.1.e. Influence du pH :	38
Chapitre IV : Les procédés biologiques: les bioréacteurs fermés et aérés en culture libre (Batch process)	40
IV.1. Généralités sur les traitements biologiques :	41
IV.2. Procédés à cultures libres : le Bioréacteur en mode discontinu (Batch process) :	44
IV.2.1. Description :	44
IV.2.2. Objectifs :	44
IV.2.3. Principe :	44
IV.3. Cinétique de la croissance microbienne :	46
IV.3.1. Phase d'adaptation ou phase de latence	46
IV.3.2. Phase de croissance ou exponentielle	46
IV.3.3. Phase de ralentissement	47
IV.3.4. Phase de stabilisation	47
IV.3.5. Phase de respiration endogène ou phase de déclin	47
IV.4. Calcul d'un fermenteur discontinu :	47

Deuxième Partie: Matériel et méthodes

Matériel:

1. Etude expérimentale des lixiviats de la décharge d'Oued Smar :	48
1.1. Points de prélèvement des lixiviats :	48
1.2. Conservation des échantillons	49
2. Prélèvements pour le traitement par les réacteurs biologiques	51
2.1. L'échantillon de terre	51
2.2. Prélèvement de la boue activée	53
3. Dispositifs expérimentaux	53
3.1. Description du montage du photoréacteur	53
3.2. Papier non tissé	54
3.3. Protocole expérimental	55
3.4. L'installation de la biopile	55
3.4.1. La biopile	55

3.5. Le réacteur biologique (traitement biologique)	56
3.5.1. Conditions de culture	56
3.5.2. La préculture	57
3.5.3. L'installation des bioréacteurs	57
3.5.4. Les nutriments	57
Méthodes d'analyse:	
1. Mesure des paramètres globaux des effluents aqueux :	59
1.1 pH et conductivité :	59
1.2 Dosage de la matière en suspension (MES) à 105 °C, méthode par centrifugation (norme NFT 90 – 105 02 1997) :	59
1.3 Dosage des chlorures (méthode de Mohr NFT 90-014) :	59
2. Paramètres liés à la pollution azotée :	60
2.1. Dosage de l'azote Kjeldahl par minéralisation au sélénium (Norme NF EN 25663) :	60
2.2. Dosage des nitrites (NO ₂ ⁻) (NF EN ISO 13395):	60
2.3. Dosage des nitrates (NO ₃ ⁻) : Méthode au réactif Sulfophinique (Norme AFNOR NF T 90 102) :	60
2.4. Dosage de l'azote ammoniacal (NH ₄ ⁺) : (Norme ISO 7150/1) :	60
3. Paramètres globaux liés à la pollution organique:	61
3.1. Détermination la demande chimique en oxygène (DCO) : (MA. 315-DCO 1.0) :..	61
3.2. Détermination de la demande biochimique en oxygène (DBO ₅) : (MA. 315 – DBO 1.1) :	61
3.3. Dosage du carbone organique total (COT):	62
3.4. Analyse des métaux par spectrométrie d'absorption atomique de flamme :	63
3.5. Dosage du dioxyde de carbone libéré norme NF T 90-011 :	63
3.6. Caractérisation microbiologique :	64
4. Analyse du sol :	64
4.1. Analyse granulométrique :	64
4.2. La capacité de rétention en eau :	64
4.3. Le pH (NF X 31-103) :	64
4.4. L'humidité (NF X 31-102) :	64
4.5. Détermination de la porosité :	64
4.6. Détermination de la perméabilité :	65
4.7. Evaluation du calcaire total « CaCO ₃ » (NF X 31-105) :	65
4.8. Le carbone organique « CO » (NF X 31-109) :	65

4.9. Dosage du phosphore « P ₂ O ₅ » (NF X 31-116) :.....	65
4.10. Dosage de l'azote total « N _T » (NF X 31-111) :.....	65
4.11. Dosage de l'azote minéral (NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ et NO ₂ ⁻) :.....	65
Troisième Partie : Résultats et discussion	
1. Analyses des lixiviats et du sol de la décharge d'Oued Smar :.....	66
1.1. Caractéristiques des lixiviats de la décharge d'Oued Smar :.....	66
1.1.1. Le pH du lixiviat.....	66
1.1.2. Conductivité électrique.....	67
1.1.3. La Température :.....	67
1.1.4. Demande chimique en oxygène (DCO) :.....	67
1.1.5. Demande biologique en oxygène (DBO ₅) :.....	67
1.1.6. Le rapport DBO ₅ /DCO :.....	67
1.1.7. La teneur en matière azotée :.....	68
1.1.8. Les orthophosphates (PO ₄ ³⁻) :.....	68
1.2. Caractéristiques du sol de la décharge d'Oued Smar :.....	68
2. Dégradation photocatalytique du lixiviat :.....	71
2.1. Cinétique de l'abatement de la DCO :.....	71
2.2. Cinétique de la photodégradation des ions ammonium :.....	73
2.3. Effet de la POA sur les métaux lourds :.....	77
3. Etude du couplage au traitement biologique par bioréacteur en discontinu (batch process) :..	79
3.1. Suivi de la DCO en fonction du temps de traitement par bioréacteurs :.....	79
3.2. Suivi du COT en fonction du temps de traitement par bioréacteurs :.....	85
3.3. Cinétique de la croissance de la biomasse microbienne au cours du traitement :...	88
3.4. Evaluation de la dégradation de la matière organique par mesure du dioxyde de carbone cumulé :	93
4. Evolution des paramètres chimiques au cours du traitement :.....	98
4.1. Evolution du pH au cours du traitement par bioréacteur :.....	98
4.2. Evolution des ions NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ et NO ₂ ⁻ au cours du traitement par bioréacteur :	99
4.3. Effet du traitement par Bioréacteur sur l'élimination des métaux lourds :.....	102
Conclusion générale.....	106
Les références bibliographiques.....	109

Liste des figures :

Figure 1 : Contribution d'un procédé industriel et des produits à la formation de déchets (Bliefert & Perraud, 2009).....	8
Figure 2 : Schéma simplifié représentant l'interaction entre la production, la consommation, l'utilisation, le recyclage et le traitement des déchets.	9
Figure 3 : Photo satellitaire de la décharge d'Oued Smar. (Google, 2009).	12
Figure 4 : Représentation schématique de la décharge d'Oued Smar après sa fermeture. (System Yapi, 2010).	15
Figure 5: Bilan hydrique standard dans une décharge. (Grosclaude et al., 1999 ; Aina, 2006).	21
Figure 6 : Evolution de la DCO au cours du temps.	26
Figure 7 : Evolution de la DBO ₅ au cours du temps.	27
Figure 8 : Epuration biologique aérobie. (Dhaoudi, 2008).	41
Figure 9 : Schéma du principe de la nutrition microbienne. (Dhaoudi, 2008).....	42
Figure 10 : Mécanisme de l'oxydation biologique aérobie.	43
Figure 11 : Schéma de fonctionnement du bioréacteur discontinu. (Scriban, 1999)	45
Figure 12 : La courbe de croissance microbienne dans un système fermé.	45
Figure 13 : Evolution de la biomasse, du substrat et du produit au cours du temps de traitement par bioréacteur en Batch process.....	46
Figure 14 : Localisation des points de prélèvement des lixiviats sur le plan de la décharge..	48
Figure 15 : Photo du prélèvement du lixiviat L1	50
Figure 16 : Photo du prélèvement du L3.....	50
Figure 17 : Photo du prélèvement du L2.....	50
Figure 18 : Photo de l'intérieur du puits.	50
Figure 19 : Localisation des points de prélèvement du sol sur le plan de la décharge.	51
Figure 20 : Schéma récapitulatif des différentes étapes pour la préparation du sol de la décharge d'Oued Smar.	52
Figure 21: Photo du bassin d'aération dans lequel s'est fait le prélèvement	53
Figure 22 : Schéma de photoréacteur utilisé durant cette étude. (Kernani, 2010).	54
Figure 23 : Photo d'une installation biopile.	56
Figure 24 : Photo des 3 biopiles.	56
Figure 25 : Schéma représentatif du procédé bioréacteur utilisé dans cette étude.....	58

Figure 26: Photos de la biopile après ajout de l'effluent.	69
Figure 27 : Cinétique d'abattement de la DCO pendant le traitement des lixiviats L1, L2 et L3 par POA après ajustement du pH à 5.	72
Figure 28 : Evolution des ions NH_4^+ pendant le traitement du lixiviat L1, L2 et L3 par POA à pH5.	74
Figure 29 : Effet de la POA sur les métaux lourds ; Fe, Cu, Hg, Pb pour les trois lixiviats L1, L2 et L3.	77
Figure 30 : Photo de la transformation du lixiviat brut (à gauche) en un lixiviat épuré (à droite) après traitement par POA.	78
Figure 31 : Evolution de la DCO au cours du traitement par bioréacteur du lixiviat L2 prétraité par POA.	80
Figure 32 : Rendements d'abattement de la DCO pour les trois bioréacteurs Bio-lix, Bio-sol et Bio-boue.	81
Figure 33 : Cinétiques d'abattement de la DCO dans le bioréacteur Bio-lix (a), Bio-sol (b) et Bio-boue (c).	82
Figure 34 : Vitesses d'hydrolyse dans les trois bioréacteurs Bio-lix, Bio-sol et Bio-boue. ...	84
Figure 35 : Evolution du COT au cours du traitement par les trois bioréacteurs Bio-lix, Bio-sol et Bio-boue.	85
Figure 36: Evolution de la croissance microbienne dans les 3 bioréacteurs.	89
Figure 37: Cinétique de croissance microbienne dans les trois bioréacteurs Bio-lix, Bio-sol, et Bio-boue.	90
Figure 38: Phase exponentielle de la croissance des microorganismes pour les trois bioréacteurs.	92
Figure 39: Evolution du CO_2 cumulé lors de la biodégradation de la matière organique dans les trois bioréacteurs.	94
Figure 40: Représentation graphique de la phase de production du produit (CO_2) pour le bioréacteur témoin et le bioréacteur Bio-lix, Bio-sol et Bio-boue.	96
Figure 41: Evolution du pH dans les 3 bioréacteurs au cours du traitement.	98
Figure 42: Evolution des ions nitrates, nitrites et ammoniums au cours du temps de traitement pour les trois bioréacteurs.	101
Figure 43: Impact du traitement par bioréaction sur l'élimination des métaux lourds (Fe, Cu, Pb et Hg) dans les trois bioréacteurs Bio-lix, Bio-sol et Bio-boue.	103

Liste des tableaux :

Tableau 1 : Composition moyenne d'un lixiviat en phase acidogène et méthanogène (unités en mg.L ⁻¹ sauf pour le pH)	23
Tableau 2 : Classement des lixiviats selon l'âge de la décharge (Milot, 1986 ; Ramade, 1998).....	28
Tableau 3 : Principaux avantages et inconvénients des POA.	32
Tableau 4 : Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydants chimiques. (Olalla, 2007 ; Oturan, 2007).....	32
Tableau 5 : Mode d'action du radical °OH sur les composés organiques et minéraux. (Oturan, 2007).....	33
Tableau 6 : fiche d'information sur les échantillons.....	49
Tableau 7: Intervalle de mesure et volume d'échantillon correspondant pour la DBO ₅	62
Tableau 8: Caractéristiques physico-chimiques et microbiologiques des lixiviats.....	66
Tableau 9: Caractéristiques physiques du sol.	69
Tableau 10: Caractérisation chimique du sol.....	70
Tableau 11: Qualité microbiologique du sol.....	70
Tableau 12: Caractéristiques physico-chimiques des lixiviats traités par POA.....	75
Tableau 13: Caractéristiques du lixiviat L2 prétraité par POA avant son introduction dans les bioréacteurs.	79
Tableau 14 : Résumé des vitesses de catabolisme dans les trois bioréacteurs.....	83
Tableau 15: Résumé des vitesses de conversion du substrat dans les trois bioréacteurs.....	86
Tableau 16 : Résumé des vitesses d'assimilation du substrat dans les trois bioréacteurs en termes de DCO.....	87
Tableau 17: Résumé des μ_{max} des trois bioréacteurs Bio-lix, Bio-sol et Bio-boue.	93
Tableau 18: Résumé des vitesses volumiques de formation du produit pour les trois bioréacteurs	95
Tableau 19: Récapitulatif des vitesses obtenues pour les trois bioréacteurs.	97
Tableau 20 : Caractéristiques physico-chimiques du lixiviat à la fin du traitement par les trois bioréacteurs Bio-lix, Bio-sol et Bio-boue.	105

Liste des abréviations :

AGV:	Acides gras volatils
Bio-boue :	Bioréacteur à boues activées
BioGep :	Laboratoires des biotechnologies et génie des procédés
Bio-sol :	Bioréacteur à l'extrait de sol
Bio-lix :	Bioréacteur au lixiviat de la décharge
CET:	Centre d'enfouissement technique
CO :	Carbone organique
COT :	Carbone organique total
DBO₅ :	Demande biochimique en oxygène pendant 5 jours
DCO :	Demande chimique en oxygène
JORA :	Journal Officiel de la République Algérienne
MES :	Matière en suspension
NT :	Azote total
NTK :	Azote Kjeldahl
pH :	Potentiel d'hydrogène
PM :	Poids moléculaire
POA :	Photo-oxydation avancée
PVC :	Poly chlorures de vinyle
SAA :	Spectrométrie d'absorption atomique
STEP :	Station d'épuration des eaux usées urbaines
T :	Température.
UV :	Ultra-violets

Introduction générale:

De 1978 à 2010, la décharge d'Oued Smar a reçu continuellement un important flux de déchets urbains et industriels s'accumulant jusqu'à atteindre une masse de 40 million de tonnes (Ministère de l'environnement, 2010). Durant toute cette période, Ces déchets très variés sont exposés aux variations climatiques dont les précipitations. Celles-ci percolent à travers les différentes couches de déchets et de sols, entraînant ainsi des molécules solubles et insolubles les constituant, générant par la suite un effluent très fortement chargé en matières organiques et minérales, communément appelé lixiviat.

La composition chimique de ce percolât, varie selon les saisons et sa localisation au sein de la décharge, en effet, cette dernière n'étant pas dimensionnée de manière identique en tout point, on retrouve des lixiviats n'ayant pas forcément traversé les mêmes strates, ce qui explique les nombreuses variations dans sa constitution et sa localisation. Il en résulte que l'on ne peut envisager un procédé unique pour traiter ce lixiviat et de pouvoir le rejeter dans l'environnement sans conséquences néfastes pour ce dernier.

En effet, cet effluent aqueux a un impact très lourd sur l'environnement : eaux (eaux de surface et souterraines), sols (migration des polluants organiques et minéraux), air (émission des gaz à effet de serre) et donc pollueur de l'écosystème naturel et humain.

A partir de cette constatation, des travaux d'analyses et de recherche ont été effectués au sein du laboratoire BIOGEP à l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP), pour remédier à cette problématique, où plusieurs essais sur le traitement des lixiviats des décharges ont été réalisés. On est arrivé à une conclusion qu'un traitement physico-chimique seul n'est pas suffisant pour arriver à traiter toute la matière polluante, vu la récalcitrance qui caractérise les lixiviats de la décharge d'Oued Smar, on a donc été amené à mettre en œuvre un couplage entre un traitement physico-chimique, en l'occurrence la photo-oxydation avancée, et un traitement biologique, à savoir le traitement en bioréacteur discontinu (Batch process). *A priori*, ce couplage permettrait d'obtenir un bon abattement de la pollution initiale, la photocatalyse permettant de rendre le lixiviat beaucoup plus facilement assimilable pour les microorganismes autochtones présents dans le réacteur biologique, tandis que ce dernier donnera l'opportunité à ces microorganismes d'utiliser ce lixiviat prétraité comme source de substrats nécessaires à leur croissance.

Nos travaux sont portés sur l'étude de trois lixiviat de la décharge d'Oued Smar prélevés à différents intervalles de temps et dans différentes zones de la décharge. Les résultats des analyses des paramètres liés à la pollution organique et à la pollution chimique ont révélé une importante hétérogénéité dans la composition de ces lixiviats. En effet, aucun lixiviat n'est similaire à un autre. Ceci est dû ; aux fréquences des précipitations, à la nature des déchets dans lesquels ont percolé ces eaux, et à la localisation du lixiviat au niveau de la décharge : soit souterraine, soit superficielle. En effet, en profondeur et dans des conditions

anoxies, la fermentation microbienne est en effervescence, les sous produits de l'activité s'accumulent se complexent et concentrent le milieu, conférant ainsi, un profil récalcitrant au lixiviat, qui s'il émerge en surface par capillarité, forme un étang et ses caractéristiques changeront en fonction du milieu environnant.

En surface, le lixiviat est sujet aux dilutions par les précipitations et à l'oxygénation. Ses propriétés et sa concentration changent.

Il est donc impossible d'établir un processus type pour n'importe quel lixiviat, voire des lixiviats d'une même décharge. Le traitement change en fonction de la composition de cet effluent, d'où la nécessité de faire des analyses détaillées de chaque prélèvement de chaque zone pour pouvoir étudier la manière avec laquelle ce problème sera résolu.

Les analyses réalisées au laboratoire BIOGEP, ont démontré que les trois lixiviats étaient certes de compositions hétérogènes mais tous récalcitrants et non biodégradables. L'ordre dans lequel le couplage doit se faire est désormais clair. Le premier traitement est un procédé physico-chimique (photocatalyse hétérogène avec TiO_2 comme catalyseur) et le deuxième traitement est un procédé biologique (traitement en bioréacteur discontinu).

Pour arriver à cerner l'efficacité du couplage, on a choisi le lixiviat le plus chargé en pollution pour avoir une meilleure idée sur le rendement d'abattement de celle-ci. Le traitement biologique comprend trois bioréacteurs : le premier à boues activées, le second à l'extrait de sol de la décharge et le dernier à l'effluent brut (lixiviat). Donc notre objectif était de prouver l'efficacité du couplage mais aussi de trouver quelle biomasse donne un meilleur rendement.

Ce mémoire s'articule autour de trois parties :

La première partie bibliographique où l'on a synthétisé quelques notions sur les déchets et leur mise en décharge. De même l'historique de la décharge d'Oued Smar, sa réhabilitation et son effluent faisant l'objet de notre étude : le lixiviat. On vous présentera aussi les procédés utilisés lors de cette étude à savoir les POA et le Bioréacteur en mode discontinu.

La deuxième partie présente est consacrée à la description de la méthodologie appliquée pour l'élaboration de l'installation des procédés de traitement. Les calendriers d'échantillonnage et les paramètres analytiques pour la caractérisation des lixiviats à savoir la DCO, DBO_5 , pH l'Azote et les métaux lourds sont aussi présentés.

La troisième partie traite les résultats expérimentaux obtenus lors des essais réalisés. Les cinétiques d'abattement de la DCO, des ions NH_4^+ , du COT et des métaux lourds ont été suivis afin d'évaluer les performances des procédés de traitement utilisés.

Première Partie:

Synthèse bibliographique

Chapitre I

Notions de déchets solides et leur mise en décharge.

Introduction :

A mesure qu'une société se développe, il vient s'ajouter aux ordures ménagères traditionnellement, de nouveaux déchets d'origine industrielle, commerciale et agricole, dont le volume et la nature chimique sont déterminés par les mœurs, le niveau de vie et le développement technologique du pays considéré.

Les multiples problèmes, désagréments et nuisances qui en résultent, ont depuis longtemps poussé les autorités communales à mettre en place une rigoureuse gestion et surveillance de ces déchets.

En Algérie, dans les grandes et petites villes, les problèmes posés par les déchets urbains semblent échapper à toutes maîtrises.

La multiplication des décharges sauvages dans et aux abords des villes et les nuisances qui en résultent, en sont la meilleure illustration. Sur le territoire national, 2000 à 3000 décharges sauvages sont répertoriées, parmi lesquelles 350 au niveau de 40 grandes villes du pays. (Ministère de L'environnement, 2007).

Le déchet peut être défini comme étant tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement, tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon.

Mais la définition officielle, selon la Loi N°01-19 du 12/12/2001 relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets est : tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation et plus généralement toute substance, ou produit et tout bien meuble dont le propriétaire ou le détenteur se défait, projette de se défaire, ou dont il a l'obligation de se défaire ou de l'éliminer. (Loudjani, 2003).

Donc, tout ce que nous faisons, crée des déchets et tout ce que nous produisons conduit tôt ou tard à des déchets. Il se forme des déchets lorsqu'on extrait des matières premières, lors de toute production, lors du stockage des produits ainsi que leur consommation et de leur utilisation. (Bliefert & Perraud, 2009). Les déchets constituent un problème considérable pour notre environnement compte tenu de la quantité produite dans notre société de consommation. Les déchets et leur élimination, de même que les émissions de chaque sorte de substances, ont un impact sur l'air, l'eau et le sol et par conséquent aussi sur l'Homme.

A un procédé de production sont obligatoirement associés de l'énergie et des produits de départ, tels que des matières premières (par exemple du pétrole), des matières auxiliaires (par exemple des solvants et des lubrifiants) ainsi que de l'eau et de l'air. Dans la plupart des procédés de production, il se forme des déchets, de même que lors de l'épuration des effluents gazeux et des effluents aqueux (Figure 1). Il faut également prendre en considération le produit fabriqué et son devenir : les produits destinés à la vie quotidienne ou à l'industrie deviennent des déchets même si leur temps d'utilisation est très long, d'où la conclusion que les produits d'aujourd'hui sont les déchets de demain.

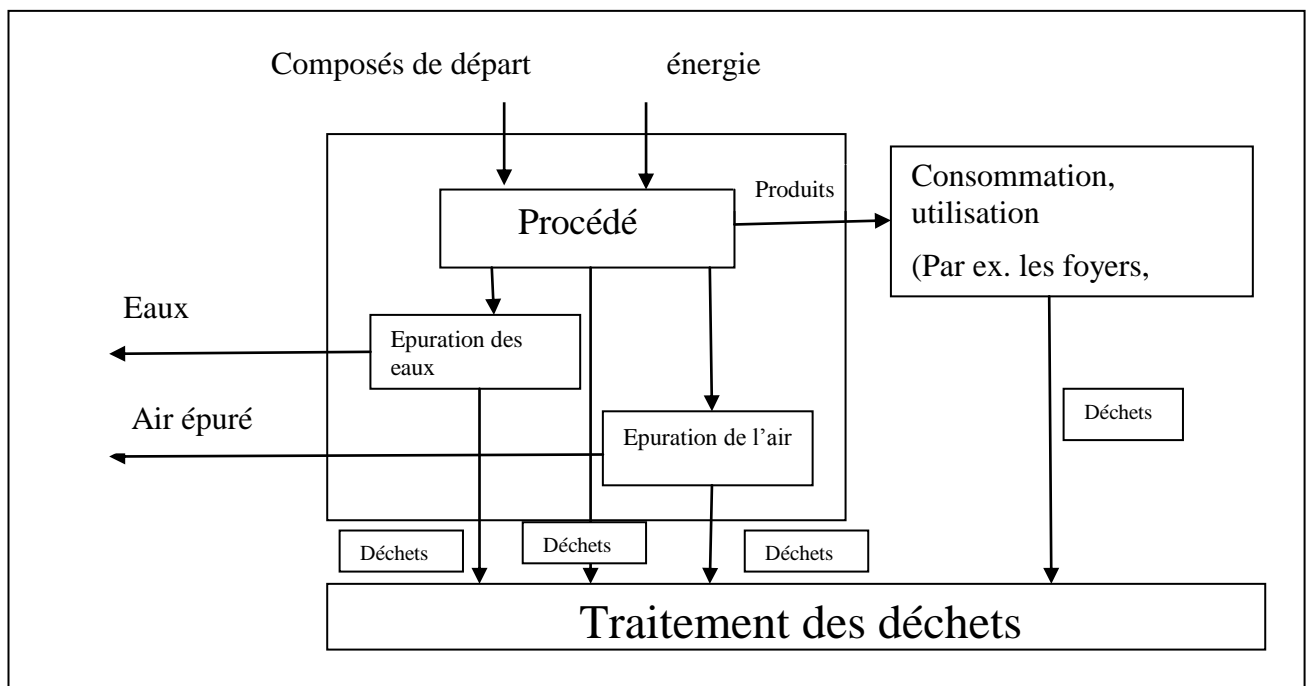


Figure 1 : Contribution d'un procédé industriel et des produits à la formation de déchets (Bliefert & Perraud, 2009).

La production, l'utilisation, la consommation des produits, leur recyclage et le traitement des déchets sont interdépendants les uns des autres. (Figure 2).

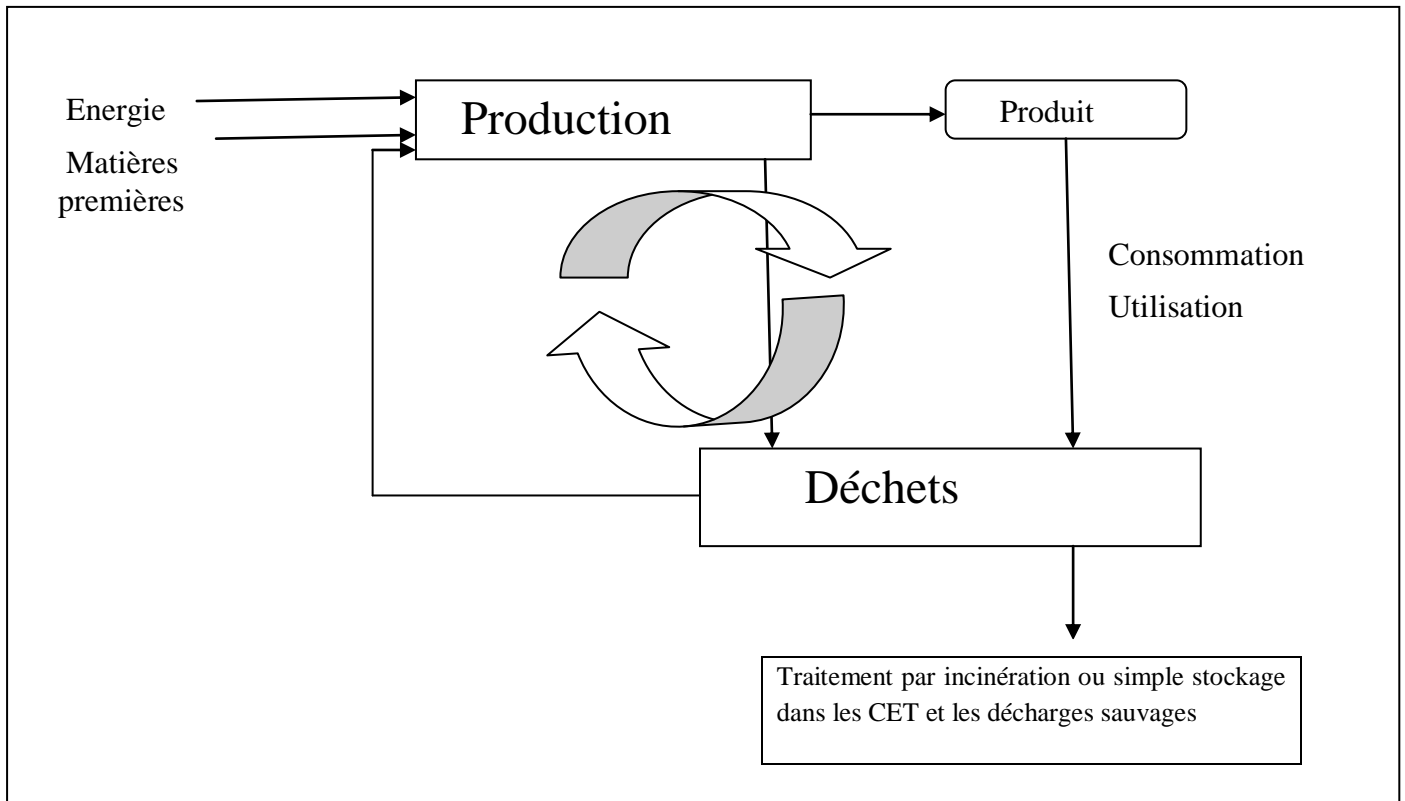


Figure 2 : Schéma simplifié représentant l'interaction entre la production, la consommation, l'utilisation, le recyclage et le traitement des déchets. (Bliefert & Perraud, 2009).

D'après Bliefert & Perraud, 2009 ; Il y a plusieurs raisons évidentes pour justifier l'utilisation la plus large possible des déchets, entre autres :

- Les déchets et leur traitement polluent l'environnement ; on doit penser par exemple aux eaux de ruissèlement qui proviennent des décharges (lixiviats) ou aux gaz produits par l'incinération des ordures ;
- La disponibilité des ressources non renouvelables peut être prolongée ;
- Dans certains cas, les substances polluantes peuvent être transformées en « substances valorisables », donc en tant que matières premières secondaires.
- Même l'utilisation énergétique des déchets contribue à économiser de l'énergie (valorisation énergétique) ;
- Les déchets engendrent des dépenses (par exemple pour leur transport ou leur stockage, pour leurs traitements thermiques).

On entend par *traitement des déchets*, dans un sens très large, toute la mesure contribuant à la réduction, à la mise en décharge, à la transformation, à la réutilisation des déchets solides, liquides et gazeux. Parmi ces opérations, on compte le ramassage, les transports, les traitements (broyage, compactage, extraction de l'eau, compostage et

incinération). Le stockage et la mise en décharge (Damien, 2002). Ces derniers sont l'unique recours pour remédier aux problèmes liés à la gestion des déchets ménagers et assimilés en Algérie. Cette situation est due essentiellement (Hadimi et Soltani, 1998). :

- au manque de moyens humains et matériels,
- à l'absence d'une stratégie nationale en matière de gestion de déchets solides,
- au manque de sensibilisation de la population de manière générale,
- à la fermeture depuis 30 ans de l'usine de compostage d'ALGER située au Gue de Constantine,
- à l'arrêt de la majorité des incinérateurs des grands hôpitaux, c'est le cas des deux incinérateurs de l'hôpital de Beni Messous,
- à l'absence de structures techniques spécialisées et,
- à l'insuffisance de la réglementation, méconnaissance et non application des textes existants, notamment de la loi 83-03 du 05/02/1983 relative à la protection de l'environnement et le décret 84 -378 du 16/12/84 fixant les conditions de nettoyage, d'enlèvement et de traitement des déchets solides .

Après avoir subi les opérations de récupération et valorisation, lorsque celles-ci existent, les déchets non réinjectés dans la chaîne de consommation, sont rejetés dans la nature. Cette dernière étape d'élimination constitue la mise en décharge qui reste en fait, une technique ultime et nécessaire à la gestion des déchets, et ce, quel que soit par ailleurs, le développement d'autres filières de traitement.

I.1. La mise en décharge des déchets:

Le traitement des déchets consiste en un certain nombre d'opérations permettant de réduire les risques de pollutions et de nuisances causées par ces déchets lors d'un contact entre eux ou avec le milieu. Le traitement doit pouvoir s'adapter à l'extrême hétérogénéité et à l'instabilité de la composition des résidus.

La mise en décharge est un mode d'élimination des déchets qui existe depuis la plus haute antiquité. Elle consiste à entasser les déchets dans un terrain et attendre que le temps fasse son œuvre. (Belkacemi, 1993).

La décharge constitue le stage ultime de la quasi-totalité des processus d'élimination. Mais en réalité, elle n'est qu'un confinement plus ou moins efficace à caractère évolutif, car les dangers présentés par les déchets ne peuvent être définitivement écartés ni maîtrisés. La mise en décharge reste le procédé le plus largement utilisé pour les ordures ménagères et même pour certains déchets industriels. Il existe, en générale deux types de décharge :

I.1.1. Les décharges réglementées,

Ce type de décharge obéit à un certain nombre de règles où toutes les précautions sont prises pour éviter toutes nuisances. Les déchets sont déposés pour une longue durée et sont répandus par couches successives et alternées d'épaisseur modérée de déchets et de sols et ceci sur un revêtement géotextile, ce genre de décharge s'appelle plus communément par *centre d'enfouissement technique (C.E.T.)* (Bliefert & Perraud, 2009). Exemple : le C.E.T. d'Ouled Fayet.

I.1.2. Les décharges sauvages non réglementées

Ce type de décharge se pratique encore beaucoup, c'est une accumulation de déchets dans des cavités ou sur des versants de montagnes ou sur des terrils et ceci sans précautions particulières. (Bliefert & Perraud, 2009). La décharge d'Oued Smar représente un exemple.

Au niveau de cette décharge et sous les conditions environnementales qui y règnent, il se crée des interactions entre les déchets, le sol et l'eau, en ce sens que les déchets urbains et industriels réagissent entre eux et le milieu pour donner naissance à des composés nuisibles à l'équilibre naturel du milieu environnant. On assiste alors à une pollution de l'atmosphère par les émissions de gaz de fermentation, et dans certains cas à une forte pollution des eaux. Dans ce contexte, et vu que l'eau est un puissant solvant, le risque majeur de contamination réside dans l'entraînement des éléments polluants contenus dans les déchets : les métaux lourds et la matière organique. Cette pollution peut se faire sur des distances importantes, et suivant des chemins préférentiels qui ne sont pas toujours connus, et qui aboutissent dans des nappes d'eau plus ou moins profondes.

I.2. La décharge d'Oued Smar :

I.2.1. Historique :

La décharge d'Oued Smar a vu le jour le 13 juin 1978, à la fermeture de l'ancienne décharge de la ville d'Alger, située à Baraki. Elle recevait jusqu'à 2500 tonnes par jour de déchets provenant des 53 communes de la wilaya d'Alger, soit 3 millions de tonnes par an (Ministère de l'Environnement, 2006). Cette nouvelle décharge a été créée en contravention des règlements. Le CPVA (Conseil Populaire de la Ville d'Alger) a choisi ce site sans procéder à une étude géologique et hydrogéologique détaillée. Le fait que le sol soit argileux, la SNMC (Société Nationale des Matériaux de Construction), a suffisamment justifié l'implantation de la société.

En progressant vers le nord-ouest de la région, la SNMC met à la disposition de la décharge la partie exploitée, c'est-à-dire creusée sur une profondeur de plus de 6 mètres. Ainsi, la décharge actuelle incontrôlée se trouve donc implantée dans une région à vocation agricole, et en partie marécageuse (Belkacemi, 1993).

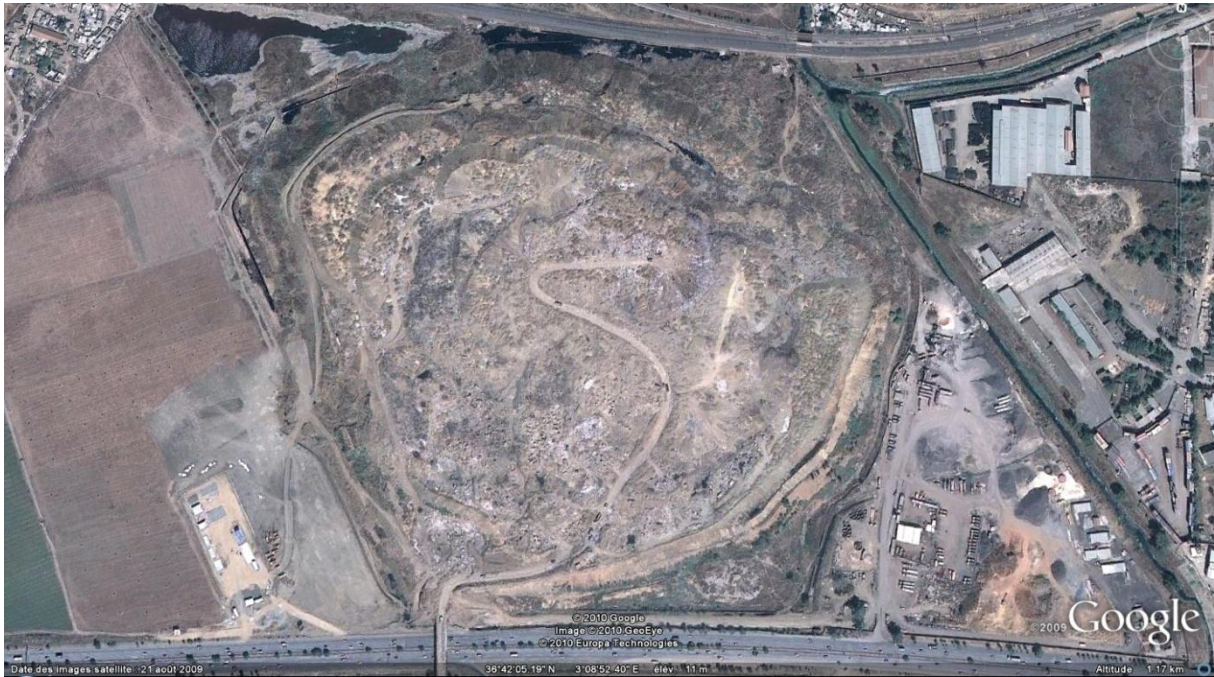


Figure 3 : Photo satellitaire de la décharge d'Oued Smar. (Google Earth, 2009).

I.2.2. Situation géographique :

La décharge d'Oued Smar occupe au fil des ans une surface de plus en plus grande. En effet, elle s'étendait sur une surface de 12 ha en 1993 et de 17.5 ha en 1995. De nos jours, sa superficie est de plus de 40 ha et sa hauteur est de plus de 63 m. (Belkacemi, 1993 ; Cheriet, 1995, Ministère de l'environnement 2010). La décharge d'Oued Smar se situe à environ 15 km à vol d'oiseau au sud Est d'Alger, et à environ 2km à l'ouest de l'aéroport d'Alger.

I.2.3. Topographie de la zone :

Le terrain environnant la décharge est entièrement plan, la surface d'origine du terrain se situe à environ 16 m au dessus du niveau de la mer.

I.2.4. Géologie :

La zone d'Oued Smar fait partie de la plaine de la Mitidja qui est une région de subsidence continue, c'est-à-dire, une région où s'effectue un lent mouvement d'affaissement de l'écorce terrestre sous le poids des dépôts sédimentaires, et sous l'action de déformations. Cette subsidence a donné naissance à une sédimentation active dont les éléments proviennent essentiellement des reliefs de l'Atlas Blidéen (Messaoudi et Hannachi, 1987). Des études ont révélé que la décharge d'Oued Smar pourrait être située entre deux formations géologiques distinctes :

- La formation de la Mitidja qui comprend des matériaux grossiers comme les graviers et les galets avec des limons ou des argiles,

- La formation d'El Harrach (Villa Franchien) connue sous le nom de formation de marnes d'El Harrach et qui est une séquence relativement uniforme d'argiles jaunâtres ou grises par endroit avec quelques cailloutis et lentilles de graviers épais de 2 à 6m.

Des études plus approfondies des coupes lithologiques montrent que la zone d'Oued Smar est de formation à prédominance argileuse jusqu'à 20m de profondeur et plus. (D.E.M.R.H. 1971).

I.2.5. Hydrogéologie :

La nappe souterraine d'Oued Smar fait partie de la vaste nappe aquifère de la Mitidja qui s'étend sur une superficie de quelques centaines de kilomètres carrés.

Elle est formée des alluvions de l'ère quaternaire (Bekel, 1988) et est alimentée par les eaux de pluies, les eaux des oueds, les eaux de ruissèlement des montagnes, des rivières des petits versants existants dans la plaine, et les écoulements souterrains de Khemis-El-Khechna et Meftah.

La profondeur de la surface des eaux souterraines est déterminée par la mesure du niveau d'eau dans un ouvrage (forage ou puits) sans pompage ou non, en exploitation, c'est-à-dire par mesure du niveau statique. Cette profondeur nous rend compte du parcours que doit faire le front de pollution pour atteindre le niveau supérieur de la nappe. A l'exception des hauts piémonts de Khemis-El-Khechna et de Bougara (où l'eau est à 40m sous le sol), la nappe de la Mitidja n'est jamais très profonde.

On a ainsi les profondeurs suivantes (D.E.M.R.H. 1971) :

- Baraki 10 à 15m,
- Sidi Moussa 15m environ,
- Oued Smar 10 à 20m,
- El Harrach 5 à 15m.

D'après ces résultats, on pourrait déduire que la couche de sol supérieure épaisse de 20m environ, peut représenter une bonne protection de l'eau, surtout qu'il s'agit d'un sol imperméable comme celui de la zone de la Mitidja. Cependant, du fait que la décharge a été opérationnelle depuis plus de 30 ans, et qu'elle ait reçu des déchets de toutes sortes sans aucun contrôle préalable, les risques de pollution des eaux pourrait s'accroître.

Au bout d'un certain temps, un site imperméable au départ, peut, d'une part, atteindre le stade de saturation, et d'autre part, subir des altérations ou des modifications de sa structure dues aux différents phénomènes physico-chimiques qui s'y produisent.

Selon l'étude faite par Kernani (2010), le prélèvement de l'eau de deux forages servant à irriguer les surfaces agricoles qui côtoient la décharge a été soumis à des analyses chimiques et microbiologiques. Les distances approximatives entre le centre de la décharge et les deux

forages 1 et 2 sont de 500 et de 700m respectivement. Les résultats obtenus montrent des contaminations par le plomb, les chlorures, les nitrates et une DCO à concentration relativement élevée par rapport aux limites exigées pour une eau de consommation. Les résultats révèlent des quantités non négligeables de coliformes totaux, indiquant ainsi une pollution bactériologique des eaux souterraines. Toutefois, il y a absence totale de germes pathogènes ce qui montre que ces eaux ont une qualité hygiénique et ne présentent aucun risque sanitaire.

I.2.6. Le mode d'exploitation de la décharge avant sa fermeture :

L'exploitation de la décharge par l'EPIC NET COM était anarchique et ne répondait à aucune norme :

- dépôt anarchique des déchets,
- absence d'engins en nombre suffisant pour l'étalage des déchets,
- absence total des engins de compactage,
- pas de couverture journalière sur la totalité de la surface exploitée,
- déversement des déchets d'une hauteur de plus de 2 m et,
- permission d'une circulation libre aux chiffonniers à l'intérieur de la plate forme et entrepôt de leurs produits de récupération sur les parties non compactées et non couvertes.

L'exploitation se résumait donc à un tri sauvage de certains produits de récupération, notamment le carton, les emballages de toutes sortes, le polyéthylène, le PVC, les métaux et autres.... L'activité du tri est menée par des « chiffonniers » qui exécutent le travail dans des conditions excessivement médiocres et insalubres

Cet état de fait, favorise l'accumulation du lixiviat ce qui provoque généralement des éboulements comme ceux qui ont eu lieu au niveau de la décharge en date du 21 octobre 2009 et du 05 janvier 2010. (Rapport Sistem Yapi, 2011).

Ces glissements de terrains étaient la résultante directe de très mauvaise exploitation de la plate forme par NET COM.

Pour ce, l'entreprise Sistem Yapi, chargée du projet de la fermeture et de la réhabilitation de la décharge, a émis les recommandations suivantes :

- Exiger que les opérations d'enfouissement soient effectuées de façon professionnelle, y compris la gestion des zones actives, le placement des déchets, le compactage, la mise en place de la couverture journalière, et incliner les déchets pour favoriser le drainage et prévenir la formation de lacs;
- Limiter les Zones Actives à 2 seulement (zone 7 et 8). (Figure 4).
- Fournir et renforcer les équipements et matériels adéquats aux natures des travaux et leur ampleur;

- Encourager un esprit de sécurité, de professionnalisme et de protection de la santé et de l'environnement;
- Réglementer les horaires d'accès au site : limitées aux heures de travail, et requérir de tout le personnel, incluant les chiffonniers, de quitter le site à la fermeture;
- Limiter le nombre de chiffonniers à moins de 75, leur fournir des équipements de sécurité adéquats.

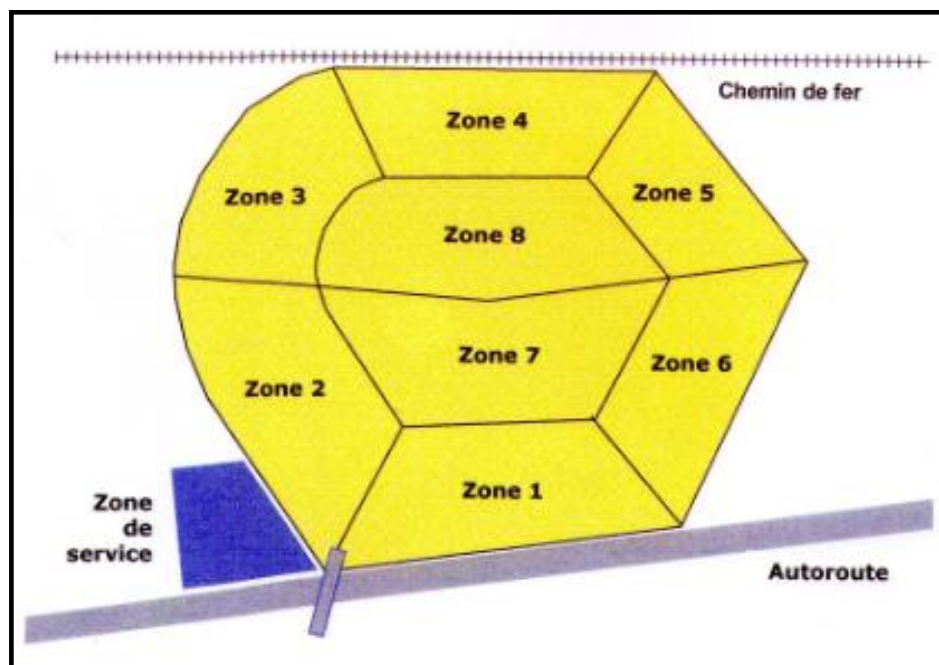


Figure 4 : Représentation schématique de la décharge d'Oued Smar après sa fermeture. (System Yapi, 2010).

I.2.7. Etude de la fermeture et de réhabilitation :

- Diagnostic de l'état de la décharge (géologie, hydrogéologie, etc.).
- Evaluation du potentiel biogaz à travers des puits et essais de pompage.
- Evaluation de la pollution générée par la production des lixiviats.
- Etude d'impact sur l'environnement du site.
- Etude détaillée de la fermeture et de la réhabilitation de la décharge.
- Dossier d'appel d'offres (DAO) pour la réalisation des travaux de réhabilitation.
- Description de la stratégie d'intervention et planning d'exécution des travaux.
- Devis estimatif des coûts des travaux de chaque aménagement.
- Evaluation du bénéfice à tirer de l'échange de dioxyde de carbone, Source de financement supplémentaire (crédits carbone, Protocole de Kyoto).
- Programme de monitoring, d'auscultation et de suivi post réhabilitation de la décharge.

I.2.8. Le mode d'exploitation de la décharge après sa fermeture :

I.2.8.1. Exploitation de la décharge d'Oued Smar :

L'exploitation de la décharge consiste en : réception, transfert, enfouissement, étalage, épandage et compactage des déchets qui parviennent quotidiennement à la décharge des communes avoisinantes.

Elle consiste également l'excavation des terres (déchets) d'une zone de la décharge et leur transfert dans une autre zone, épandage, étalage, enfouissement et compactage.

L'exécution des travaux d'excavation des déchets et leur transfert et enfouissement dans les autres endroits du site et le réaménagement du profil de la décharge les étapes à suivre sont les suivantes par ordre chronologique:

1. Tout d'abord, arrêter les travaux de décharge des déchets dans la plate forme destinée à la réception de ces déchets
2. Faire un relevé topographique complet et mis à jour de la plate forme;
3. Procéder au nivellement élémentaire de la décharge sauvage ;
4. Compacter la surface des déchets au moyen de compacteurs de décharge ou par des compacteurs à pieds de moutons et avec un **minimum de 10 passes de compactage** ;
5. Recouvrir le nivellement élémentaire d'une couche préliminaire de terre inerte compactée de 10 cm environ d'épaisseur ;
6. Entamer les travaux d'excavation des déchets avec les travaux d'aération naturelle, dans ce cadre et avant le commencement des travaux d'excavation des déchets, il est essentiel d'évaluer l'état de la décharge, pour ce faire :
 - Prévoir une campagne de mesures et d'analyses (déchets, biogaz, lixiviats, eaux souterraines et eaux superficielles, etc.).
 - Exécuter des puits avant et après les travaux d'excavation et d'enfouissement des déchets, et ce en fonction du programme d'exécution et des mesures de biogaz.
 - Entreprendre une campagne intensive d'investigation et d'analyse de gaz (qualité, quantité, pourcentage de CH₄, CO₂, O₂, etc., identification des contaminants, etc.) sur les puits précédemment forés dans la masse des déchets.
 - Exécuter des tranchées (de 1m de largeur et une profondeur n'excédant pas 1.5m) dans la masse de déchets, pour permettre à ces derniers une aération à l'air libre.
 - Procéder à l'aération naturelle et de dégazage zone par zone en suivant des translations verticales puis horizontales.
 - Délimiter les zones des puits de captage du biogaz.

- Exécuter les puits de captage du biogaz au niveau des zones prévues en parallèle avec l'exécution des travaux d'excavation.

I.2.8.2. Phases de réalisation :

Au départ la décharge constituait un point de déversement par les habitants les plus proches,

Ce point de déversement se développe en casier qui nécessite, pour des raisons écologiques, un système d'exploitation.

Ce casier en prenant de l'ampleur nécessite un système d'aménagement approprié et une politique d'exploitation appropriée.

Les différentes opérations relatives aux travaux d'excavation et d'enfouissement des déchets existants sont énumérées ci-dessus :

1. Excaver et enfouir d'une façon simultanée, les déchets existants.
2. Limiter la superficie en cours d'exploitation, par un programme coordonné d'exploitation et de réaménagement.
3. Compactés les déchets par couches successives de **50 cm** d'épaisseur.
4. Nivelier quotidiennement et recouvrir de matériaux pulvérulents appropriés et non cohérents les couches compactées, et ce afin de permettre l'infiltration des eaux de ruissellement et des lixiviats à travers ces couches et éviter des problèmes d'accumulation d'eau, d'enlèvement des équipements, etc.
5. Compacter la surface des déchets au moyen de compacteurs de décharge ou par des compacteurs à pieds de moutons de façon à assurer **90 à 95%** environ du compactage optimum et atteindre une densité minimum des ordures de **0.90 T/m³**.
6. Effectuer des essais de laboratoire et in situ sur des échantillons de la terre de couverture et sur les couches exécutées sur le site.

I.2.9. La fermeture et le projet de réaménagement de la décharge :

La réhabilitation de la décharge est l'un des plus vieux projets, sans cesse reportés. L'idée de la réhabilitation a pris naissance en 1987 puis un conseil de gouvernement a promis en septembre 1996 de contrôler les accès et d'adopter une politique d'exploitation plus efficiente. L'annonce de sa fermeture a enfin été proclamée en 2005.

Les travaux ont réellement démarré en juillet 2009.

A la fermeture de la décharge le site doit être récupéré à d'autres fins. On peut ainsi le récupérer comme terrain de sport ou un parc de loisirs ou un jardin public tout simplement.

Dans ce cas-ci, le site d'Oued Smar subira des transformations par différentes techniques où l'on peut citer celle du reverdissement qui consiste à remettre en végétation toute la zone, un

engazement et un reboisement ; ceci dépend de l'application des principes agronomiques simples tels que :

- La préparation d'un sol favorable au développement de la végétation,
- Plantation d'une végétation qui pourra s'adapter au milieu.

Un jardin public d'une superficie de 40 hectares, un endroit récréatif pour les habitants de la capitale

- Piste périphérique bordant le bas de la décharge ceinturée par deux rangées de palmiers;
- Plate forme de pentes variables comprenant un centre d'exposition artisanale des régions d'Algérie;
- Manège avec une écurie de chevaux à louer par les visiteurs pour des promenades guidées à l'intérieur du manège;
- Plusieurs espaces verts plantés de pelouse,
- Arbres décoratifs et petits kiosques en bois et bambou.

Chapitre II

Le lixiviat des décharges

*« Eau ! ...tu n'es pas nécessaire à la vie, tu es la vie...
Tu es la plus grande richesse qui soit au monde, et tu es aussi la plus délicate... »*

Antoine de Saint-Exupéry (« Terre des hommes », Gallimard 1939).

II.1. Définition :

Le lixiviat est le liquide résiduel provenant de la percolation des eaux à travers les déchets. Il est chargé en divers types de polluants : organiques, minéraux, et métalliques ; ceci par extraction des composés solubles des déchets. (Matejka, 1995 ; Brula *et al.*, 1995 ; Thonart *et al.*, 2002). Ces eaux proviennent des précipitations, du ruissellement ou des déchets eux mêmes. Les données quantitatives et qualitatives obtenues sur plusieurs sites montrent une très grande variabilité de la composition des lixiviats. D'une manière générale, la formation de lixiviats à partir des déchets 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 etc.) et de l'infiltration des eaux. (Aina, 2006).

II.2. Mécanismes de formation du lixiviat au cours du temps :

Plusieurs processus se superposent lors de la formation des lixiviats de décharge, les principaux paramètres influençant la composition du lixiviat sont : l'influence du climat et de l'hydrogéologie du site, l'influence du compactage, l'influence de la couverture sur les lixiviats, la topographie du site, l'âge, la surface d'exploitation, le volume, la hauteur et la nature des déchets (Leclerc *et al.*, 1982 ; Belkacemi, 1993 ; Berthe, 2006).

II.2.1. Les Processus Mécaniques :

On pourra parler des phénomènes hydrodynamiques, tel que l'infiltration des eaux pluviales, la vitesse de percolation, la viscosité et la rugosité du milieu, l'adsorption, la neutralisation et le transfert de matière (Rodriguez *et al.*, 2000 ; Lagier *et al.*, 2001 ; François, 2004 ; Labanowski, 2004). (voir figure 5). Des équations sont employées afin de quantifier ces processus on citera l'équation du bilan hydrique standard :

$$\begin{aligned} & (\text{précipitations} + \text{irrigations} + \text{ruissellement} + \text{humidité} + \text{rétention en eau} + \text{remontées capillaires}) \\ & = (\text{transpiration} + \text{évaporation} + \text{drainage profond} + \text{lixiviat} + \text{rétention en eau}) \end{aligned}$$

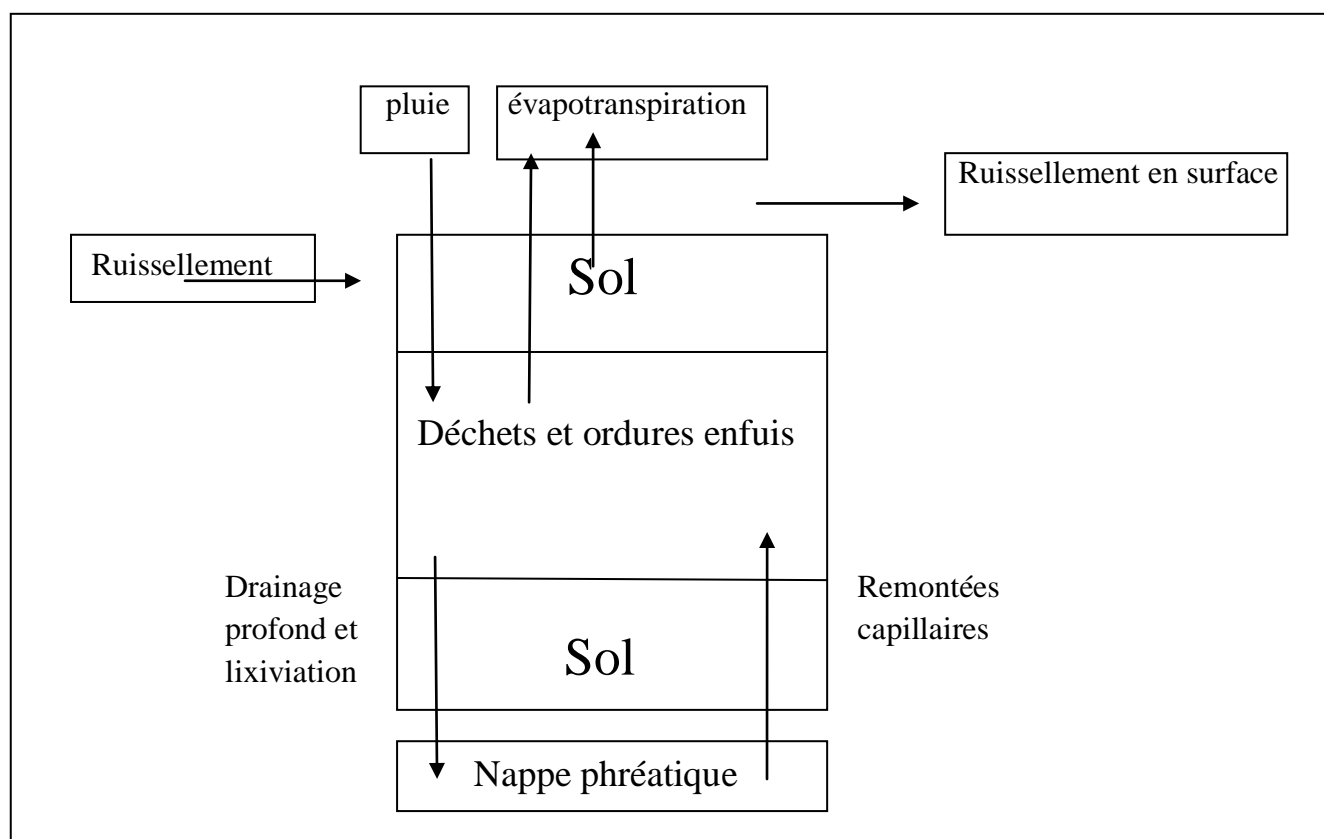


Figure 5: Bilan hydrique standard dans une décharge. (Grosclaude *et al.*, 1999 ; Aina, 2006).

II.2.2. Les processus chimiques :

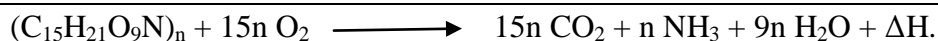
L'évolution du pH, du pouvoir tampon, de la salinité et du potentiel d'oxydo-réduction des percolats est le résultat des mécanismes chimiques de solubilisation, de complexation, et d'oxydo-réduction, (Rodriguez *et al.*, 2000 ; Lagier *et al.*, 2001 ; François, 2004 ; Labanowski, 2004).

II.2.3. Les processus biologiques :

L'évolution de la partie organique des déchets mis en décharge est le résultat d'une évolution biologique. En général, la décomposition de la matière organique des déchets passe par trois phases de dégradation.

II.2.3.1. La fermentation aérobie

Les microorganismes aérobies présents dans les déchets amorcent la dégradation aérobie suivant la réaction :



Où $(C_{15}H_{21}O_9N)_n$ représente la formule globale de la matière putrescible des décharges.

La production d'eau métabolique après oxydation totale par voie aérobie atteint environ 330 litres par tonne de matière sèche. Mais cette quantité d'eau est facilement éliminée par évaporation dans la mesure où la température d'équilibre est de 40 à 60 °C et peut atteindre 70 °C.

Cette phase est souvent appelée thermophase pendant laquelle l'eau, riche en CO₂, dissout les sels solubles tels que NaCl, qui sont présents dans les ordures. (Aguilar-Juarez, 2000 ; Barlaz *et al.*, 2002).

II.2.3.2. La phase transitoire

Cette phase appelée aussi : phase d'hydrolyse ; se caractérise par la faible présence d'oxygène et on assiste au premier stade de décomposition anaérobie.

En effet les microorganismes anaérobies facultatifs décomposent la matière organique. On assiste aussi à une importante production de CO₂ et d'acides organiques (acides gras volatils). Donc il y a abaissement du pH et augmentation de la demande chimique en oxygène (DCO). (Chynoweth & Pullammanappallil, 1996 ; Williams, 1998 ; Mata-Alvarez, 2003)

II.2.3.3. La fermentation anaérobie

A ce stade la température diminue et la teneur en gaz carbonique en augmentant, favorise l'apparition de bactéries anaérobies strictes. Cette phase présente l'avantage de produire du méthane (biogaz).

La teneur en CH₄ dans le gaz peut varier entre 40 et 60% en volume. La production du méthane peut durer plus d'une dizaine d'années. (Farquhar & Rovers, 1973 ; Barlaz *et al.*, 1990) .En fonction des transformations effectuées par les différentes populations bactériennes anaérobies on peut considérer quatre étapes :

a. L'acidogénèse :

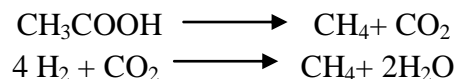
De très nombreuses espèces bactériennes anaérobies facultatives ou anaérobies strictes prennent part à cette phase qui en premier lieu transforme les produits de l'hydrolyse en des composés précurseurs de CH₄, d'acétate, CO₂ et H₂. Et en second lieu, transforment l'acétate en alcools et acides gras volatils (AGV). Cette étape aboutit à un changement important des conditions d'acidité du milieu et l'abaissement du pH qui provoque la solubilisation de certains métaux. (Williams, 1998).

b. L'acétogénèse :

Dans cette phase se produit la transformation des sucres, des AGV et des alcools en acétate, formate et gaz (CO₂ et H₂), qui seuls sont assimilables dans la phase méthanogène. C'est pourquoi, la majorité des acides gras volatils se transforment en acide acétique. (Barlaz, 1996 ; Stegmann, 1997)

c. La méthanogénèse :

Il se produit deux réactions de méthanogénèse simultanées :



Les bactéries méthanogènes sont des bactéries anaérobies strictes. Bien que la composition du gaz obtenu soit très variable, les principales composantes sont le CH₄ et le CO₂, la somme de leurs concentrations avoisine généralement 99%. La présence d'autres composés dans le gaz résulterait d'une composition anormale du déchet. On note au cours de cette phase : une augmentation du pH sous le contrôle de la capacité tampon des carbonates, une valeur minimale du potentiel redox, une complexation puis précipitation des déchets métalliques et enfin, une diminution de la charge organique avec l'augmentation de la production du biogaz. (Aragno, 1988).(voir tableau 1).

d. La maturation :

C'est la fin des phénomènes de biodégradation, avec stabilisation de la matière organique et chute de la production de biogaz. Il y a méthanisation très lente des produits biodégradables avec formation des molécules complexes de type acide humiques (Delineau & Budka, 2000 ; Pichler & Kögel-Knaber, 2000 ; Labanowski, 2004 ; François, 2004).

Tableau 1 : Composition moyenne d'un lixiviat en phase acidogène et méthanogène (unités en mg.L⁻¹ sauf pour le pH)

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

/: Données manquantes

II.3. Conditions influençant la dégradation de la matière organique :

II.3.1. Les nutriments :

Les proportions réactives en carbone, azote et phosphore du milieu influent directement sur les processus de dégradation aérobie et anaérobie et donc sur la production du gaz.

Ainsi, si le rapport C/N est trop grand ($C/N > 35$), la décomposition est lente par déficience en azote, par contre, si le rapport C/N est faible ($C/N < 5$) l'azote est libéré sous forme d'ammoniac. Le pourcentage de méthane est élevé et la production de gaz est maximale si C/N est égal à environ 30 (Tchobanoglous, 1977).

Une déficience du phosphore empêche le développement des bactéries et inhibe la fermentation (Sane, 1999). Très peu de phosphore est retrouvé dans les lixiviats, car il précipite facilement avec les ions métalliques multivalents, en formant des précipités stables et insolubles.

II.3.2. Le pH :

Le pH a un rôle important dans le développement des microorganismes et par conséquent, la production du biogaz. Ainsi une acidification poussée du milieu, peut inhiber complètement la phase acétogène, ce qui implique une grande activité des microorganismes intervenant dans la phase acidogène (Mara & Douglas, 1987).

La tendance à l'acidification du milieu est due à la formation et l'accumulation en quantité importante d'acides gras volatils, lors de la phase acidogène. (Commission européenne. N°314; 1986).

II.3.3. Potentiel redox :

Dans la décharge, l'accès de l'oxygène atmosphérique, diminue en fonction de la profondeur des déchets, donc il y a passage progressif d'un milieu aérobie et oxydant à un milieu toxique, puis au milieu strictement anaérobie et réducteur. Les lixiviats de décharge représentent en général un milieu réducteur.

II.3.4. La température :

L'activité enzymatique des bactéries dépend étroitement de la température. Ainsi au dessous de 5 °C, il y a presque un arrêt total de l'activité bactérienne, et au dessus de 65 °C les enzymes sont détruites par la chaleur (Melamby, 1983). A basse température, l'activité biologique sera plus lente qu'aux températures plus élevées.

II.3.5. L'humidité :

Un taux d'humidité trop important conduit à une hydrolyse excessive des déchets, se traduisant par une accumulation trop importante d'acides gras volatils qui font baisser le pH et

inhibent la méthanogénèse. Ces acides gras volatils restent alors dans le lixiviat et leur taux élevé peut atteindre une charge encore plus importante lorsque le contact entre l'eau et les déchets est intime et le temps de contact est long.

II.3.6. Les inhibiteurs :

Ils entrent en action surtout dans la digestion anaérobie, leurs effets varient avec leurs concentrations, les principaux inhibiteurs sont :

II.3.6.2. Les métaux :

En général les métaux lourds se trouvent, dans les décharges sous forme de composés insolubles ou peu solubles (hydroxydes, carbonates, sulfures, phosphates). Ainsi par exemple dans la zone où il y a réduction du Fe (III), on observe une diminution de réduction des sulfates de 86 à 100% qui s'accompagne aussi par la production du méthane ; chose qui s'explique par une limitation du substrat, car le potentiel de réduction des sulfates et production du méthane se trouvent emmagasinés dans un excès d'hydrogène et d'acétates qui en présence de Fe (III), deviennent principaux donneurs d'électrons pour sa réduction (Bernard, 1986 ; Derek & Elizabeth, 1987).

II.3.6.3. Sulfures :

Les sulfures résultent de la réduction des sulfates. L'équilibre entre H_2S dans la phase gazeuse et H_2S libre en solution dépend de la loi de HENRY (Khoukhi, 2003) :

A pH proche de la neutralité et dans les conditions d'anaérobiose, seulement la dissociation H_2S est importante.

En présence de forte concentration en sulfate ($> 5 \text{ g.L}^{-1}$), il y a inhibition de la méthanogénèse à cause de leur toxicité (en forme de sels).

II.3.6.4. L'ammoniac :

La teneur en azote total (azote ammoniacal et organique) doit être suffisamment importante pour assurer le métabolisme bactérien (C/N varie de 20 à 30). Le NH_3 produit lors de la dégradation de la matière organique en anaérobiose se trouve sous forme de NH_4^+ qui en très fortes concentrations devient un facteur limitant de la croissance bactérienne :

* 50 - 200 mg.L^{-1} : Effet bénéfique pour le développement.

* 200 - 1000 mg.L^{-1} : Effet indifférent.

* 1500 - 3000 mg.L^{-1} : Effet inhibiteur.

* $> 3000 \text{ mg.L}^{-1}$: Effet toxique.

II.3.6.5. Les hydrocarbures chlorés :

Le chloroforme est celui par lequel des faibles concentrations, arrivent à inhiber jusqu'à 20% la production du gaz.

II.4. Composition et évolution de la qualité du lixiviat au cours du temps :

La gamme de la composition des lixiviats d'ordures ménagères est très large et parfois contradictoire à long terme (Wagner & Vassel, 1998). C'est la conclusion à laquelle sont parvenus plusieurs auteurs en étudiant plusieurs sites (Christensen *et al.*, 2001 ; Frascari *et al.*, 2004). La fraction minérale est constituée essentiellement de sels : chlorures, sulfates, bicarbonates de potassium, sodium et ammonium (El-Fadel, 2002), alors que la partie organique est liée à l'âge de la décharge (Flyhammar *et al.*, 1999, El-Fadel, 2002 ; François, 2004, Kjeldsen et Christophersen, 2001).

Si les jeunes décharges sont caractérisées par la dominance des acides gras volatils (AGV), surtout les acides acétiques, propioniques et butyriques (Calace *et al.*, 2001 ; Kelly *et al.*, 2002), ce sont des substances assimilées aux composés fulviques et humiques qui prédominent dans les lixiviats âgés (Mejbri, 1997 ; Lagier, 2000 ; Calace *et al.*, 2001 ; Kang *et al.*, 2002 ; François, 2004 ; Yong-Jin Kim *et al.*, 2004; Zbytniewski *et al.*, 2005).

Normalement, les lixiviats au cours du temps, vont refléter l'évolution de la charge, cependant d'autres déchets sont ajoutés au fur et à mesure.

Les courbes présentées sur les Figures 6 et 7 donnent une bonne idée de l'allure générale de ces phénomènes.

Deux éléments sont à noter :

- Le rapport DBO_5/DCO , qui caractérise le caractère organique d'un milieu est supérieur à 0,5 pour les jeunes décharges et décroît jusqu'à 0,05 pour les anciennes.

- Si à la longue, la DBO_5 peut atteindre des valeurs presque nulles, il n'en est pas de même, de la DCO qui reste notable, de l'ordre du gramme par litre. (Barres *et al.*, 1990)

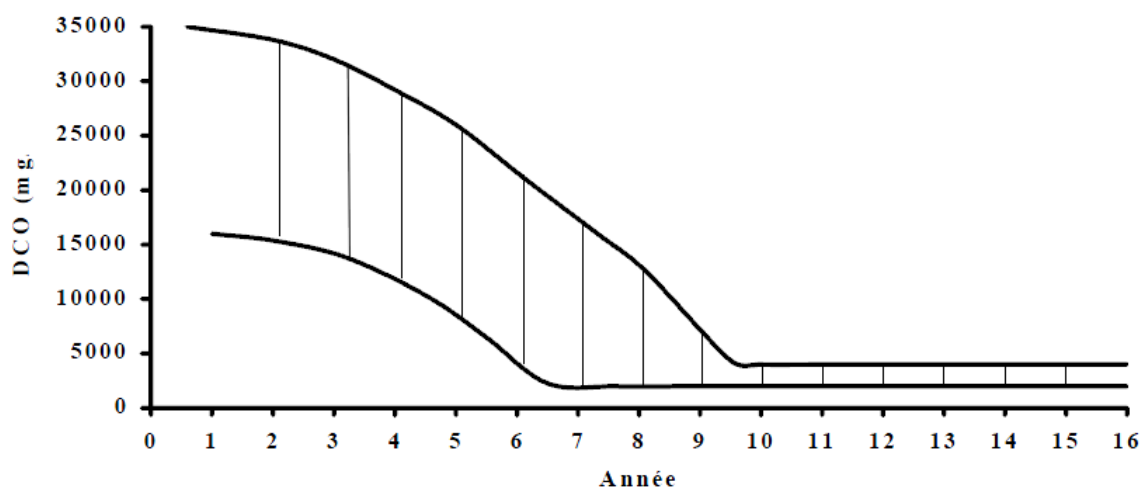


Figure 6 : Evolution de la DCO au cours du temps. (Barres *et al.*, 1990)

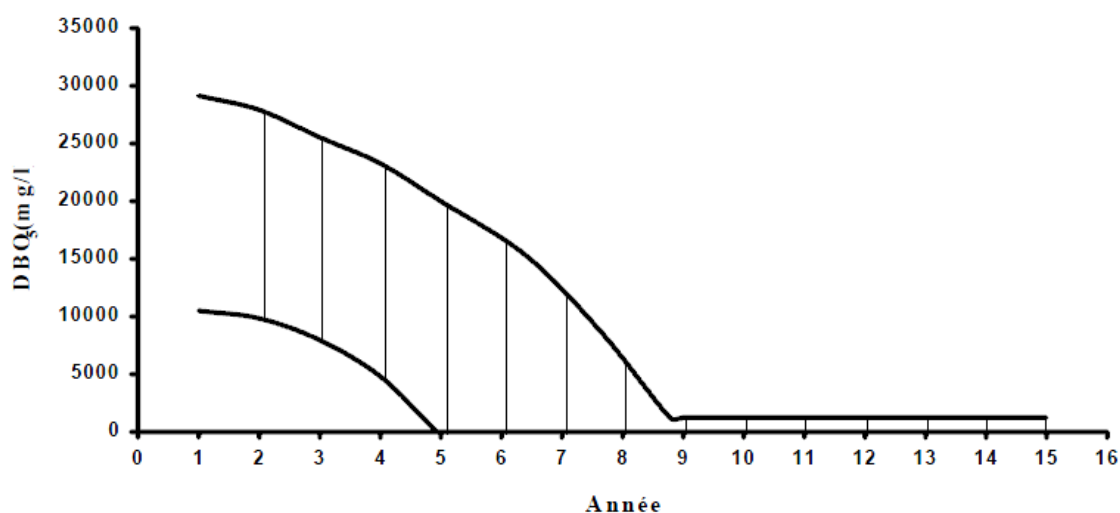


Figure 7 : Evolution de la DBO₅ au cours du temps. (Barres *et al.*, 1990)

D'après (Millot, 1986), les lixiviats sont classés en trois grandes familles (Tableau 2) :

II.4.1. Le Lixiviat Jeune :

Il est caractérisé par un pH acide de l'ordre de 6. Le rapport DBO₅/DCO est important, du fait de la présence des microorganismes. La DCO dépasse souvent les 20 000 mg.L⁻¹ et peut même atteindre des valeurs extravagantes (jusqu'à 80 000 mg.L⁻¹), les acides carboxyliques représentent environ 80% de la charge organique (Barres *et al.*, 1990) Ainsi, un traitement biologique est fortement recommandé pour ce genre d'effluent.

II.4.2. Le Lixiviat Intermédiaire :

C'est une phase de transition entre le lixiviat jeune et le lixiviat stabilisé. Le pH s'approche généralement de la neutralité et la charge organique est nettement plus faible que celle du jeune (entre 3 000 et 15 000 mg.L⁻¹). Le rapport DBO₅/DCO avoisine les 0,2. Le pourcentage en acides carboxyliques est faible (20 à 30%). Ce genre de lixiviat est faiblement biodégradable et c'est plutôt les procédés physico-chimiques qui sont préconisés pour son traitement (Barres *et al.*, 1990).

II.4.3 Le Lixiviat Stabilisé :

Il est aussi appelé le lixiviat vieux. La DCO ne dépasse pas les 2 000 mg.L⁻¹ et le pH est légèrement basique (7,5 à 8,5), les acides carboxyliques et les métaux n'existent presque pas dans ces eaux, mais la teneur des composés à haut poids moléculaire est importante (BARRES *et al.*, 1990).

Tableau 2 : Classement des lixiviats selon l'âge de la décharge (Millot, 1986 ; Ramade, 1998).

	Lixiviats jeunes	Lixiviats intermédiaires	Lixiviats stabilisés
Age de la décharge	< 5 ans	5 à 10 ans	> à 10 ans
pH	< 7	= 7	> 7
DCO (g O ₂ .L ⁻¹)	> 20	3 à 15	< 2
Biodégradabilité (DBO ₅ /DCO)	Moyenne > 0.3	Assez faible 0,1 à 0,3	Très faible < 0,1
Concentrations en acides organiques	Forte > 80% du COD	Moyenne 20 à 30% du COD	Nulle
Charge organique	Prédominance des acides gras volatils	Réduction des acides gras volatils	Prédominance des macromolécules
Profil en GLC (chromatographie liquide sur gel)	Rareté des composés de haut poids moléculaire (PM)	Mélange de composés organiques de PM > 500Da et de faible PM	Prédominance comp. organiques de PM élevés (>5000Da)

II.5. Pollutions et impacts du lixiviat :

La décharge est donc un système d'interactions déchets-sol-eau, donnant naissance aux lixiviats constituant le vecteur essentiel des espèces polluantes générées par ces réactions et par l'évolution du réacteur bio-physico-chimique des déchets qu'est la décharge. (Belkacemi, 1993).

Ces lixiviats constituent une source de nuisance qui vient s'ajouter aux nombreux problèmes de contamination du milieu environnant s'ils ne sont pas traités avant leur rejet. La matière organique, principale composante de ces effluents, doit retenir une grande attention dans la mesure où il est difficile d'éviter la propagation et la diffusion de cette pollution dans les sols et vers les nappes phréatiques. (Mejbri et al., 1995).

De part sa composition en éléments minéraux, en composés organiques et en métaux lourds ; le lixiviat représente une pollution ayant un impact sur :

- Les eaux potables (nappes phréatiques et eaux de surface). En effet, l'estimation de la charge polluante produite par lessivage et qui migre dans la zone non saturée permet d'avoir une idée sur la charge polluante qui peut pénétrer dans la nappe (zone saturée) et qui peut se propager à sa surface. Le sens de l'écoulement de la nappe joue un rôle lui aussi dans la propagation de la pollution. Il est donc notamment intéressant de savoir si la décharge est située en amont ou en aval des points de captage de l'eau. (Friant, 1983).

- La santé humaine : on notera certains effets toxiques par le cadmium, le plomb, les hydrocarbures, les phénols etc. mais aussi des maladies à transmission hydriques en cas de contamination des eaux potables : le choléra, la dysenterie, le typhoïde ...etc.

- La biocénose : (la faune et la flore), on citera ici quelques exemples sur l'effet toxiques de certains éléments présents dans le lixiviat ; le chrome : a un effet inhibiteur sur la photosynthèse des plantes aquatiques ; le sulfite de fer : acidifie le sol et provoque une disparition graduelle de certaines espèces et de plantes douces. le fer colmate mécaniquement les branchies de poissons et les détériore par érosion... etc.

Les lixiviats représentent donc une grande part de la pollution liée à une décharge.

Le plus grand risque lié à la production de lixiviat est la contamination de la nappe phréatique. Cela aurait pour conséquence de polluer les puits d'eau de consommation et donc de priver la population d'un élément vital à sa survie.

En cas de consommation d'eau polluée par les lixiviats, les risques encourus sont de graves intoxications pouvant entraîner des maladies irréversibles et la mort. Signalons également que la pollution des réserves d'eau potable par des micro-organismes pathogènes peut provoquer des épidémies. Au-delà de ces considérations, les lixiviats doivent être traités comme des substances extrêmement dangereuses.

Dans cette optique, grand nombre de chercheurs scientifiques ont mis en œuvre des procédés physico-chimiques et biologiques pour remédier aux problèmes de la pollution engendrés par le lixiviat des décharges

Parmi ces procédés, trois d'entre eux ont fait l'objet de cette étude :

La photo-oxydation avancée (POA) avec TiO_2 comme catalyseur couplée à un traitement biologique. On a opté pour le traitement par bioréacteur fermé et aéré (Batch process).

Chapitre III

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

Des sciences, Pasteur disait :

« Je ne sais pas ce qu'est la science appliquée mais je connais les applications de la science ».

III.1. Introduction :

Les procédés de destruction des polluants reposent sur des réactions chimiques d'oxydation. L'oxydation chimique est de plus en plus utilisée dans le traitement des eaux. Elle devient nécessaire lorsque la solution à traiter contient des polluants non biodégradables réfractaires aux traitements conventionnels de dépollution. L'oxydation peut être réalisée, soit par des procédés classiques (oxydation chimique, catalytique ou électrochimique) mettant en œuvre par exemple un oxydant tel que le chlore (Cl_2), le dioxyde de chlore (ClO_2) ou l'ozone (O_3), soit par des procédés d'oxydation avancée (POA) qui font intervenir une espèce fortement oxydante telle que le radical hydroxyle. L'oxydation est intéressante car elle permet de détruire partiellement (cas des procédés classiques) ou totalement (cas des POA) les matières organiques, les germes vivants, les bactéries et les métaux lourds. Cette technique est souvent couplée à d'autres techniques de dépollution. (Oturán, 2007).

Les procédés d'oxydations avancées (POA) sont des techniques chimiques d'oxydation capables de produire des radicaux libres réactifs *in situ*, principalement le radical hydroxyle ($^{\circ}\text{OH}$).

Il existe de nombreux POA qui utilisent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Tous ces procédés ont été très développés ces trois dernières décennies. Les POA sont fondés sur des réactions de dégradation induites par des radicaux hydroxyles obtenus lors du rayonnement UV. En effet, les POA sont tous basés sur la production et l'utilisation *in situ* d'un oxydant très fort, le radical hydroxyle ($^{\circ}\text{OH}$), obtenu par quatre procédés (Lhomme, 2006) :

- Oxydation chimique ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)
- Photolytique (O_2/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}/\text{UV}$)
- Catalytique ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)
- Photocatalytique ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$, TiO_2/UV)

Le tableau 3 présente les avantages et les inconvénients des POA. (Olalla, 2007 ; Huchon, 2007 ; Montano, 2007 ; Sauer *et al.*, 2006 ; O'Shea, 2003 ; Al-Momani, 2003 ; Penarroya, 2007)

L'utilisation des radicaux $^{\circ}\text{OH}$ dans la dépollution des eaux contaminées est justifiée par un certain nombre d'avantages :

- Ils ne sont pas toxiques (durée de vie très courte) ;
- Ils sont simples à produire et à utiliser ;
- Ils sont très réactifs vis-à-vis des polluants à éliminer : la principale caractéristique de ces oxydants très puissants est leur capacité à transformer des polluants organiques réfractaires en composés minéraux ;
- Ils ne sont pas rejetés dans l'environnement ;
- Ils ne sont pas corrosifs pour l'équipement ;
- Ils n'induisent pas de pollution secondaire : les produits finaux de l'oxydation sont le CO_2 , H_2O , et des ions inorganiques (il s'agit donc d'une minéralisation des polluants).

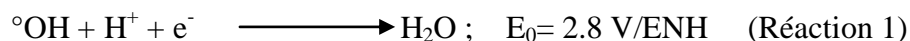
Tableau 3 : Principaux avantages et inconvénients des POA.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> • Production in situ de radicaux réactifs • Pas ou peu de produits chimiques utilisés • Minéralisation des polluants • Pas de production de boues • Dégradation rapide 	<ul style="list-style-type: none"> • Procédés émergents • Problèmes économiques • Contraintes techniques • Non adaptés au traitement de grands volumes

Les POA sont utilisées pour oxyder des composés minéraux toxiques ou inhibiteurs vis-à-vis des microorganismes. C'est un procédé fortement recommandable en prétraitement avant un traitement biologique pour augmenter la biodégradabilité (amélioration du rapport DBO₅/DCO) ou pour minéraliser des polluants organiques dans le cas d'effluents de forte teneur en DCO (plusieurs centaines de g.L⁻¹).

III.1.1. Le radical hydroxyle (°OH) : un oxydant fort

Le radical hydroxyle est un oxydant très puissant (réaction 1) : c'est l'espèce ayant un pouvoir oxydant le plus élevé après le fluor (Tableau 4). Ce pouvoir oxydant très élevé confère au radical hydroxyle la possibilité d'attaquer quasiment tous les substrats organiques, organométalliques et minéraux.

**Tableau 4 :** Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydants chimiques. (Olalla, 2007 ; Oturan, 2007)

Oxydant	Pouvoir oxydant, E ₀ (V/ENH)
Fluorine F ₂	3.03
Radical hydroxyle °OH	2.80
L'oxygène atomique O	2.42
L'ozone O ₃	2.07
Peroxyde d'hydrogène H ₂ O ₂	1.78
HO ₂ °	1.70
Permanganate de potassium (KMnO ₄)	1.67
Dioxyde du chlore ClO ₂	1.57
Chlore Cl ₂	1.36
L'oxygène O ₂	1.23

Les réactions d'oxydation qui produisent des radicaux hydroxyle 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 (Tableau 5). 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 (tableau 5). Ces processus réactionnels

dépendront des caractéristiques électroniques du composé organique. Généralement ces processus réactionnels mènent à une dégradation complète, donnant des acides minéraux correspondants, l'eau, et le dioxyde de carbone. (O'Shea, 2003). La cinétique de ces réactions est de premier ordre et les constantes des réactions impliquées sont de l'ordre de 10^6 - 10^9 $\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (Montano, 2007 ; Olalla, 2007).

Tableau 5 : Mode d'action du radical $^{\circ}\text{OH}$ sur les composés organiques et minéraux. (Oturán, 2007).

Mode de réaction	Exemple	k ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)
arrachement d'un atome d'hydrogène	$\text{RH} + \cdot\text{OH} \longrightarrow \text{R}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$10^7 - 10^9$
addition sur des liaisons non saturées (éthyliques et/ou aromatiques)	$\text{>C=C<} + \cdot\text{OH} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}-\dot{\text{C}}\text{H} \end{array}$	$10^9 - 10^{10}$
transfert d'électron	$\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$7,5 \cdot 10^9$
	$\text{CO}_3^{2-} + \cdot\text{OH} \longrightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_3^{\cdot-}$	$3,9 \cdot 10^8$

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 donnent naissance, dans la plupart du temps à des composés secondaires, éventuellement toxiques. Cet avantage donne la possibilité d'accoupler ce procédé aux systèmes biologiques (De Morais et Zamora, 2005 ; Olalla, 2007).

Les POA 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, électrochimique, photochimique, sonochimique ou par les techniques radiolytiques). De cette façon, des procédés photochimiques et non photochimiques peuvent être distingués.

Un autre aspect qui concerne l'application des POA 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^{-1} , la nécessité des réactifs augmente, ce qui augmente le coût du traitement. (Al-Momani, 2003).

III.2. 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 (Montano, 2007). La photocatalyse hétérogène est une technologie de type POA basée sur la production et l'utilisation des radicaux hydroxyles ($^{\circ}\text{OH}$) et comporte l'utilisation de l'oxygène, de la lumière et des particules d'un semi-conducteur (TiO_2). Les recherches qui ont été menées durant la dernière décennie, montre qu'essentiellement tous les aliphatiques chlorés (excepté le tétrachlorure de carbone), les composés aromatiques chlorés, plusieurs pesticides, herbicides, agents tensioactifs et colorants sont complètement ou partiellement oxydés en produits inoffensifs (Olalla, 2007 ; Simon *et al.*, 2008).

III.2.1. Catalyse, catalyse hétérogène et photocatalyse :

Un procédé durable est celui qui permet d'optimiser l'utilisation des ressources tout en minimisant la génération des déchets. La catalyse est un outil important et dans ce cas, il est la clé de la durabilité (Rothenberg, 2008). La catalyse peut être considérée comme une ombrelle pour décrire n'importe quel procédé, dans lequel une substance par des interactions intimes avec les réactifs et par une voie d'énergie faible, accélère la réaction. Seuls quelques procédés peuvent être trouvés sous l'ombrelle de la catalyse, y sont 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 de toutes les sciences, y compris la physique, la médecine et la pharmacie, la science de surface. Elle est étudiée aujourd'hui pour résoudre une variété toujours grandissante de problèmes écologiques.

III.2.1.a. La catalyse :

La catalyse est l'action par laquelle une substance accélère une réaction chimique par abaissement de l'énergie nécessaire à la réaction. A l'issue de celle-ci, 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).

III.2.1.b. Catalyse hétérogène :

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

III.2.1.c. La photocatalyse :

Le terme "photocatalyse" a été le sujet 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.

III.2.1.d. 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. Cette technique fait appel à une source d'énergie adaptée au solide comme la lumière (Sarantopoulos, 2007).

III.2.2. Théorie de la photocatalyse hétérogène :

En 1972, Fujishima et Honda ont découvert l'eau se divisant lors de l'illumination d'une électrode du 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. Des études ont montré que la dégradation photocatalytique du diphenyle et de chlorobiphényle en présence du dioxyde de titane. Puis, Frank et barde, en 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. Durant les dernières trois décennies, un nombre important de recherches ont été enregistrés et plusieurs études ont été publiées sur la photocatalyse hétérogène et ses applications dans le traitement des polluants. (Penarroya, 2007 ; Huchon, 2007).

III.2.2.a. Le dioxyde de titane (TiO₂) :

Le dioxyde de titane est un oxyde métallique peu cher. Il présente une bonne stabilité thermique, chimiquement et biologiquement inerte, non toxique et peut favoriser l'oxydation des composés organiques, y compris l'inactivation des microorganismes. 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 TiO₂ trouve également son application dans le domaine industriel, il est utilisé comme pigment blanc dans l'industrie 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 CH₄) à température élevée (McCormick, 2006).

III.2.2.b. TiO₂ 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 consommé. 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) arguent le fait que l'activité de la photo-conversion est une fonction des propriétés du catalyseur, les espèces organiques à dégrader et les conditions expérimentales. Il a été constaté 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 TiO₂ 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 (TiO₂) sur ISI (Web of Science Database) et 95.6% d'articles " TiO₂-photo " sont procurables. D'autres semi-conducteurs semblent aussi utilisables que le TiO₂, mais soit, ils ne résistent pas aux solutions acides tel que l'oxyde de zinc, soit ils se dégradent durant leur utilisation et, en conséquence, n'ont pas les mêmes perspectives d'application que le TiO₂ (Bosc, 2004 ; Lasa *et al.*, 2005 ; Olalla, 2007).

III.2.2.c. 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 semi-conducteur (Bessekhouad, 2003 ; Lasa *et al.*, 2005 ; McCormick, 2006,)

Après le rétablissement des paires électron-trou, les porteurs de charges (e^{-bc}) et les h^{+bv} peuvent se recombiner soit à la surface, soit au sein du semi-conducteur en quelques nanosecondes.

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. (Bessekhouad, 2003 ; Chardin *et al.* 2007 ; Olalla, 2007).

III.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 recherches dans le domaine de la photocatalyse, le développement de nouveaux réacteurs et leurs applications environnementales.

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 souligné une variation de performance pour le traitement d'un même composé, l'acide formique, par des réacteurs à fibres, à membranes, tubulaire et à lit fixe. De même, Peral et Ollis (1992) ont obtenu différents pourcentages de minéralisation pour la dégradation de diverses substances organiques : acétone, butanol, butyraldéhyde, formaldéhyde et m-xylène, en utilisant le catalyseur Degussa-P25 et le même montage.

III.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 :

III.3.1.a. Etat du photocatalyseur :

Le photocatalyseur peut être suspendu :

[1] les particules de catalyseur sont librement dispersées dans la phase liquide (l'eau) et par conséquent, le photocatalyseur est entièrement intégré dans la phase mobile liquide.

[2] Fixé à un support : le catalyseur ancré à un support fixe ou dispersé (une phase stationnaire).

III.3.1.b. Type d'illumination :

Les réacteurs peuvent être irradiés en utilisant :

- Des Lampes UV
- La lumière solaire.

III.3.1.c. 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 :

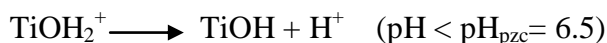
- Réacteurs avec une source lumineuse immergée, la lampe est mise à l'intérieur de l'unité ;
- Réacteurs avec une source lumineuse extérieure, la lampe est située en dehors du récipient de réacteur ;
- Réacteurs avec des sources lumineuses distribuées, dans ce cas, l'irradiation est transportée de la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

III.3.1.d. Influence de la lumière sur la mouillabilité de TiO₂ :

L'illumination de TiO₂ 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 TiO₂ 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 TiO₂, ce dernier adsorbe préférentiellement les groupements hydroxyles.

III.3.1.e. 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 TiO₂ 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 TiO₂, il vaut environ 6,0 ± 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 TiO₂, 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 ₂ ⁺ ≥ 20 %
3 < pH < 10	TiOH ≥ 80 %
pH > 10	TiO ⁻ ≥ 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 TiO₂ (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 constant (Merabet *et al.*, 2009). L'effet du pH est une question controversée. En effet, O'Shea, (2003), a étudié l'effet du pH sur la dégradation photocatalytique du 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.

A 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 TiO₂.

Chapitre IV

Les procédés biologiques: les bioréacteurs fermés et aérés en culture libre (Batch process)

« Quant aux infusoires, reprit-il, quant à ces milliards d'animalcules, qui existent par millions dans une gouttelette, et dont il faut huit cent mille pour peser un milligramme, leur rôle n'est pas moins important. Ils absorbent les sels marins, ils assimilent les éléments solides de l'eau, et, véritables faiseurs de continents calcaires, ils fabriquent des coraux et des madrépores! Et alors la goutte d'eau, privée de son aliment minéral, s'allège, remonte à la surface, y absorbe les sels abandonnés par l'évaporation, s'alourdit, redescend, et rapporte aux animalcules de nouveaux éléments à absorber. »

Jules Verne, *Vingt mille lieues sous les mers.*
1869

IV.1. Généralités sur les traitements biologiques :

Le traitement biologique des eaux usées est le procédé qui permet la dégradation des polluants grâce à l'action de micro-organismes. Ce processus existe spontanément dans les milieux naturels tels que les eaux superficielles suffisamment aérées. Une multitude d'organismes est associée à cette dégradation selon différents cycles de transformation. Parmi ces organismes, on trouve généralement des bactéries, des algues, des champignons et des protozoaires. Cette microflore, extrêmement riche, peut s'adapter à divers types de polluants qu'elle consomme sous forme de nourriture (substrats). Il est ainsi possible d'utiliser systématiquement cette microflore dans un processus contrôlé pour réaliser l'épuration des eaux résiduaires.

La pollution des eaux résiduaires urbaines et industrielles peut se caractériser selon son état (solide, colloïdal ou en suspension) et sa nature (minérale ou organique).

L'élimination de la pollution organique sous forme finement colloïdale ou en solution, est essentiellement le fait de procédés d'épuration biologiques. Dans l'état actuel de nos connaissances, la voie biologique constitue, en raison de son efficacité et de sa rusticité, le mode le plus utilisé d'épuration secondaire des effluents aqueux.

Son principe est de provoquer en présence ou non d'oxygène une prolifération plus ou moins contrôlée de micro-organismes capables de dégrader les matières organiques apportées par l'effluent. Il s'agit en fait d'un véritable transfert d'une forme non accessible de la pollution (matières colloïdales et dissoutes) en une forme manipulable (suspension de microorganismes).

Les micro-organismes responsables de l'épuration s'agglomèrent sous forme de floccs et se développent en utilisant la pollution comme substrat nécessaire à la production d'énergie vitale et à la synthèse de nouvelles cellules vivantes (Figure 8). Une partie des éléments polluants qui n'est pas dégradée biologiquement peut être adsorbée et incorporée aux floccs de boues.

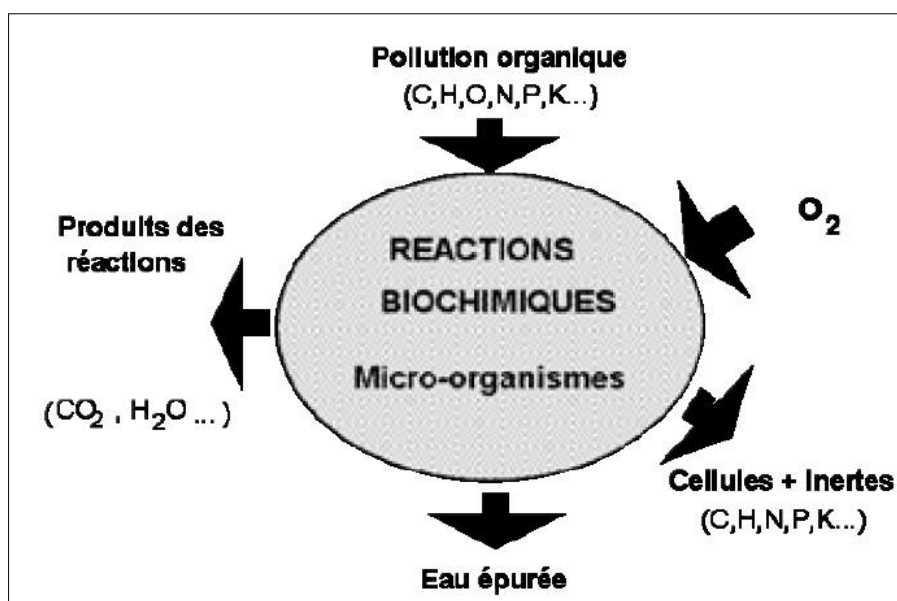


Figure 8 : Epuration biologique aérobie. (Dhaoudi, 2008).

De nombreux micro-organismes ayant différentes vitesses de croissance, tels que les bactéries, les algues, les champignons et les protozoaires sont associés à ce processus de dégradation. Les bactéries restent cependant les micro-organismes les plus impliqués dans ce processus (environ 95 % des micro-organismes présents dans une boue activée).

Certaines molécules en suspension diffusent directement à travers les membranes cellulaires. D'autres, plus grosses ou plus complexes, doivent subir un traitement préalable d'hydrolyse par des enzymes extracellulaires sécrétées dans ce but par les bactéries. Les produits ayant diffusés à l'intérieur de la cellule sont transformés par d'autres réactions métaboliques. Tous ces processus biochimiques nécessitent la présence et l'utilisation de catalyseurs très spécifiques : les enzymes.

Une phase de transport permet d'amener les polluants (solubles et insolubles) du sein du liquide à la surface de la bactérie. Le substrat soluble diffuse facilement à travers la membrane, alors que les matières insolubles (particules, colloïdes et grosses molécules) sont, après leur adsorption à la surface de la bactérie, hydrolysées par des exo-enzymes avant d'être à leurs tours facilement assimilables. C'est au sein de la cellule que s'effectue la métabolisation des polluants.

Cette étape, beaucoup plus lente que les précédentes, se divise en trois parties (Figure 9):

- l'assimilation (ou anabolisme) qui est l'utilisation des matières polluantes pour la synthèse de nouvelles cellules
- la respiration (ou catabolisme) qui permet la combustion des substrats afin de libérer l'énergie nécessaire aux micro-organismes pour assurer leurs fonctions vitales
- la respiration endogène au cours de laquelle les micro-organismes utilisent leur propre matière en guise de substrat.

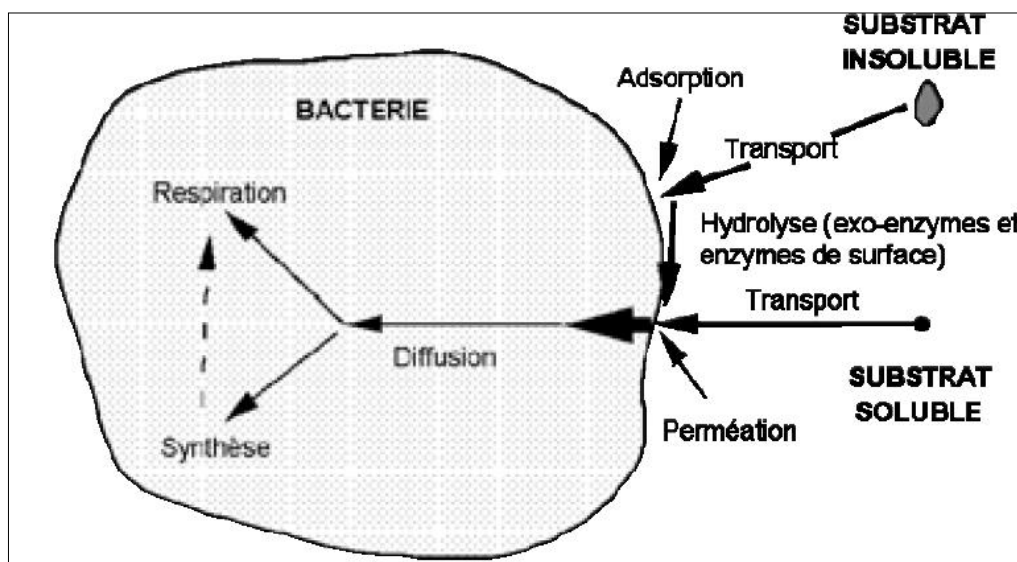


Figure 9 : Schéma du principe de la nutrition microbienne. (Dhaoudi, 2008)

L'adaptation ou l'acclimatation des micro-organismes à divers types de substrats est possible mais elle a toutefois ses limites. C'est pourquoi la qualité des eaux résiduaires doit être

contrôlée en laboratoire dans le but de décider si ces eaux peuvent être soumises à un procédé de traitement biologique.

Pour juger des chances de réussite de l'épuration d'eaux résiduaires par un procédé biologique, on se sert généralement du rapport DBO₅/DCO.

Des valeurs de ce rapport supérieures à 0,5 montrent que par un procédé biologique les polluants peuvent être éliminés dans une large mesure. Pour des valeurs inférieures à 0,5, il est possible que l'on ait affaire à des composés peu ou difficilement biodégradables ou même toxiques, à un manque de sels minéraux et/ou encore à une mauvaise adaptation des microorganismes.

Selon que l'oxydation se produit en présence d'oxygène dissous dans l'eau (processus aérobie) ou qu'au contraire il y a transfert de l'hydrogène du combustible brûlé à un accepteur d'hydrogène autre que l'oxygène moléculaire (processus anaérobie), la nature des produits de l'oxydation sera différente. Dans les processus aérobies les produits sont CO₂, H₂O, NH₃ ou NO₃ alors que dans les processus anaérobies les produits sont le CO₂, CH₄ et acides gras.

Les enzymes, catalyseurs organiques sécrétés par les micro-organismes, sont, dans les processus aérobies ou anaérobies, à l'origine de la décomposition des substances organiques. Ainsi, on distingue les enzymes extracellulaires qui provoquent la destruction des structures moléculaires trop complexes pour pénétrer au sein de la cellule et les enzymes intracellulaires qui assurent l'assimilation et sont par conséquent, à l'origine de la prolifération des cellules.

L'épuration biologique peut s'effectuer par voie aérobie ou anaérobie. Dans les deux cas ce sont des micro-organismes adaptés au procédé qui se multiplient en absorbant la pollution organique (bactéries hétérotrophes assimilant les matières organiques). (Figure 10).

Au cours de la croissance aérobie, l'énergie prélevée de la transformation du carbone organique, devient une énergie disponible pour la synthèse.

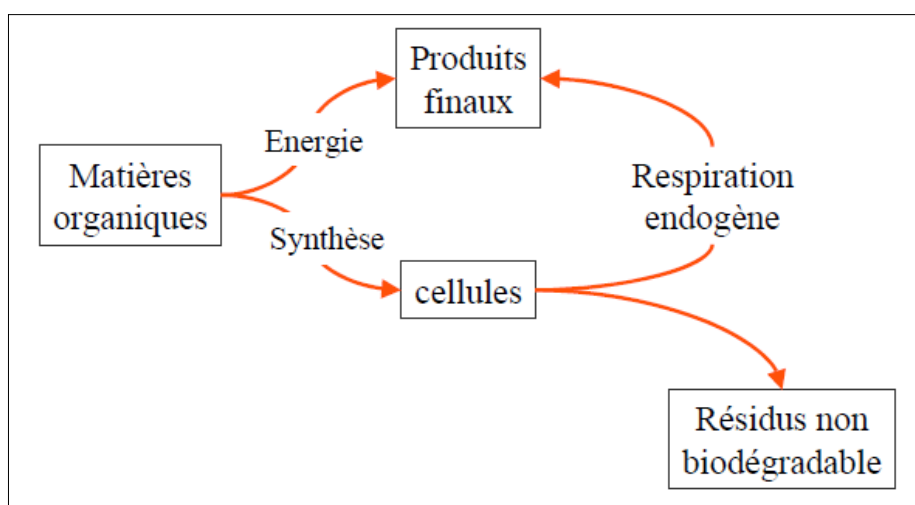


Figure 10 : Mécanisme de l'oxydation biologique aérobie.

Les traitements aérobies sont les plus répandus, les traitements anaérobies restant réservés, aux cas de pollution fortement concentrée pour laquelle l'apport d'O₂ en quantité suffisante pose un problème.

IV.2.Procédés à cultures libres : le Bioréacteur en mode discontinu (Batch process) :

IV.2.1. Description :

Les techniques à cultures libres, de part leurs performances au niveau rendement et leur souplesse vis-à-vis de variations de charge, sont les plus utilisées.

Les procédés les plus répandus en cultures libres sont:

- l'élimination de la pollution carbonée en simple ou double étage ; pour les effluents difficiles, le double étage permet d'augmenter les performances de traitement ;
- la nitrification/dénitrification avec zone anoxique en tête, généralement appliquée pour traiter des concentrations élevées en azote ;
- la nitrification/dénitrification en un seul bassin, procédé d'alternance, mis en œuvre pour de faibles concentrations en azote des effluents à traiter ;
- les procédés en deux étapes ou en série s'utilisent pour respecter des normes de rejet en DCO ou en azote total relativement sévères.

Les procédés à cultures libres sont classés en fonction de la charge polluante (DCO, DBO₅) appliquée sur le traitement biologique.

En fonction de la charge massique appliquée, l'installation de traitement permettra ou non le traitement de l'azote.

IV.2.2. Objectifs :

Il s'agit essentiellement de réaliser l'élimination de composés organiques biodégradables et de l'azote ammoniacal. Certains procédés permettent l'élimination de l'azote nitrique et même du phosphore.

Le traitement par voie biologique de la pollution organique dissoute constitue le premier mode de traitement secondaire le plus couramment utilisé en raison de son efficacité.

IV.2.3. Principe :

Le traitement s'effectue dans un réacteur où l'on met en contact des microorganismes épurateurs et l'eau à épurer. On distingue alors plusieurs procédés possibles :

- Culture fixée ou culture libre
- Processus aérobie ou anaérobie
- Mode discontinu (fermé) ou continu (ouvert).

On ne s'intéressera ici qu'au cas du procédé à culture libre aérobie en mode discontinu (Batch process).

Le Batch process est utilisé dans le cas de faibles volumes. Après avoir rempli le bioréacteur vide et l'avoir stérilisé, ou bien après avoir stérilisé le bioréacteur vide et l'avoir rempli de milieu de culture stérilisé à part, on introduit l'inoculum et on laisse se dérouler la biodégradation. Durant tout le temps qu'elle dure, on n'introduit pas de milieu de culture, tout

au plus un réactif de neutralisation, en quantité suffisamment faible, ou encore un produit antimousse. De la même façon, on ne soutire pas la culture tant qu'elle n'est pas terminée. Le volume de suspension dans la cuve infiniment mélangée est donc constant ou peut être considéré comme tel et homogène (figure 11). La concentration en biomasse présente augmente selon la courbe de croissance microbienne. (Figure 12). Dans le même temps, le substrat (S) est consommé et le produit recherché apparaît, sa concentration (P) augmente. (Figure 13). (Scriban, 1999).

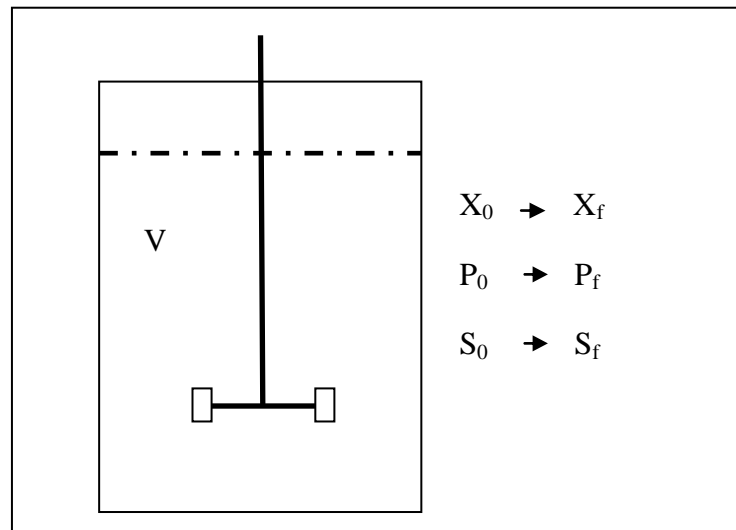


Figure 11 : Schéma de fonctionnement du bioréacteur discontinu. (Scriban, 1999)

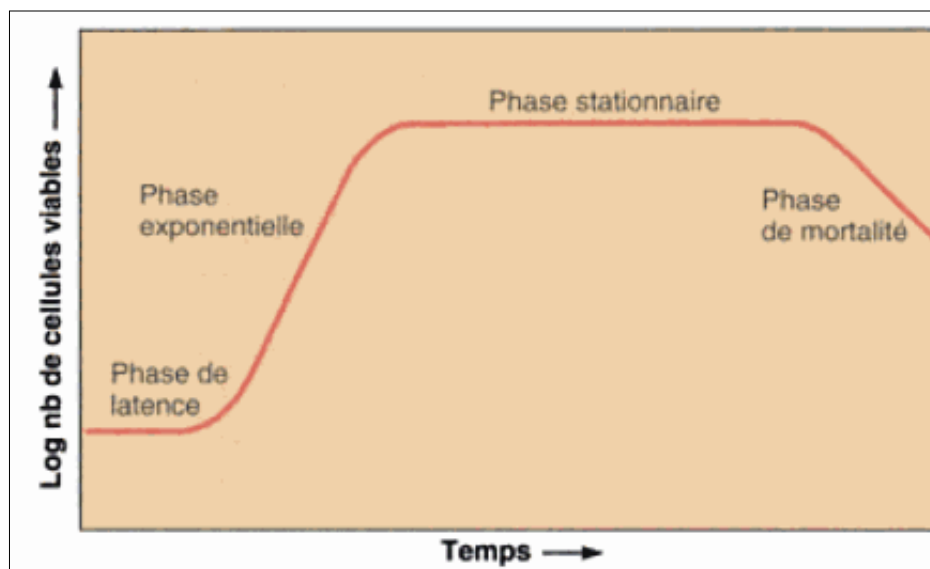


Figure 12 : La courbe de croissance microbienne dans un système fermé.

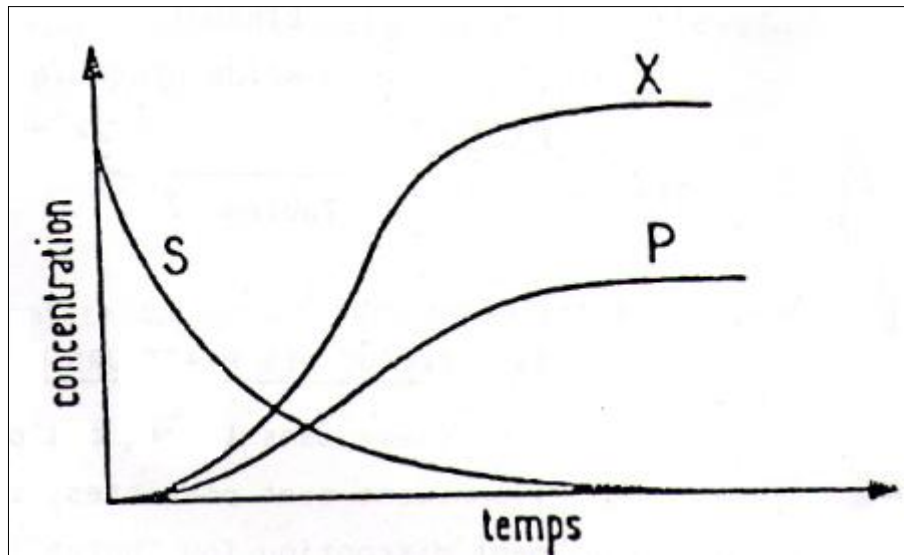


Figure 13 : Evolution de la biomasse, du substrat et du produit au cours du temps de traitement par bioréacteur en Batch process.

IV.3. Cinétique de la croissance microbienne :

En mode discontinu (Batch process), la cinétique de la croissance microbienne connaît cinq grandes phases :

IV.3.1. Phase d'adaptation ou phase de latence

Cette période est dite phase d'adaptation ou de latence ; elle sépare le moment d'inoculation du moment où la croissance devient perceptible. Cette durée d'adaptation dépend:

- du type de micro-organismes
- du nombre de germes inoculés
- de l'état physiologique de ces germes
- de la température du milieu de culture des différences de compositions et concentrations entre l'ancien et le nouveau milieu de culture

IV.3.2. Phase de croissance ou exponentielle

Après une courte période de démarrage, on constate que $\log X$ (X étant la teneur en biomasse) varie linéairement en fonction du temps. Cette phase de croissance à vitesse constante est appelée phase de croissance exponentielle. La vitesse observée est égale à la vitesse de synthèse, le phénomène de respiration endogène étant négligeable. Les besoins en oxygène des cellules durant cette phase sont assez variables selon les espèces.

IV.3.3. Phase de ralentissement

Cette phase est dite phase de ralentissement et correspond à une perturbation du milieu de culture par la croissance exponentielle des micro-organismes. Le passage en phase de ralentissement correspond à une diminution de la concentration du substrat et de la vitesse de croissance.

IV.3.4. Phase de stabilisation

La phase de ralentissement se termine toujours par une inactivation totale de la culture dont le nombre d'individus n'augmente plus et on atteint ainsi la phase de stabilisation. Au cours de cette phase, il n'y a plus de substrat et le taux de croissance est nul.

IV.3.5. Phase de respiration endogène ou phase de déclin

La stabilisation de la culture conduit rapidement au décès des micro-organismes et s'accompagne d'une lyse des cellules libérant des produits divers. Durant cette période, les besoins en oxygène sont limités aux besoins respiratoires d'entretien des cellules; c'est une phase de décroissance dite phase de respiration endogène.

IV.4. Calcul d'un fermenteur discontinu :

Les évolutions, dans le temps, des concentrations en biomasse X, substrat S et produit P, sont régies par les équations suivantes de conservation de la matière :

- Pour la biomasse :

$$R_x \cdot V = V \cdot dX/dt \quad \text{où : } [R_x \cdot V] \text{ est le flux de production}$$

$$[V \cdot dX/dt] \text{ est le flux d'accumulation}$$

Où R_x désigne la vitesse de croissance cellulaire

$$\text{Soit : } R_x = dX/dt$$

- Pour le substrat : $R_s = -dS/dt$ R_s : désigne la vitesse de conversion du substrat
- Pour le produit : $R_p = dP/dt$ R_p : désigne la vitesse de production du produit.

Le relevé expérimental des variations temporelles des trois concentrations permet donc de déterminer à chaque instant les valeurs de R_x , R_s et R_p par mesure des pentes.

De telles informations sont très précieuses pour la recherche des lois cinétiques de croissance, d'utilisation des substrats et de fabrication des métabolites.

Deuxième Partie :

Matériel et méthodes

Matériel

1. Etude expérimentale des lixiviats de la décharge d'Oued Smar :

Après sa fermeture, la décharge d'Oued Smar a été agencée et divisée en huit zones : six à la périphérie et deux au centre ceci pour une meilleure exploitation du site (Figure 14). Seules les zones 7 et 8, subissent encore les activités d'élimination des déchets.

1.1. Points de prélèvement des lixiviats :

Dans cette étude, trois lixiviats L1, L2 et L3 ont été prélevés dans différentes zones de la décharge et en différentes périodes.

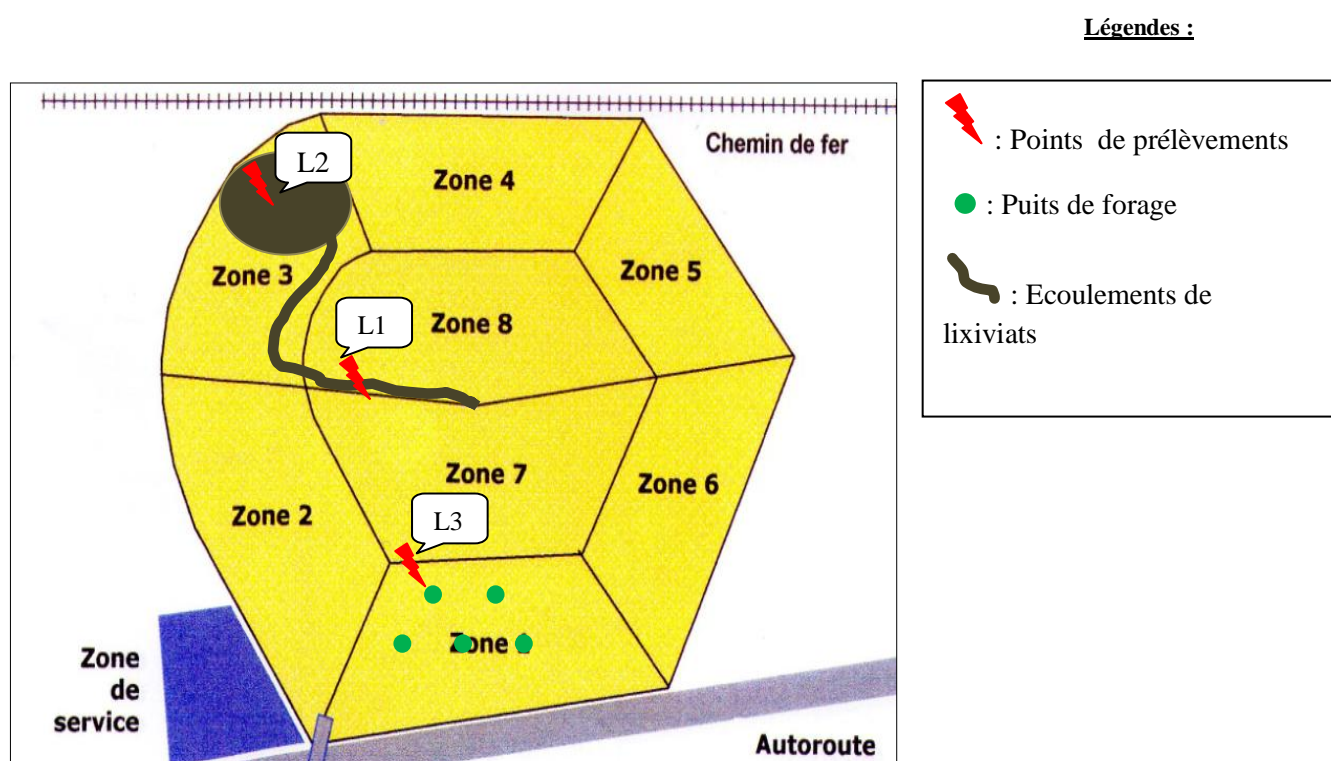


Figure 14 : Localisation des points de prélèvement des lixiviats sur le plan de la décharge.

Le lixiviat est récupéré dans un récipient en plastique étanche d'une capacité de 30L. Le plan et le calendrier d'échantillonnage de chaque lixiviat sont rassemblés dans le tableau 6 ci-dessous.

1.2. Conservation des échantillons :

Dès l'arrivée de l'échantillon au laboratoire, les 30 L du lixiviat sont agités dans un grand récipient et répartis 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 conservées à température de congélation afin de minimiser l'activité microbienne dans le milieu.

Les analyses des paramètres globaux sont réalisées après décongélation du lixiviat à une 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, il a été montré qu'après 15 jours de stockage au contact de l'air, la DCO pouvait diminuer de 9%. (Lagier, 2000)

Tableau 6 : Fiche d'information sur les échantillons.

Echantillons	Date du prélèvement	Conditions météorologiques	Prélèvement	Observations
L1	15/03/2010	Deux semaines pluvieuses	<i>En surface</i> : la zone la plus surélevée de la décharge	Couleur jaunâtre Odeur soufrée lixiviat très dilué par l'eau de pluie
L2	06/05/2010	Semaine ensoleillée	<i>En surface à l'aide d'une grue</i> : L'étang où débouchait chaque écoulement de lixiviat	Couleur noirâtre Odeur très prononcée
L3	15/01/2011	Deux semaines ensoleillées	<i>En profondeur</i> : (28m) après le forage de reconnaissance	Couleur noirâtre odeur très prononcée de soufre

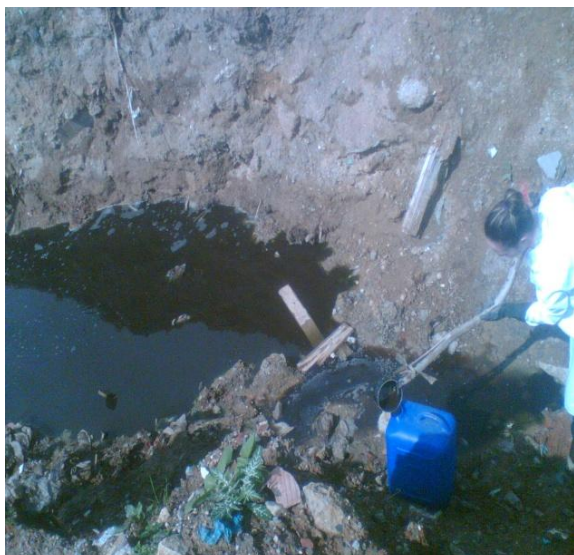


Figure 15 : Photo du prélèvement du lixiviat L1



Figure 17 : Photo du prélèvement du L2



Figure 16 : Photo du prélèvement du L3.



Figure 18 : Photo de l'intérieur du puits.

2. Prélèvements pour le traitement par les réacteurs biologiques :

2.1. L'échantillon de terre :

L'objectif du travail était de traiter le sol de la décharge d'Oued Smar par bioremédiation (Biopile), le sol des décharges étant riche en matières organique, en nutriments et en oligoéléments nécessaires au métabolisme des microorganismes autochtones. Pour cela, 150 Kg de terre provenant de la décharge d'Oued Smar ont été prélevés.

Le prélèvement est effectué aléatoirement, sans prise en compte des normes vu que dans le cadre de la réhabilitation de la décharge un apport externe de sol et des travaux d'excavation au niveau de la décharge ont été effectués à plus d'1 m de profondeur de sa surface. (Figure 19).

Cet échantillon est par la suite acheminé au laboratoire où il est stocké à température ambiante en vue d'être étudié.

La préparation de l'échantillon pour les essais est réalisée selon la norme française (X31-101), Les échantillons séchés à l'air libre, concassés à 10 mm par un broyeur à cylindres, mélangés puis tamisés (maille 2mm) afin d'éliminer les débris rocailloux et conserver dans un endroit sec et à l'abri de la lumière (AFNOR, 1987 ; Chemlal, 2006). (Figure 20).

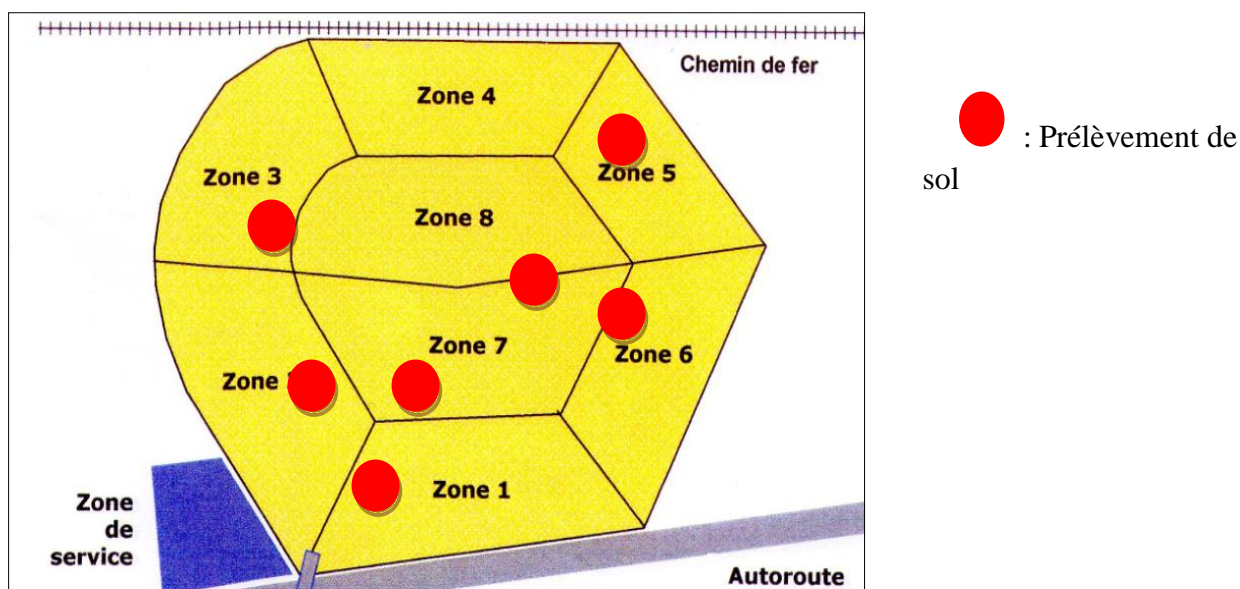


Figure 19 : Localisation des points de prélèvement du sol sur le plan de la décharge.

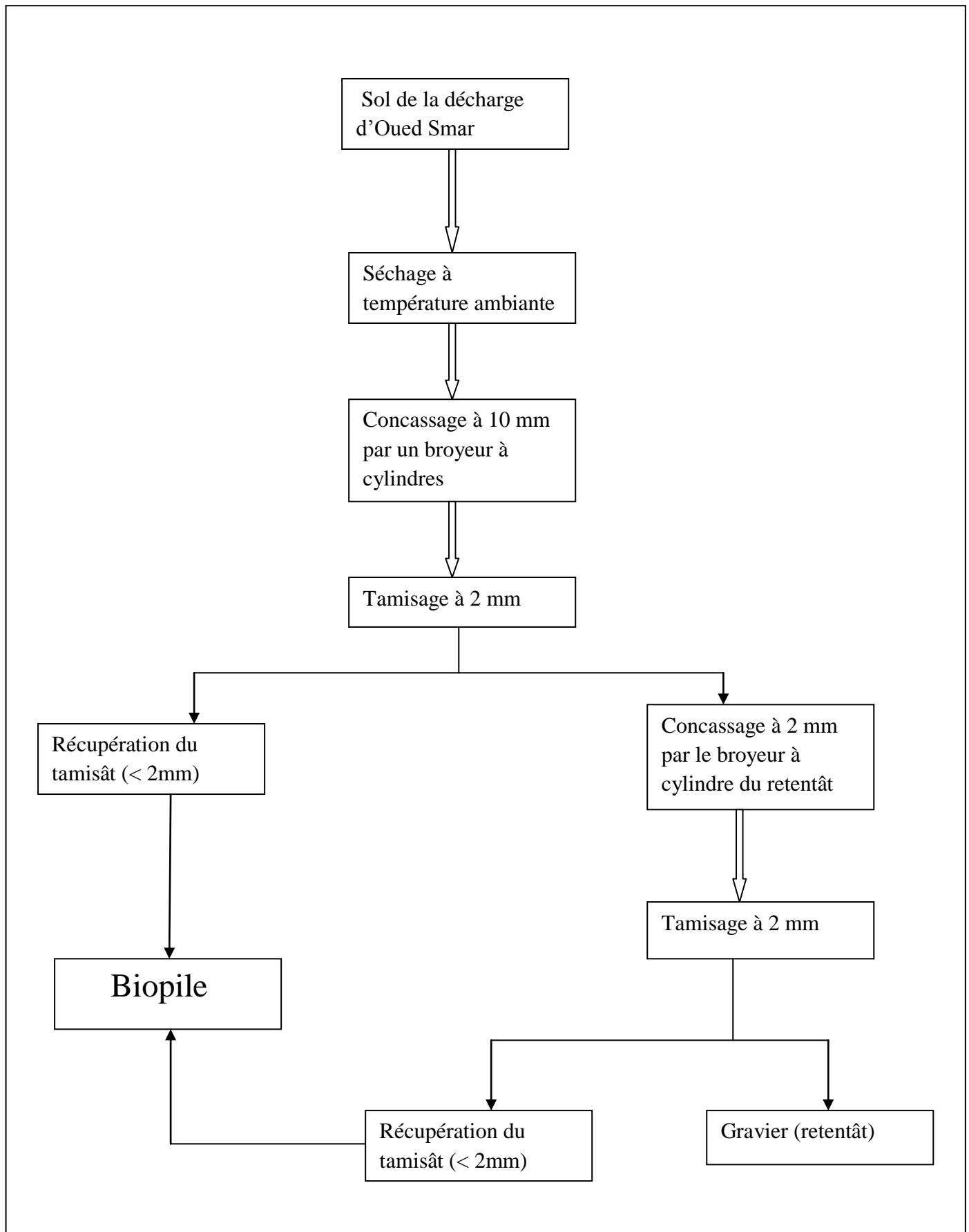


Figure 20 : Schéma récapitulatif des différentes étapes pour la préparation du sol de la décharge d'Oued Smar.

2.2. Prélèvement de la boue activée :

Afin de traiter le lixiviat par bioréacteur en batch process en conditions non limitantes d'oxygénation, on a prélevé 1,5 L de boues activées de la station d'épuration de la SEAAL de Beni Messous (Figure 21). Une fois arrivée au laboratoire, cette boue est soumise à un protocole expérimental afin d'être utilisée ultérieurement.



Figure 21: Photo du bassin d'aération dans lequel s'est fait le prélèvement

Préparation des boues :

Les boues activées sont une matrice complexe dans laquelle différents interférents sont présents. Pour s'affranchir de ces derniers lors des dosages, un protocole expérimental a été mis en place. Dans un premier temps, les boues sont lavées à l'eau. Après avoir laissé décanter, le surnageant est retiré, puis le culot (les boues) est à nouveau lavé à l'eau et bien mélangé. Le mélange est centrifugé pendant 15 min et l'eau surnageante jetée. On réitère cette opération 5 fois. Les boues activées étant aérobies, elles sont donc mise sous barbotage à température ambiante pour préserver leur qualité. (Yahiat, 2010)

3. Dispositifs expérimentaux :

3.1. Description du montage du photoréacteur :

Un schéma du réacteur est fourni par la Figure 22. Le photoréacteur est composé d'un châssis en acier menu d'un réservoir d'une capacité de 3L, supporté par quatre pieds. Ses 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, sur laquelle circule le lixiviat à traiter et un porte lampes ou couvercle. Le photoréacteur est composé d'un collecteur dans lequel est reçu le lixiviat qui est transféré au réservoir par une pompe de recirculation. L'agitation de la solution à traiter se fait par un agitateur à hélice, et l'oxygénation du milieu se fait par diffusion d'air généré par une pompe d'air.

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 inclinée et à sa surface ruisselle une mince lame de lixiviat à traiter. Le catalyseur est supporté sur un papier non tissé enduit de TiO_2 posé sur la plaque de verre et éclairé par le rayonnement de trois lampes UV OSRAM HNS 15 W placées au dessus de la plaque. Une distance Z , entre le support du catalyseur (en vert) et l'ampoule de la lampe (en bleu) est fixée d'une manière à ce que le rayonnement lumineux délivré par les lampes HNS diffuse sur toute la surface du réacteur.

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

3.2. Papier non tissé :

Le papier non tissé appelé " média " est un support cellulosique fibreux enduit de TiO_2 . L'adhésion du TiO_2 à la surface du support papier est assurée par un liant silicique, mélangé à la suspension du TiO_2 déposée sur le papier. Le liant est constitué de fibres de silice colloïdales qui gainent les fibres du papier et permettent ainsi l'accrochage des particules de TiO_2 sur le média fibreux. Le 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/ TiO_2 qui assure la tenue mécanique de TiO_2 à la surface du média.

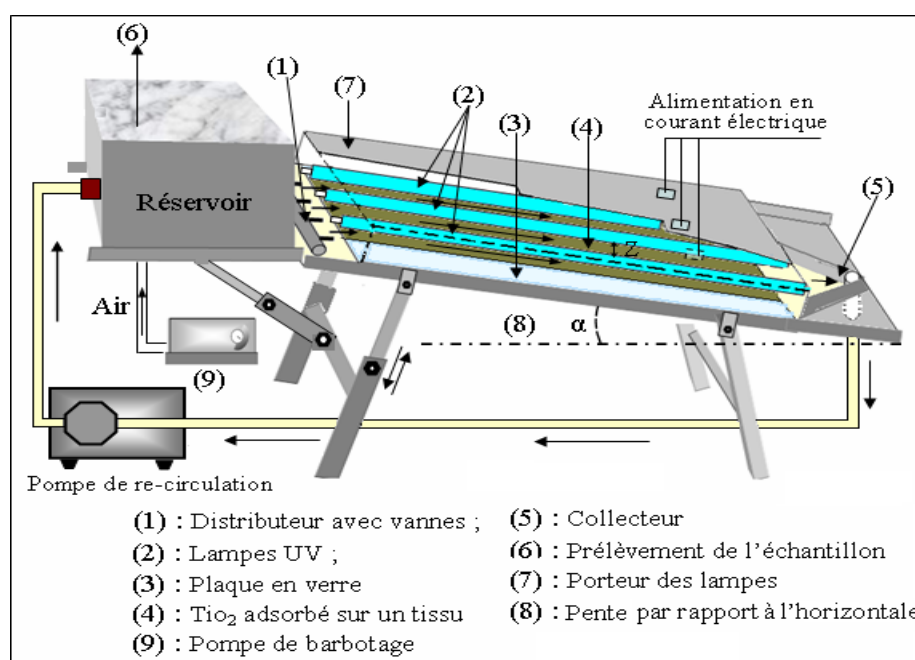


Figure 22 : Schéma de photoréacteur utilisé durant cette étude. (Kernani, 2010).

3.3. Protocole expérimental :

Dans cette étude, plusieurs heures sont nécessaires pour mener à terme un seul traitement. On a fixé une pente de 10 degrés et un débit de 1 mL.s^{-1} .

Au départ du traitement, le pH est ajusté à 5, les prélèvements se font à des intervalles de temps réguliers (chaque 2 heures), hors du réservoir contenant le volume de lixiviat à traiter (3 L) afin de le soumettre aux différentes analyses. D'abord, celui-ci subit une mesure de pH. Ensuite, une mesure de la DCO à 600 nm et un dosage de l'azote ammoniacal à 655 nm.

Ces cinétiques ont permis de déterminer le rendement et la durée du traitement. Ces études ont été réalisées pour les trois lixiviats L1, L2 et L3.

Le pH est vérifié continuellement. S'il augmente, une solution de H_2SO_4 (1N) est ajoutée jusqu'à ce que le pH atteigne la valeur 5.

3.4. L'installation de la biopile :

3.4.1. La biopile

Le sol préparé pour être traité par Biopile, dont le principe repose sur l'ajout des nutriments (azote et phosphore) pour stimuler l'activité et la croissance microbienne et le contrôle de l'oxygénation par un réseau d'aération forcée (injection d'air par des tubes perforés et reliés à un compresseur). (Chemlal, 2006).

Quatre biopiles de capacité de 20 Kg de sol pour chaque lixiviat : L1, L2 et L3 ont été installées au niveau du laboratoire **BioGep**. Une Biopile témoin contenant du sol sec a été utilisé comme référence naturelle.

Les trois biopiles (Figures 23 et 24) se composent essentiellement de :

- Une surface imperméable légèrement inclinée (un système en pente). Celle-ci est aménagée en cuvette de rétention, avec drain de récupération afin de recueillir les eaux de lixiviation qui seront éventuellement recyclées ;
- Une toile perforée (semi-perméable) appliquée sur la biopile ;
- L'aération est assurée par des canalisations perforées installées à la surface de la cuvette et reliées à un compresseur.

L'humidité et les nutriments sont assurés par arrosage.

Le dispositif est aménagé de façon à permettre la mesure en continu d'un ensemble de paramètres déterminants pour le bon fonctionnement du système. (Chemlal, 2006).

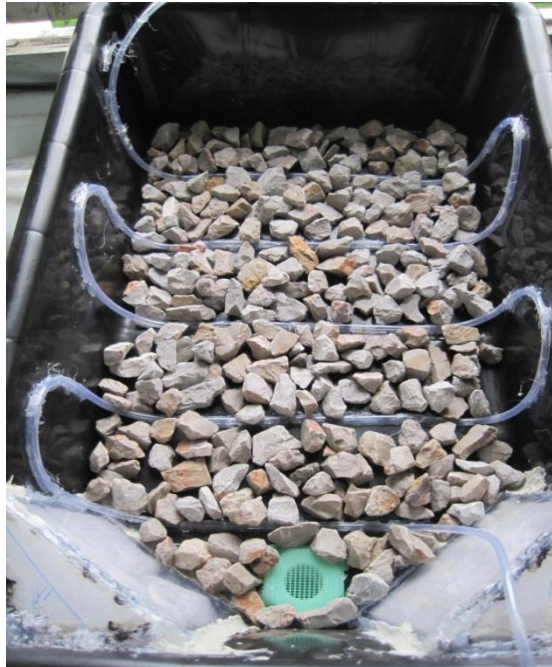


Figure 23 : Photo d'une installation biopile.



Figure 24 : Photo des 3 biopiles.

3.5. Le réacteur biologique (traitement biologique) :

3.5.1. Conditions de culture :

Les essais laboratoire consistent à réaliser des cultures dans des Erlen de 2 L avec un volume utile 1,8 L munis d'une entrée d'air dépourvu de CO₂ et de 2 sorties l'une pour prélever, l'autre pour le passage du CO₂ émis lors de la biodégradation du lixiviat prétraité par POA et capté par une solution de NaOH au fur et à mesure de sa production. L'air alimentant l'installation subit un prétraitement pour l'élimination du CO₂ ceci par une solution saturée de BaOH₂ et d'une solution de NaOH (4M) (Figure 25). L'aération doit être suffisante pour l'oxydation et la dégradation de la matière organique.

Le lixiviat L2 prétraité par POA est incubé à température ambiante et agité sur plaque à agitation magnétique. Le procédé est de type discontinu et parfaitement agité. Une aération est maintenue continuellement grâce à compresseur, un diffuseur est ajouté afin d'avoir de fines bulles d'air pour un meilleur transfert d'oxygène. Aucune stérilisation n'a été effectuée afin de se rapprocher des conditions de terrain et il est donc important de réaliser un témoin afin d'étudier le comportement des microorganismes.

Afin d'accélérer le processus de biodégradation, nous avons réalisé une préculture sur l'effluent pendant 72 heures à température ambiante, en milieu agité et aéré.

3.5.2. La préculture :

Pour cette partie du traitement, le lixiviat L2 prétraité par POA servira à la mise en œuvre du couplage POA/Bioréacteur. Pour accélérer le process, des précultures ont été réalisées avec différents ensemencements pendant 72 h avec un rapport de volume 1/1 . Ceci dans l'optique d'effectuer une étude comparative:

- 1- L2 brut + L2 prétraité par POA ; nommé Lix
- 2- Extrait du sol de la décharge + L2 prétraité par POA ; nommé Sol
- 3- Boue activée + L2 prétraité par POA ; nommé Boue.

3.5.3. L'installation des bioréacteurs :

Ainsi nous disposerons donc des essais suivants :

- un essai réalisé à partir de l'effluent non-ensemencé, ce qui correspond au témoin,
- trois essais réalisés à partir de l'effluent auquel ont été ajoutés des microorganismes préalablement amplifiés.

On a mentionné :

- Bio-Lix : bioréacteur N°1 contenant le lixiviat L2 prétraité par POA représentant 90% du volume du réacteur et 10% du volume de Lix de la préculture.
- Bio-Sol : bioréacteur N°2 contenant le lixiviat L2 prétraité par POA représentant 90% du volume du réacteur et 10% du volume de Sol de la préculture.
- Bio-Boue : bioréacteur N°3 contenant le lixiviat L2 prétraité par POA représentant 90% du volume du réacteur et 10% du volume de Boue de la préculture.

3.5.4. Les nutriments :

Les produits utilisés dans l'alimentation nécessaire pour la croissance des microorganismes sont :

- L'urée comme source d'azote ;
- K_2HPO_4 comme source de phosphore.

Les quantités de chaque entité seront évaluées sur la base du rapport C/N/P fixé à 100/10/1 cité par (Comeau, 1999). Les nutriments sont dissous dans de l'eau déminéralisée destinés à assurer l'humidité. La source de carbone est fournie par le contaminant modèle.

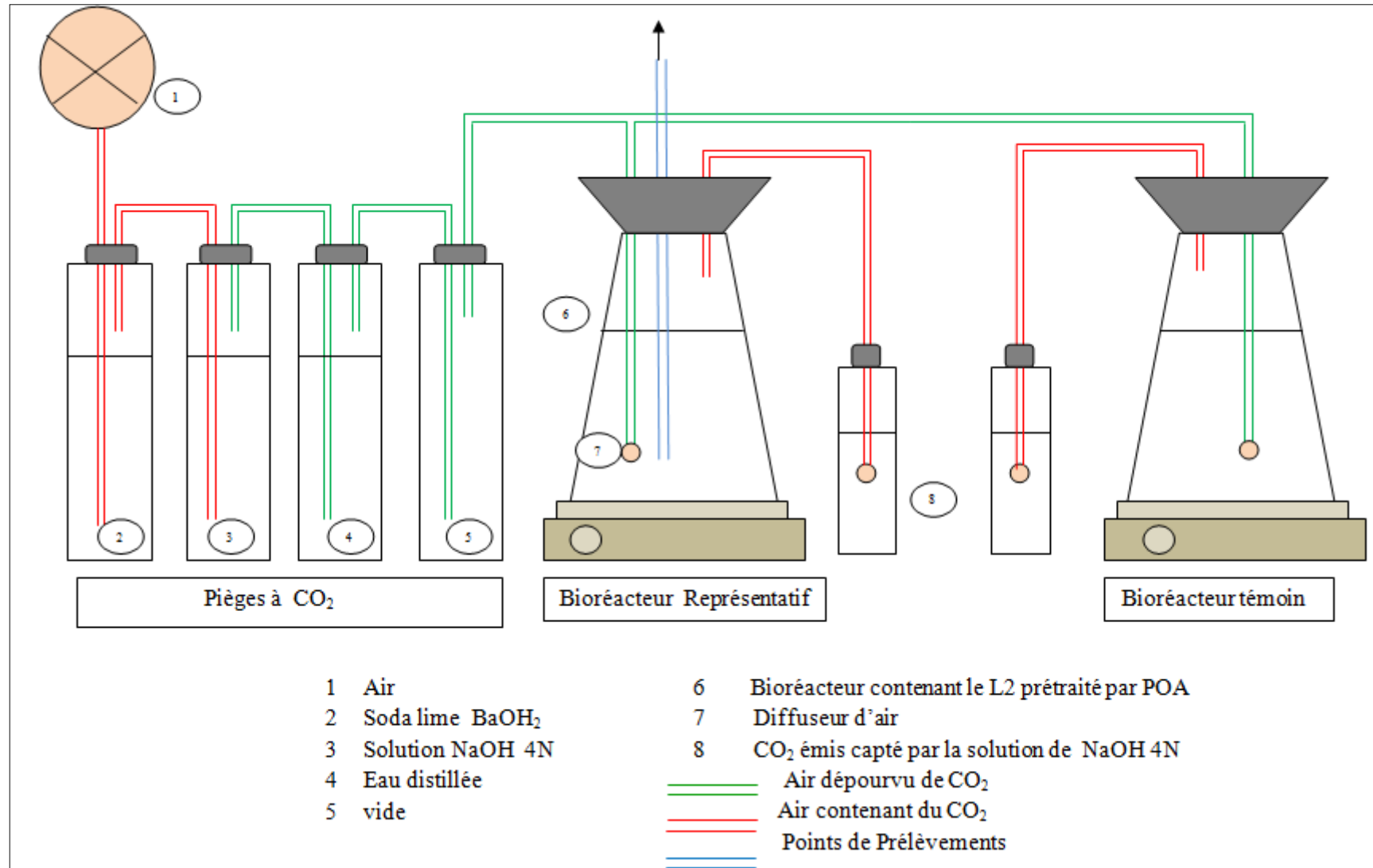


Figure 25 : Schéma représentatif du procédé bioréacteur utilisé dans cette étude.

Méthodes d'analyse

1. Mesure des paramètres globaux des effluents aqueux :

1.1 pH et conductivité :

Le pH des échantillons a été mesuré sous agitation magnétique à l'aide d'un pH mètre de marque HANNA, modèle pH 211, calibré avec deux solutions tampon de pH 4 et 7.

La conductivité a été 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).

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. (Rejsek, 2002).

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 :

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

1.3 Dosage des chlorures (méthode de Mohr NFT 90-014) :

Les chlorures sont dosés en milieu neutre par une solution titrée de nitrate d'argent en présence de chromate de potassium. La fin de la réaction est indiquée par l'apparition de la teinte rouge caractéristique du chromate d'argent. (Rodier, 2009).

Le titrage se fait par 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 :

$$\text{Cl}^{-}(\text{mg.L}^{-1}) = V.10.3,55$$

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

2. Paramètres liés à la pollution azotée :

2.1. Dosage de l'azote Kjeldahl par minéralisation au sélénium (Norme NF EN 25663) :

L'azote Kjeldahl est dosé par distillation après une minéralisation. Dans un premier temps, l'azote organique est minéralisé par de l'acide sulfurique à ébullition en présence d'un catalyseur au sélénium. Cette minéralisation n'est pas efficace sur toutes les formes azotées, l'azote organique minéralisé s'ajoute à l'azote ammoniacal sous la forme de sulfate d'ammonium. A la fin le minéralisât contient uniquement des ions NH_4^+ . Le dosage se fait par distillation puis titration à l'acide chlorhydrique. (Rejsek, 2002).

2.2. Dosage des nitrites (NO_2^-) (NF EN ISO 13395):

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 2.0 à 2.5, la diazotation des ions NO_2^- avec la sulfanilamide et sa copulation avec la N-(1-naphtyl)-éthylénediamine dihydrochloride (NED dihydrochloride), en vue de la formation d'un complexe coloré pourpre dont l'intensité est mesurée au spectromètre à une longueur d'onde de 537 nm. (Rodier, 2009).

2.3. Dosage des nitrates (NO_3^-) : Méthode au réactif Sulfophinique (Norme AFNOR NF T 90 102) :

Les nitrates sont dosés par colorimétrie par la méthode au réactif sulfophinique et en présence d'ammoniaque, la présence des ions nitrates est indiquée par la formation d'une coloration jaunâtre dont l'intensité est mesurée au spectromètre UV-Visible à une longueur d'onde de 440 nm. (Rodier, 2009).

2.4. Dosage de l'azote ammoniacal (NH_4^+) : (Norme ISO 7150/1) :

La méthode de Salicylate a été employée pour des concentrations entre 0 et 0,50 mg.L^{-1} . Les mesures spectrophotométriques ont été faites 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 ont été dilués par un facteur de 500 ou 1000 pour porter les concentrations analytiques dans la marge du spectrophotomètre. (Rodier, 2009).

3. Paramètres globaux liés à la pollution organique:

3.1. Détermination la demande chimique en oxygène (DCO) : (MA. 315-DCO 1.0) :

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 du lixiviat en 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 procédure de la détermination de la demande chimique en oxygène consiste en une oxydation sous reflux durant 2 h à la température d'ébullition (150°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. (C.E.A.E.Q, 2006).

3.2. Détermination de la demande biochimique en oxygène (DBO_5) : (MA. 315 – DBO 1.1) :

La DBO est l'un des paramètres les plus largement employés pour caractériser les polluants organiques présents dans l'eau. Concrètement, la DBO_5 est basée sur la quantification de l'oxygène consommée (en $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$) par un échantillon incubé avec des microorganismes ou non, à 20°C pour une période de 5 jours.

La mesure de la DBO_5 a été réalisée par procédé respirométrique à volume constant, au moyen d'un BSB-MeBgerat, Modèle 602, qui permet une détermination de la DBO_5 de 0 à $4000 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$. 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.

Le volume de l'échantillon diffère selon la valeur de la DBO attendue. Le tableau 7 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.

Tableau 7: Intervalle de mesure et volume d'échantillon correspondant pour la DBO₅

volume de l'échantillon (ml)	Intervalle de mesure (mg O ₂ .L ⁻¹)	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 a été ajusté à 6,5 – 7,5. L'échantillon a été ensuite inoculé en ajoutant 2 ml d'une solution de la boue activée. Des solutions minérales et tampons ont été préparés et ajoutés à l'échantillon. Finalement, toute consommation possible d'oxygène due à une nitrification a été inhibée en ajoutant 1-allyl-2-thiourée (ATU) à l'échantillon. (C.E.A.E.Q, 2006).

3.3. Dosage du carbone organique total (COT):

Le carbone organique total est un paramètre global permettant d'estimer l'efficacité de la minéralisation d'une solution aqueuse. En effet, cette mesure donne lieu à la connaissance de la quantité de carbone (mg de carbone par litre de solution) présente sous forme organique dans une solution aqueuse. Lorsque le COT diminue au cours de traitement, cela signifie que les composés organiques de la solution sont convertis en dioxyde de carbone, sans indication supplémentaire de la nature de ces composés en solution.

Le principe du dosage du COT d'un échantillon est basé sur la conversion complète des atomes de carbone des substances organiques présentes en dioxyde de carbone (CO₂), et par conséquent le dosage du CO₂ formé. La mesure est donc réalisée dans une chambre de combustion à la température de 680 °C sur un catalyseur Pt sous un flux d'oxygène pur. La combustion totale des matières organiques produit une quantité de dioxyde de carbone formé, qui est dosée par spectroscopie IR à la sortie du four. Durant ce travail, les teneurs en COT ont été mesurées grâce à un analyseur Shimadzu VCPH équipé d'un injecteur manuel par la méthode carbone total (TC). Les échantillons, acidifiés à 1% par l'acide chlorhydrique pour éviter la présence du carbone minérale (CO₂). Un volume de 50 µL est prélevé automatiquement pour être analysé. Chaque mesure est effectuée 3 fois par l'appareil et le résultat retenu est la moyenne des deux valeurs les plus proches obtenues. Les analyses ont été effectuées par étalonnage externe. Les calibrations ont été réalisées à l'aide de solutions standards de phthalate d'hydrogène de potassium.

3.4. Analyse des métaux par spectrométrie d'absorption atomique de flamme :

Les métaux de lixiviat (Fe, Pb, Hg et Cu) ont été déterminés par spectrophotométrie d'absorption atomique après une digestion préliminaire avec HNO₃-H₂SO₄ selon la méthode décrite dans Standard Methods (3030 G. Nitric Acid-Sulfuric Acid Digestion).

Le principe consiste en une digestion de l'échantillon par les acides HNO₃-H₂SO₄ à haute température (200°C) jusqu'à décoloration du minéralisât. Après refroidissement celui-ci est filtré deux fois.

La concentration des métaux dans les échantillons a été déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique. La mesure a été réalisée par l'analyseur SOLAAR UNICAM M series. (Rodier, 2009).

3.5. Dosage du dioxyde de carbone libéré norme NF T 90-011 :

L'anhydride carbonique libre peut exister soit sous forme d'anhydride carbonique équilibrant : quantité juste nécessaire pour qu'il n'y ait pas précipitation des carbonates et qui dépend de divers sels dissous dans l'eau ; soit en excédent, dit anhydride carbonique en excès, susceptible de dissoudre en particulier du carbonate de calcium.

La fraction d'anhydride carbonique libre dissous qui disparaît lors de cette dernière dissolution est dite anhydride carbonique agressif pour le calcaire

Le principe du dosage du CO₂ est comme suit :

En bioréacteur aérobie en batch process, le niveau de biodégradabilité du produit est évalué chaque jour par une analyse en sortie réacteur du taux de CO₂ dégagé. Le CO₂ émis lors de la dégradation de la matière organique par les microorganismes est recueilli sur une quantité d'hydroxyde de sodium (NaOH) légèrement supérieure à celle qui est nécessaire pour neutraliser le CO₂ libre. Le NaOH en excès et ensuite dosé, en présence de phénophtaléine, par une solution titrée d'acide chlorhydrique (HCl). (Rodier, 2009).

La quantité en anhydride carbonique libre obtenue en milliéquivalents par litre, est donnée par l'expression :

$$C_{CO_2} = 200 * (B-A)/V$$

Où :

- C_{CO₂} est la concentration de l'anhydride carbonique en milliéquivalents par litre.
- V est le volume en millilitre de la prise d'essais.
- A est le nombre de millilitre d'acide N/10 utilisé pour le dosage.
- B est le nombre le millilitre d'acide N/10 utilisé pour l'essai à blanc.
- Pour trouver la concentration de l'anhydride carbonique en mg/L, appliquer la règle de trois sachant que :

$$1\text{mg.L}^{-1} \text{ de CO}_2 \longrightarrow 0,04545 \text{ milliéquivalents au litre}$$

3.6. Caractérisation microbiologique :

Les analyses microbiologiques qui ont été réalisées sont la recherche et le dénombrement des :

- Germes totaux 30 °C pendant 24h.
- Levures et moisissures à 20°C pendant 5 jours.

Les méthodes de dénombrement qui ont été appliquées sont celles qui utilisent des milieux de cultures appropriés et des réactions métaboliques pour mettre en évidence les colonies recherchées. L'incorporation en gélose est la méthode utilisée dans cette étude.

4. Analyse du sol :

Des analyses de caractérisation de l'échantillon étudié ont porté sur les paramètres suivants :

4.1. Analyse granulométrique :

L'analyse granulométrique du sol est déterminée suivant la norme (NF X 31-107). La présente norme a pour principe la mise en suspension des particules minérales, séparation des différentes classes de particules par sédimentation et enfin prélèvements des fractions fines par la méthode de la pipette (AFNOR, 1987).

4.2. La capacité de rétention en eau :

Elle représente la fraction d'eau emmagasinée dans les micropores, la capacité de rétention en eau est mesurée selon la méthode par pression dont le principe repose sur la détermination de la quantité d'eau d'un échantillon de sol retenue sous une force de rétention n'excédant pas 1000 g/cm² (Aubert, 1978).

4.3. Le pH (NF X 31-103) :

C'est la mesure du pH (H₂O) par la méthode électrométrique. Elle s'effectue dans des conditions déterminées (rapport massique prise d'essai /solution : 1/5) de la différence de potentiel existant entre une électrode de mesure et une électrode de référence plongée dans une suspension aqueuse de l'échantillon de sol (AFNOR, 1987).

4.4. L'humidité (NF X 31-102) :

Elle est basée sur la différence de poids de la prise d'essai avant et après séchage à 103°C. La teneur en matière sèche est calculée à partir de l'humidité (AFNOR, 1987).

4.5. Détermination de la porosité :

La porosité totale d'un sol est égale au volume des vides exprimé en % du volume total. Elle permet d'apprécier la perméabilité et l'aération d'un sol. La mesure est réalisée selon la méthode des densités (Aubert, 1978).

4.6. Détermination de la perméabilité :

Dans un tube de verre ouvert aux deux extrémités, on place une certaine quantité de la terre fine obtenue après traitement particulier du prélèvement. Au travers de celle-ci on fait passer de l'eau sous une charge constante. La quantité d'eau recueillie permet de calculer un coefficient K (hauteur d'eau infiltrée par heure sous une charge de 1cm et au travers d'une colonne de terre d'une épaisseur de 1cm). (Aubert, 1978).

4.7. Evaluation du calcaire total « CaCO₃ » (NF X 31-105) :

Détermination volumétrique du dioxyde de carbone (CO₂) dégagé sous l'action d'un acide fort à température ambiante (du laboratoire) par l'échantillon de terre préparé pour essai (AFNOR, 1987).

4.8. Le carbone organique « CO » (NF X 31-109) :

C'est l'oxydation du carbone organique de la prise d'essai dans des conditions bien définies, par une quantité en excès de dichromate de potassium en milieu sulfurique à température contrôlée ou à ébullition. Les ions chromiques Cr³⁺ formés sont dosés par spectrophotomètre. La teneur en matières organiques est évaluée en multipliant la teneur en carbone organique par un coefficient de 1.7 (AFNOR, 1987).

4.9. Dosage du phosphore « P₂O₅ » (NF X 31-116) :

Le dosage du phosphore est déterminé selon la méthode Olsen dont le principe repose sur l'extraction des formes de phosphore solubles par une solution de bicarbonate de sodium (0,5N), dans des conditions déterminées (solution d'extraction à pH 8,5 et rapport prise d'essai/solution : 1/20 (m/v)) (AFNOR, 1987).

4.10. Dosage de l'azote total « N_T » (NF X 31-111) :

La teneur en azote total est déterminée par la méthode Kjeldahl. Cette norme a pour principe de minéraliser l'azote organique par l'acide sulfurique en présence d'un activateur de minéralisation, distillation de l'azote ammoniacal formé et titrage dans une solution d'acide borique (AFNOR, 1987).

4.11. Dosage de l'azote minéral (NH₄⁺, NO₃⁻ et NO₂⁻) :

Le dosage repose sur l'extraction de l'azote ammoniacal, l'azote nitrique et l'azote nitreux présent dans le sol par une solution de KCl (2N). L'azote ammoniacal et les nitrates et les nitrites sont dosés successivement dans le filtrat par dosage colorimétrique selon la norme ISO 7150/1, AFNOR NF T 90 102 et la NF EN ISO 13395 respectivement. Ces normes de dosages ont été préalablement présentées.

Troisième Partie :

Résultats et discussion

1. Analyses des lixiviats et du sol de la décharge d'Oued Smar :

1.1. Caractéristiques des lixiviats de la décharge d'Oued Smar :

Les principales caractéristiques des lixiviats L1, L2 et L3 sont reportées au Tableau 8. Des valeurs de paramètres non conformes aux normes requises de rejets en milieu naturel ont été mesurées. (J.O.R.A., 2006).

Tableau 8: Caractéristiques physico-chimiques et microbiologiques des lixiviats

Paramètre	Unité	L1 (15/03/2010)	L2 (06/05/2010)	L3 (15/01/2011)	Normes de rejets
pH	-	7.4	7.8	7.3	6.5-8.5
T°	°C	22	23	38	30
Conductivité	mS	6.6	8.71	5	/
M.E.S	mg.L ⁻¹	412	1141	39,12 10 ³	40
DCO	mgO ₂ .L ⁻¹	1233	16500	4416	130
DBO ₅	mgO ₂ .L ⁻¹	220	750	250	40
Rapport (DBO ₅ /DCO)	-	0,178	0,045	0,056	/
Cl ⁻	mg.L ⁻¹	42,5	104	58,2	/
NTK	mg.L ⁻¹	5,8	8,5	3,5	/
NH ₄ ⁺	mg.L ⁻¹	211,5	518,1	624,1	/
NO ₃ ⁻	mg.L ⁻¹	15,3	54,3	95	/
NO ₂ ⁻	mg.L ⁻¹	0,1	1,9	0,3	/
PO ₄ ⁻³	mgPO ₄ ⁻³ .L ⁻¹	0,9	1,2	26,4	15
Flore totale 30°C	UFC.mL ⁻¹	1,4. 10 ⁶	12. 10 ⁶	0,25. 10 ⁶	/
Fe	mg.L ⁻¹	21,5	7,12	168	5
Cu	mg.L ⁻¹	0,25	0,33	0,44	1
Pb	mg.L ⁻¹	0,71	0,95	1,20	0,75
Hg	mg.L ⁻¹	10,9	11	13,8	0,05

La charge polluante d'un lixiviat est évaluée par sa DCO et sa DBO₅. La pollution azotée est relativement élevée dans les trois lixiviat avec prédominance des ions ammonium. La charge en biomasse est très importante notamment dans le lixiviat L2 qui est de l'ordre des millions.

1.1.1. Le pH du lixiviat

D'après le tableau 8, nous constatons que le pH des trois lixiviats est pratiquement similaire. Les valeurs du pH sont proches de la neutralité, conformes aux normes de rejets en milieu naturel. Sa valeur peut nous renseigner sur l'âge du lixiviat (Thonart *et al.*, 2002). En effet, en phase acidogène et acétogène, il y a acidification du milieu due à la formation et à l'accumulation d'acides gras, tandis qu'en phase méthanogène ou phase stabilisée où le lixiviat est vieux, le pH a tendance à être proche de la neutralité. (Millot, 1986 ; Barres *et al.*, 1990 ; Ramade, 1998 ; Kjeldsen *et al.*, 2002). Dans notre cas, les lixiviats paraissent du type stabilisé ou vieux.

1.1.2. Conductivité électrique

La conductivité mesure la capacité de l'eau à conduire le courant entre deux électrodes. La plupart des matières dissoutes dans l'eau se trouvent sous forme d'ions chargés. La mesure de la conductivité permet donc d'apprécier la quantité de sels dissous dans l'eau. La conductivité est également fonction de la température de l'eau : elle est plus importante lorsque la température augmente. Nous avons abouti à des valeurs faibles dues à la phase de stabilisation des lixiviats, où il y a prédominance des macromolécules, les sels dissous sont de faibles concentrations. (Ramade, 1998).

1.1.3. La Température :

Les lixiviats L1 et L2 présentent une température moyenne de 20 °C, le prélèvement étant fait en surface, ceux-ci sont exposés à la température ambiante du milieu environnant. Par contre le L3 présente une température relativement élevée d'une valeur de 38°C, le lixiviat a été extrait à 28 m de profondeur de la décharge où les déchets datant de plusieurs années sont fortement compactés et putréfiés par l'activité microbienne au cours du temps. Les activités microbiennes sont en effervescence d'où l'augmentation de la température.

1.1.4. Demande chimique en oxygène (DCO) :

La DCO exprime la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique biodégradable ou non d'une eau à l'aide d'un oxydant fort, le bichromate de potassium sous des conditions données (Griffen, 1976). La DCO des lixiviats L1, L2 et L3 est respectivement de 1233, 16500 et 4416 mgO₂.L⁻¹ ces valeurs dépassent fortement la norme de rejet qui est de 130 mgO₂.L⁻¹. (J.O.R.A., 2006).

1.1.5. Demande biologique en oxygène (DBO₅) :

La DBO exprime la quantité d'oxygène nécessaire à la dégradation de la matière organique biodégradable d'une eau, par le développement de micro-organismes, dans des conditions données. Si le rapport DBO₅/DCO n'est pas constant, l'évolution de la DBO₅ moyenne suit souvent celle de la DCO. Cette importante charge organique est spécifique pour les lixiviats de décharge. La DBO₅ du L1, L2 et L3 sont respectivement de 220, 750 et 250 mgO₂.L⁻¹. Ces valeurs dépassent fortement la norme de rejet qui est de 35 mg.L⁻¹. (J.O.R.A., 2006).

1.1.6. Le rapport DBO₅/DCO :

Le rapport DBO₅/DCO qui évolue dans le temps indique le caractère organique d'un milieu, et son degré de biodégradabilité, il donne des informations sur l'âge de la décharge, c'est-à-dire la nature des transformations biochimiques qui y règnent. La valeur du rapport du L2 et L3 sont respectivement de 0.045 et 0.056 ces valeurs sont nettement inférieures à 0.1 (Millot, 1986 ; Ramade, 1998) les lixiviats sont donc fortement récalcitrants non biodégradables. Pour le L1 le rapport est de 0.178 est proche de 0.1, le lixiviat étant dilué par les eaux de pluie, la DCO est très faible, mais toutefois, l'effluent reste faiblement biodégradable et récalcitrant.

1.1.7. La teneur en matière azotée :

Les résultats du tableau 1 montrent que la teneur en azote des lixiviats est prédominée par les ions ammoniums, le milieu dans lequel est généré le lixiviat est faiblement oxygéné et est riche en urée et en matières organiques putrescibles qui après dégradation génèrent l'ammonium. (Gérardi, 2002).

1.1.8. Les orthophosphates (PO_4^{3-}) :

Le phosphore est présent dans les lixiviats sous différentes formes : Phosphore organique : comme les phospholipides, les phosphoprotéines. Phosphore minéral : dérivé de l'acide phosphorique comme les orthophosphates (PO_4^{3-} , H_2PO_4^- et HPO_4^{2-}). L'ensemble des formes organiques et minérales constitue le phosphore total. Les phosphates correspondent en fait aux orthophosphates car l'ion phosphate, n'existe en solution que pour des pH basiques.

La présence de phosphore dans les eaux entraîne un développement important des algues microscopiques et macroscopiques. Les résultats des analyses montrent que le L1 et le L2 contiennent peu d'orthophosphates, valeurs répondant aux normes de rejets qui est de 10 mg.L^{-1} . Contrairement au L3 qui présente une valeur de 26 mg.L^{-1} supérieure à la norme de rejet. (J.O.R.A., 2006).

De ces résultats, on déduit que les lixiviats comprennent une forte charge polluante pour l'environnement et pour l'Homme, et qu'un traitement de ce lixiviat est plus qu'indispensable. Pour cela, nous avons opté pour un procédé physico-chimique qui est la photocatalyse hétérogène avec TiO_2 comme catalyseur, pour transformer le caractère récalcitrant des composés du lixiviat en des molécules plus simples et plus facilement assimilables par les microorganismes. Ceci, dans l'optique de mettre en œuvre un éventuel couplage P.O.A. / Bioréacteur.

1.2. Caractéristiques du sol de la décharge d'Oued Smar :

La caractérisation du sol est une étude préliminaire qui consiste à la détermination des caractéristiques physico-chimiques et microbiologiques du sol à étudier. Elle permet de définir les paramètres à ajuster afin d'atteindre les conditions du bon déroulement de la biorestauration. (Chemlal, 2006). L'analyse physico-chimique permet de vérifier si le sol constitue un environnement favorable à la croissance des microorganismes (Samson, 1994).

Tableau 9: Caractéristiques physiques du sol.

Paramètres	valeurs
pH	8.9
Humidité	2.9 %
Capacité de rétention en eau	12.6 %
Densité réelle	0.443
Perméabilité	0.097 cm.h ⁻¹
granulométrie	Argile = 21 %
	Limon fin = 15 %
	Limon grossier = 11.15 %
	Sable fin = 11.65 %
	Sable grossier = 41.2 %

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 9. Le sol présente une texture argileuse avec 21% d'argile et 68% de limon grossier ; avec 41% de sable. En se référant au triangle des textures (Derdour, 1984) le sol est de type limono-argileux. Ce dernier n'est pas suffisamment perméable ne permettant pas une bonne oxygénation et le transfert des matières nutritives. Cette conclusion est soutenue par la valeur de la perméabilité extrêmement faible (0.097 cm.h⁻¹).

la faible perméabilité est la raison pour laquelle la biopile n'a pas fonctionné même après amélioration de la structure du sol. Après ajout du lixiviat prétraité par POA, le sol est devenu compacte et opaque, le liquide ne pouvant pénétrer en profondeur restait en surface (Figure 26). Des travaux ont été établis sur ce type de sol, une installation *in situ* d'une biopile pour le traitement des hydrocarbures, l'étude s'est étendue sur une période de 2 ans pour l'aboutissement de la fin du traitement. (Rojas-Avelizapa *et al.*, 2007).

**Figure 26:** Photos de la biopile après ajout de l'effluent.

Tableau 10: Caractérisation chimique du sol.

Paramètre	unité	valeurs
CaCO ₃	%	29
NO ₃ ⁻	g.kg ⁻¹	traces
NO ₂ ⁻	g.kg ⁻¹	2.75
NTK	g.kg ⁻¹	0.33
NH ₄ ⁺	g.kg ⁻¹	0.08
P ₂ O ₅	g.kg ⁻¹	0.1
CO	g.kg ⁻¹	11
Fe	mg.kg ⁻¹	2491
Cu	mg.kg ⁻¹	2,71
Pb	mg.kg ⁻¹	6,6
Hg	mg.kg ⁻¹	22,2

Le tableau 10 représente le caractère chimique du sol de la décharge d'Oued Smar. Il est constitué d'azote, de phosphore de carbone de fer et de cuivre, qui sont des éléments nécessaires à la croissance et au développement des microorganismes autochtones (présents naturellement dans le sol).

Selon les résultats (Tableau 9), le taux d'humidité du sol n'est pas satisfaisant sachant que pour une bonne dégradation biologique dans la biopile, celui-ci doit être compris entre 15 et 25 % (*in* Chemlal, 2006). En effet la faible teneur en humidité est un facteur limitant important dans la biodégradation (Margesin et Schinner, 2001 ; Chemlal, 2006).

Le pH de notre sol (pH=8.9) est compris dans la marge optimale $5 < \text{pH} < 9$ citée par plusieurs auteurs : (Battele et NFESC, 1996 ; Comeau, 1999). A ce pH, l'activité de la flore autochtone dégradante de la matière organique est maintenue.

Tableau 11: Qualité microbiologique du sol.

	Quantité
Germes totaux	23.10 ⁷ UFC.g ⁻¹ sol
Levures et moisissures	ND

ND : non déterminé

Les résultats de l'analyse microbiologique sont représentés dans le tableau 11. Ces résultats affirment que ce sol présente une flore autochtone qui est de 23.10⁷ UFC. g⁻¹ de sol. La norme pour toute biodégradation du sol exige au moins une teneur $\geq 10^6$ germes.Kg⁻¹ de sol (Battele et NFESC, 1996).

Cela nous permet d'affirmer que ce sol pourrait être traité par procédé biologique en utilisant les micro-organismes déjà existants. Plusieurs auteurs ont débuté leurs traitements avec un nombre initial en microorganismes dépassant 10⁶ germes.Kg⁻¹ de sol, c'est le cas de Stapleton *et al* (1998), Eriksson *et al* (2001) et Margesin et Schinner (2001) qui ont travaillé avec un nombre de germes initial respectivement de 6,5 10⁷ UFC.g⁻¹ de sol, 2,3 10⁷ UFC.g⁻¹ de sol et 1,1.10⁴UFC.g⁻¹desol.

2. Dégradation photocatalytique du lixiviat :

2.1. Cinétique de l'abattement de la DCO :

Le paramètre à intérêt suivi lors de la dégradation photocatalytique des trois lixiviats L1, L2 et L3 est la DCO, qui permet d'évaluer et d'estimer la charge polluante éliminée au cours du traitement.

Le pH du lixiviat a été ajusté et maintenu constant à 5 durant tout le processus de traitement par POA pour les trois lixiviats. Le taux d'abattement obtenu à pH =5 est élevé, ceci est dû, d'une part à une concentration croissante de la forme organique ionisée, et d'autre part, à 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 la force d'attraction entre les molécules organiques et le TiO_2 . (In Kernani, 2010). Pour les lixiviats L1, L2 et L3 On observe après ajustement du pH un abattement de la DCO qui était de $[1233 \text{ à } 850 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}]$ de $[16500 \text{ à } 7500 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}]$ et de $[1466 \text{ à } 866 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}]$, respectivement. Soit une moyenne du rendement d'abattement pour chacun de 30, 50 et 40 %. Le comportement des trois lixiviats vis-à-vis de l'acidification du milieu est différent d'un effluent à l'autre ceci renseigne sur une importante hétérogénéité dans la composition des lixiviats issus d'une même décharge mais à des intervalles temps et à des points différents. Le pH maintenu à 5 serait donc un traitement pré-photocatalytique où l'hydrolyse acide joue un rôle prépondérant dans l'abattement de la charge polluante.

Le taux d'abattement de la DCO est exprimé en pourcentage. Il est déterminé par la relation :

$$R = (\text{DCO}_0 - \text{DCO}_f) * 100 / \text{DCO}_0$$

DCO_0 : valeur de la DCO ($\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$) à l'instant initial ;

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

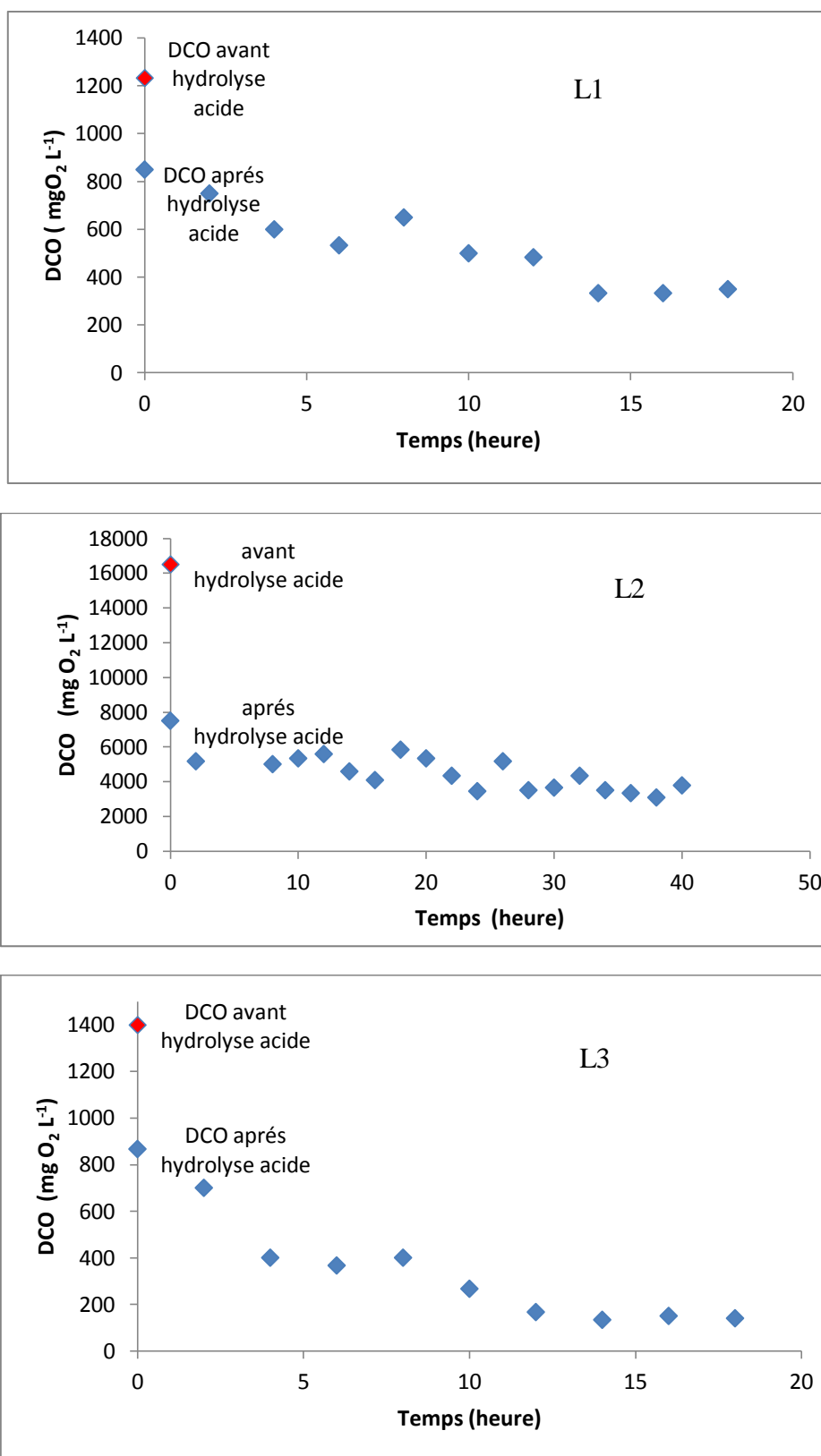


Figure 27 : Cinétique d'abattement de la DCO pendant le traitement des lixiviats L1, L2 et L3 par POA après ajustement du pH à 5.

La figure 27 (L1) ci-dessus représente la photodégradation/minéralisation du lixiviat L1, en termes de DCO, le taux d'abattement de celle-ci atteint un rendement de 58 %. En effet, après hydrolyse acide la DCO est de $850 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$. Après une durée de traitement de 14h environ on atteint un palier de $350 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$.

La figure 27 (L2), représente la cinétique de l'abattement de la DCO du lixiviat L2 pendant le procédé photocatalytique. Celle-ci passe d'une concentration de $7500 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ à un palier de $3400 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ soit un taux d'abattement de 54 %. L'atteinte du palier peut être estimée à une durée de 28 h de traitement, au-delà de cette durée le traitement n'est plus efficace.

Le L3 du forage contenait des restes de débris, résultat de la décomposition des déchets, un prétraitement secondaire était donc nécessaire. Celui-ci consistait en une simple décantation de cette charge. On débute avec une DCO de $4416 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ et on aboutit à une DCO de $1466 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ soit plus de 60% d'abattement de la DCO.

La figure 27 (L3), représente la cinétique de l'abattement de la DCO pendant le procédé photocatalytique du lixiviat L3, celle-ci passe d'une concentration de $866 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ à un palier de $150 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ soit un taux d'abattement de 82 %. L'atteinte du palier peut être estimée à une durée de 14 h de traitement. On considère que la concentration en DCO de $150 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ répond à la norme de rejets qui est de $130 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ dans la législation algérienne selon le décret exécutif N° 06-141 (J.O.R.A., 2006).

En conclusion, le traitement physico-chimique des trois lixiviats aura permis d'atteindre un taux d'abattement de la matière minéralisable et oxydable de 71, 79 et 96% pour L1, L2 et L3, respectivement. De part cette différence de rendement et de prétraitements, on peut en conclure qu'il n'existe pas un procédé type pour le traitement de tout les lixiviats voir même des lixiviats d'une même décharge. L'hétérogénéité de la composition de ceux-ci en détermine le procédé avec lequel l'effluent devrait être traité. C'est pourquoi une étape analytique doit toujours précéder un traitement quel qu'il soit pour pouvoir en déterminer le procédé qui lui convient.

2.2. Cinétique de la photodégradation des ions ammonium :

L'oxydation photocatalytique de NH_4^+ utilisant le TiO_2 a été montrée dans plusieurs études (Bonsen *et al.*, 1998 ; Al Sawah *et al.*, 2010 ; Vohra *et al.*, 2010). Ces auteurs ont étudié l'effet du pH sur l'oxydation photocatalytique des NH_4^+ et ont trouvé un taux de dégradation plus élevé à pH alcalin comparativement aux pH neutres ou acides.

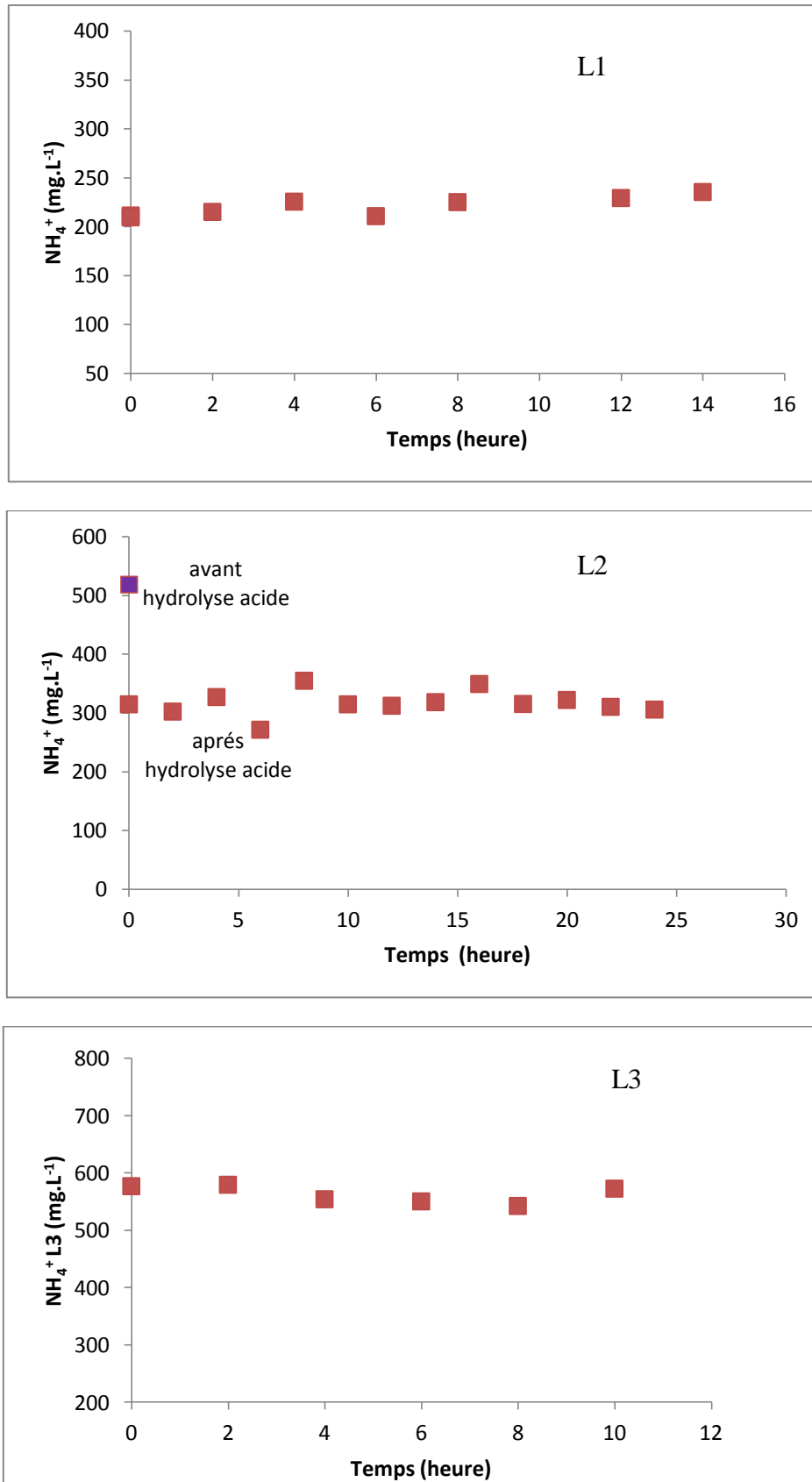


Figure 28 : Evolution des ions NH_4^+ pendant le traitement du lixiviat L1, L2 et L3 par POA à pH5.

Les résultats obtenus confirment les études antérieures relatives à savoir, que l'élimination des ions NH_4^+ ne se fait qu'en milieu basique. Le pH maintenu à 5 n'est efficace que pour l'abattement de la DCO et non pour l'élimination de l'ammonium. Toutefois, nous remarquons que pour le lixiviat L2 (figure 28- L2) l'acidification du milieu à un pH de 5 permet une diminution de la concentration en NH_4^+ de 40 % en moyenne de sa concentration initiale.

Le tableau 12 ci-dessous récapitule les caractéristiques physico-chimiques des lixiviats L1, L2 et L3 après traitement par POA.

Tableau 12: Caractéristiques physico-chimiques des lixiviats traités par POA.

Paramètre	Unité	L1/POA	L2/POA	L3/POA	Normes de rejets en milieu naturel	Normes STEP
pH	-	5	5	5	6.5-8.5	5.5-8.5
Conductivité	mS	0.5	0.7	0.6	/	/
DCO	mg O ₂ L ⁻¹	350	3400	150	130	1000
DBO ₅	mg O ₂ L ⁻¹	82	1000	84	40	500
Rapport (DBO ₅ /DCO)	-	0.21	0.3	0.57	-	-
NTK	mg L ⁻¹	9.1	9.87	ND	/	/
NH ₄ ⁺	mg.L ⁻¹	230	310	540	/	/
NO ₃ ⁻	mg L ⁻¹	11.63	22.44	42.65	/	/
NO ₂ ⁻	mg L ⁻¹	0.025	0.237	0.88	/	/
PO ₄ ⁻³	mgPO ₄ ⁻³ L ⁻¹	0.93	2.18	19.4	15	50
Fe	mg L ⁻¹	25	18.38	225	5	1
Cu	mg L ⁻¹	0.39	0.71	0.23	1	1
Pb	mg L ⁻¹	1.12	1.33	1.11	0.75	0.5
Hg	mg L ⁻¹	12.5	16.18	12.05	0.05	0.01

Le rendement final du traitement par procédé physico-chimique sur le lixiviat L1 en termes de DCO est donc de 71 %. La DCO initiale est de $1233 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ et la DCO finale (à la fin du traitement) est de $350 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$. Le traitement par P.O.A. n'étant pas suffisant pour répondre aux normes de rejets en milieu naturel. Toutefois, il répond aux normes de déversement de celui-ci dans une station d'épuration d'eau urbaine (STEP). La norme à l'entrée de cette dernière est de $1000 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ (J.O.R.A, 2009). De plus, le POA a amélioré la biodégradabilité du lixiviat. En effet, le rapport $(\text{DBO}_5/\text{DCO}) = 0.21$ valeur supérieure à 0.1 est obtenue (Millot, 1986). Le lixiviat L1 traité par POA sera donc facilement et rapidement dégradé par les boues activées de la station d'épuration.

Le lixiviat L3 traité par POA ne nécessite plus de second traitement. En effet, sa DCO finale est de $150 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ considérée valeur convenable à un rejet en milieu naturel. Sa dégradation complète se fera naturellement par des microorganismes autochtones ubiquitaires vu que sa biodégradabilité a été améliorée par POA. Le rapport $(\text{DBO}_5/\text{DCO})$ égale à 0.57 permet d'affirmer que le rejet est fortement biodégradable. (Harrlekas, 2008).

Pour le lixiviat L2 traité par POA, la DCO initiale va de 16500 à $3400 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$. Soit un rendement de 79 %. Malgré cela, la DCO reste largement élevée pour rejeter l'effluent dans le milieu naturel. Un couplage s'avère donc nécessaire pour respecter les normes de rejets, la P.O.A. par sa capacité à casser et à simplifier des molécules réfractaires et récalcitrantes, a permis de transformer le lixiviat L2 en un effluent plus biodégradable (le ratio $(\text{DBO}_5/\text{DCO}) = 0.3$). Un traitement biologique est des plus convenables et nous permet de rester dans un contexte économique peu onéreux. La présence gênante des ions (ammonium, des phosphores, du fer, du cuivre etc.) dans notre effluent prétraité par P.O.A., peut être détournée. Les microorganismes ayant des besoins nutritifs parfois très spécifiques, la pollution minérale est organique serviront de substrat et de micronutriments. La POA donne donc l'avantage de poursuivre le traitement par à un traitement biologique qui dans notre cas est le bioréacteur en mode batch process. (De Morais et Zamora, 2005 ; Olalla, 2007).

2.3. Effet de la POA sur les métaux lourds :

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme :

- tout métal ayant une densité supérieure à 5,
- tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium ($Z=11$),
- tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

En vue de réaliser un couplage, On a jugé intéressant de suivre l'évolution des métaux lourds après traitement par POA les résultats obtenus sont représentés dans la Figure 29.

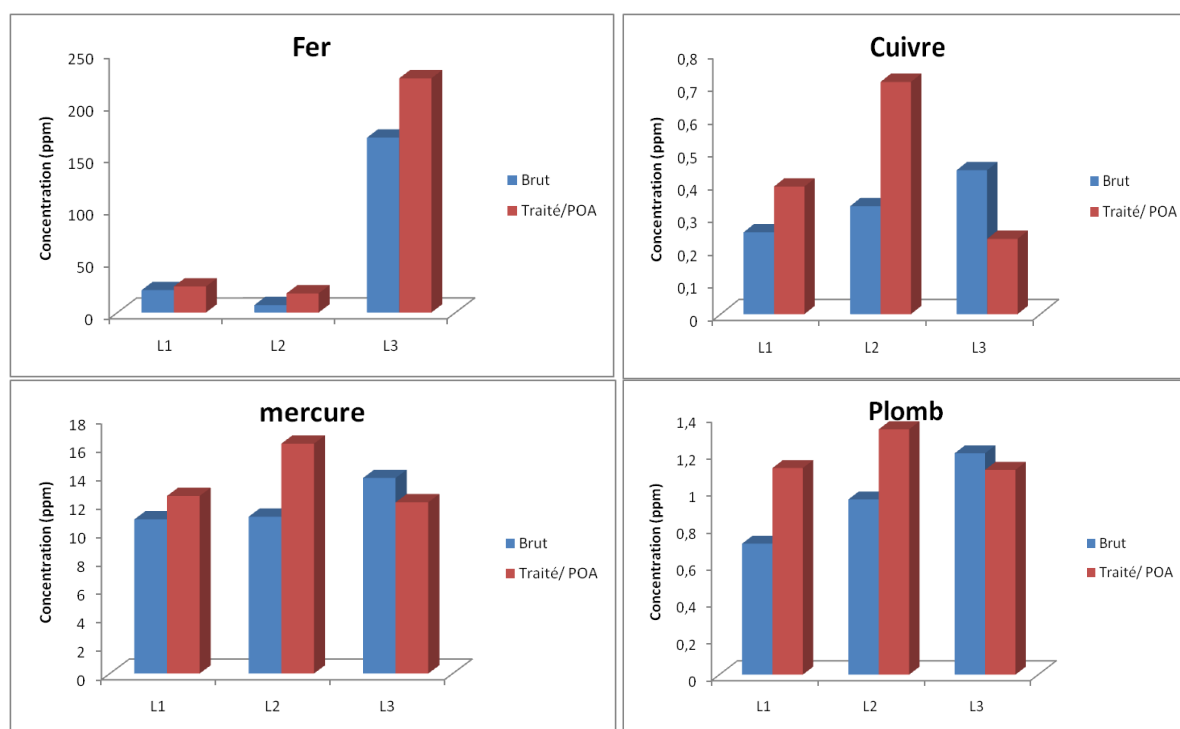


Figure 29 : Effet de la POA sur les métaux lourds ; Fe, Cu, Hg, Pb pour les trois lixiviats L1, L2 et L3.

D'après les valeurs des métaux lourds mentionnées dans le Tableau 12 et d'après la Figure 29 on remarque une prédominance en fer dans les trois lixiviats, ceci n'exclut en rien la forte concentration en Cuivre, en mercure et en plomb dans les L1, L2 et L3. L'apport de ces métaux lourds en grande partie est dû aux utilisations de piles, de boîtes de conserve mais surtout aux déchets industriels (Aina, 2006). Ces valeurs restent largement supérieures aux normes de rejets en milieu naturel. Après traitement par POA, on remarque une augmentation de la concentration des métaux lourds, en effet, la photo-oxydation permet la cassure de molécules de structure et de compositions très complexes formées par des liaisons covalentes et non covalentes renfermant ainsi différents éléments y compris les métaux lourds (Zaviska *et al.*, 2009). En effet, le lixiviat étant en phase stabilisé, à un pH proche de la neutralité favorisant ainsi la forme complexée des métaux lourds avec les substances humiques. (Di

Benedetto, 1997 ; Harter, 2007). La préparation de l'échantillon subit deux étapes, une première étape consiste en l'oxydation des éléments recherchés par digestion acide et une deuxième étape où interviendrait l'absorption atomique pour réduire les ions en atomes. Si l'on suppose une forte récalcitrance de l'échantillon brut du lixiviat, on dirait que la digestion acide n'est pas suffisante pour oxyder la totalité des métaux existants dans l'échantillon, mais après intervention d'une oxydation plus poussée tels que le traitement appliqué ici (POA), on se retrouve devant une augmentation de 30% en moyenne en fer, en cuivre, en plomb et en mercure pour le traitement des trois lixiviats L1, L2 et L3.

La POA a donc permis un relargage des métaux par excision des molécules récalcitrantes et on suppose que les concentrations en métaux lourds obtenues après POA sont les concentrations réelles en métaux dans les échantillons.



Figure 30 : Photo de la transformation du lixiviat brut (à gauche) en un lixiviat épuré (à droite) après traitement par POA.

3. Etude du couplage au traitement biologique par bioréacteur en discontinu (batch process) :

Le principe de la *biodégradation aérobie* est basé sur la dégradation via des micro-organismes (bactéries, champignons...) de composés organiques appelés, dans ce cas, le *substrat*. Ces réactions d'oxydation s'effectuent obligatoirement en milieu aqueux dans lequel se trouvent les consortiums microbiens. Les substrats sont des composés plus ou moins facilement biodégradables et certains peuvent même être qualifiés de récalcitrants. Le résultat d'une attaque microbienne d'un substrat par une souche pure ou une population mixte (comme dans notre cas) peut conduire :

- à sa transformation en biomasse et en énergie ;
- à son oxydation complète ou minéralisation ;
- à une dégradation partielle ou incomplète avec formation de composés stables par biotransformation et parfois plus complexe par polymérisation. (Pré *et al.*, 2005).

Tableau 13: Caractéristiques du lixiviat L2 prétraité par POA avant son introduction dans les bioréacteurs.

paramètres	Unité	Lixiviat L2 prétraité par POA
pH	-	5
COT	mg.L ⁻¹	4808
NTK	mg.L ⁻¹	9.9
NH ₄ ⁺	mg.L ⁻¹	310
NO ₂ ⁻	mg.L ⁻¹	0.24
NO ₃ ⁻	mg.L ⁻¹	22.44
PO ₄ ³⁻	mgPO ₄ ⁻³ L ⁻¹	2.18

Avant le traitement par Bioréacteurs et avant même la mise en contact de l'inoculum avec l'effluent (lixiviat L2 traité par POA) (Tableau 13), plusieurs paramètres ont été revus afin de réunir les conditions les plus favorables à l'activité métabolique des microorganismes. Pour cela, nous avons ajusté le pH à 7 correspondant au pH physiologique, le carbone, l'azote et le phosphore ont été dosés. Les deux derniers paramètres ont été ajustés dans l'optique de respecter le rapport C/N/P à 100/10/1. Afin de pouvoir déterminer les conditions optimales de fonctionnement de nos bioréacteurs nous nous sommes focalisés sur le suivi de trois paramètres qui sont la concentration en DCO, le COT et la croissance microbienne.

3.1. Suivi de la DCO en fonction du temps de traitement par bioréacteurs :

Notons que les concentrations en DCO mesurées sont obtenues après une simple décantation de l'échantillon. De nombreux travaux utilisent la quantité de DCO dissoute car les effluents industriels utilisés sont généralement prélevés à la sortie de décanteurs se trouvant déjà dans le système de traitement des eaux usées de l'industrie en question.

En effet, des études faites sur la biodégradation d'un effluent synthétique de laiterie montrent que dans certain cas apparaît une augmentation transitoire de la DCO soluble qui pourrait être attribuée au relargage des composés solubles contenus dans les MES (Jeong, 1995 ; De Campins, 2005) ou qu'un phénomène de désintégration des floes se produit pouvant entraîner une augmentation de la DCO (Mannan *et al.*, 2005).

La composition de l'effluent prétraité étant très variable et subit de permanentes transformations au cours du traitement. La Figure 31 ci-dessous, présente les tendances obtenues. Quelque soit les essais réalisés, nous obtenons un même profil de l'allure pour les trois courbes. Nous observons une augmentation de la DCO au début du traitement puis une diminution au bout de 45 heures pour Bio-lix et au bout de 29 heures pour Bio-sol et Bio-boue.

Un micro-organisme en croissance produit de l'énergie par l'intermédiaire des réactions liées à la dégradation d'un substrat et conduisant aussi à la synthèse des molécules et macromolécules cellulaires. Le métabolisme regroupe le *catabolisme* (destruction du substrat pour la production d'énergie) correspondant à l'hydrolyse enzymatique des macromolécules ce phénomène est responsable de l'augmentation de la DCO dans un premier temps et l'*anabolisme* (assimilation du substrat dans la cellule) se traduisant par une diminution de la DCO (Boutria, 1997 ; Liwarska *et al.*, 2001 ; Pré *et al.*, 2005 ; Djellal *et al.*, 2009).

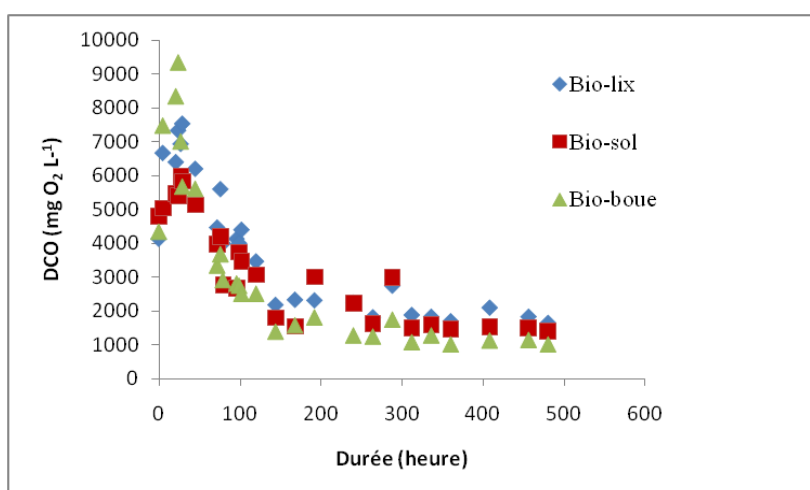


Figure 31 : Evolution de la DCO au cours du traitement par bioréacteur du lixiviat L2 prétraité par POA.

Les cinétiques d'abattement de la DCO au niveau des trois bioréacteurs (Bio-lix, Bio-sol et Bio-boue) nous permettent de constater une différence dans le comportement des microorganismes vis-à-vis du substrat (le lixiviat L2 prétraité par POA). En effet, dans le bioréacteur Bio-lix dont l'inoculum est le lixiviat L2 brut, on obtient un rendement d'abattement de la DCO de 60%. Dans le bioréacteur Bio-sol dont l'inoculum est l'extrait de sol de la décharge, le rendement est de 70 %. Et enfin, le bioréacteur Bio-boue dont l'inoculum est la boue activée, donne un rendement d'abattement de la DCO de l'ordre de 77 % environ. (Figure 32).

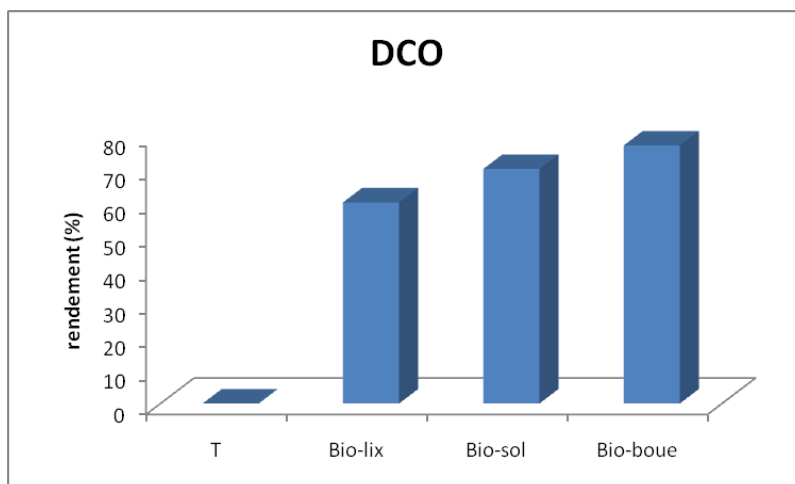


Figure 32 : Rendements d'abattement de la DCO pour les trois bioréacteurs Bio-lix, Bio-sol et Bio-boue.

La DCO des trois bioréacteurs a été mesurée juste après la mise en contact de l'inoculum avec l'effluent. Les valeurs sont comme suit : 4133, 4800 et 4333 $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$ pour Bio-lix, Bio-sol et Bio-boue, respectivement.

La figure(33-a) représente l'évolution de la DCO au niveau du bioréacteur Bio-lix, dans un premier temps, la DCO a tendance à augmenter atteignant une valeur maximale après hydrolyse des macromolécules de 7533 $\text{mgO}_2 \text{L}^{-1}$ après 29h de traitement, pour ensuite diminuer progressivement au cours du traitement jusqu'à atteindre un palier d'une valeur de 1650 $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$ pour laquelle le traitement n'est plus efficace.

Pour le bioréacteur Bio-sol représenté dans la figure (33-b), la valeur maximale de la DCO après hydrolyse des macromolécules atteinte au bout de 27h de traitement est de 5966 $\text{mgO}_2 \text{L}^{-1}$, pour diminuer par la suite et atteindre un palier d'une valeur de 1400 $\text{mgO}_2 \text{L}^{-1}$.

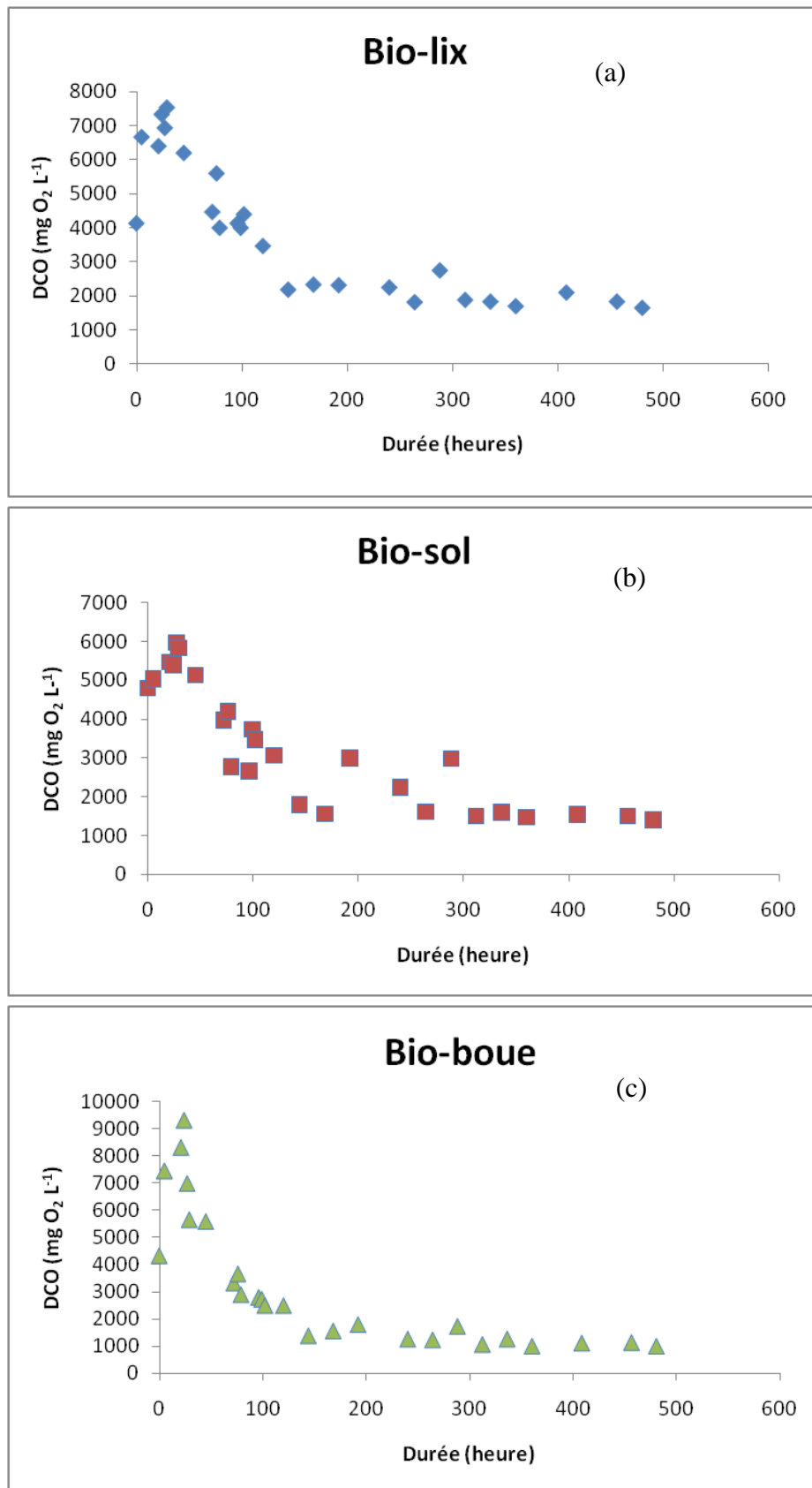


Figure 33 : Cinétiques d'abattement de la DCO dans le bioréacteur Bio-lix (a), Bio-sol (b) et Bio-boue (c).

Quant au bioréacteur Bio-boue représenté dans la figure (33-c), la DCO maximale après hydrolyse des macromolécules a atteint une valeur de $9333 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$ après 27h de traitement, beaucoup plus importante par rapport aux pics atteints par les bioréacteurs Bio-lix et Bio-sol. Ceci traduit une meilleure disponibilité de molécules simples qui seront assimilées en aval par les microorganismes. En effet, le meilleur taux d'abattement de la DCO est observé au niveau de ce bioréacteur Bio-boue par rapport au Bio-lix et Bio-sol. La DCO finale est de $1000 \text{ mg O}_2\text{L}^{-1}$.

On peut en conclure que plus l'hydrolyse enzymatique des macromolécules est considérable, plus les molécules simples et assimilables sont disponibles, plus le taux d'abattement de la DCO est important.

En s'appuyant sur l'observation que l'hydrolyse est beaucoup plus rapide et importante par les boues que par les microorganismes du sol ou du lixiviat, on a extrait les vitesses d'hydrolyse à partir des courbes représentées dans la Figure 34. Pour cela, on s'intéresse aux points représentant l'augmentation de la DCO qui correspondent à la phase catabolique (hydrolytique) voir Figure 34. On obtient des équations d'ordre 1 pour lesquelles les pentes représentent les vitesses de l'hydrolyse (V_h) représentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 14 : Résumé des vitesses de catabolisme dans les trois bioréacteurs.

	Bio-lix	Bio-sol	Bio-boue
$V_h \text{ (mgO}_2\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	115	39	202

Le tableau 14 confirme l'observation faite au départ. En effet, les boues s'avèrent plus rapides et donnent un résultat plus satisfaisant, suivies de près par les microorganismes du Bio-lix, car c'est une biomasse mise en contact dans son milieu naturel (le lixiviat L2) donc la plus adaptée au substrat. Tandis que la vitesse d'hydrolyse des microorganismes du sol de la décharge est moins rapide par rapport aux deux autres. Avant de pouvoir juger l'efficacité d'un des trois types de traitements par bioréacteurs, il faut représenter les vitesses de conversion du substrat (S) en produit (P) que l'on peut extraire grâce au suivi du COT.

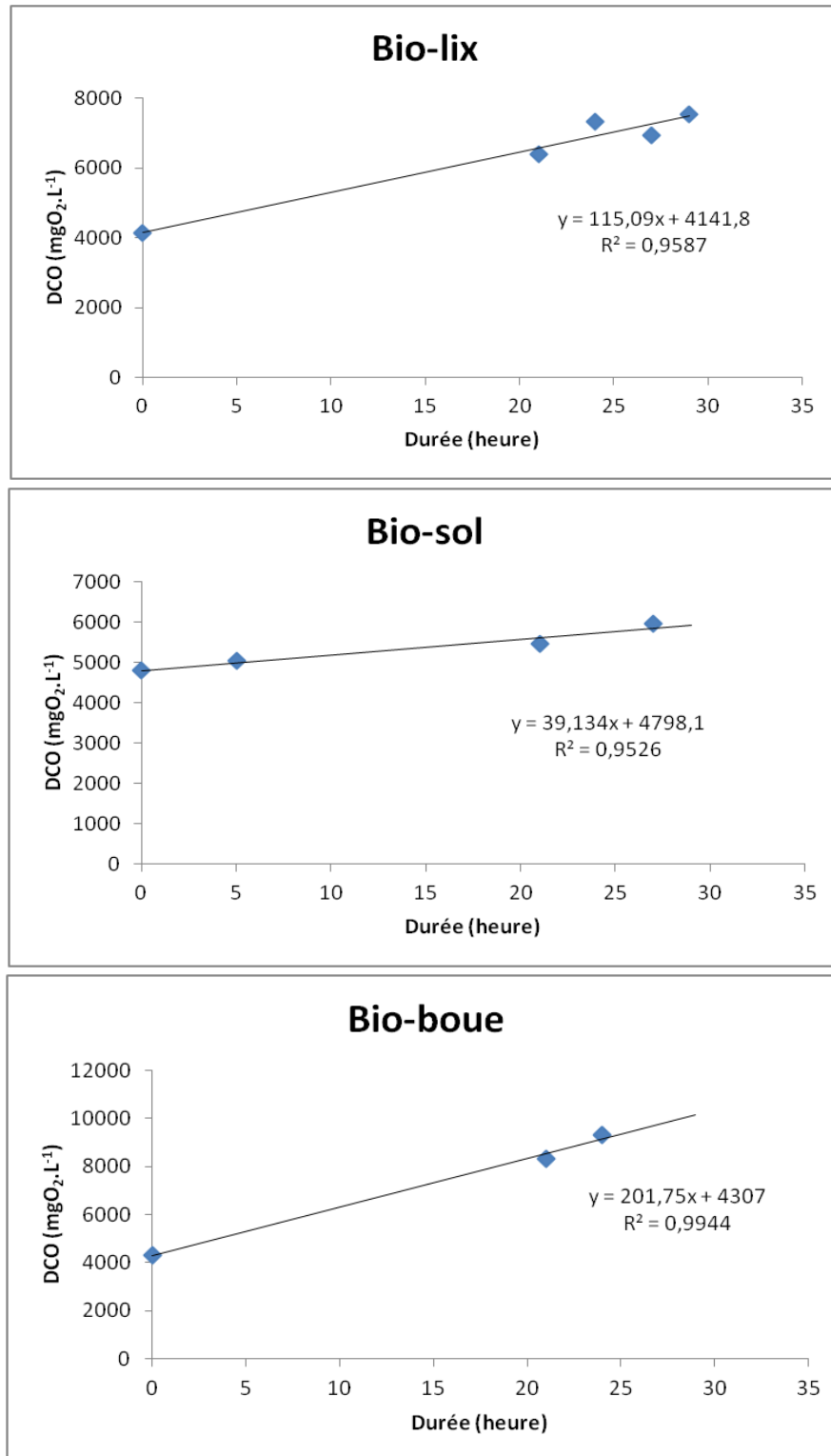


Figure 34 : Vitesses d'hydrolyse dans les trois bioréacteurs Bio-lix, Bio-sol et Bio-boue.

3.2. Suivi du COT en fonction du temps de traitement par bioréacteurs :

Dans notre étude le carbone est l'élément type représentant le substrat, le suivi de la consommation de celui-ci est représenté par la minéralisation du COT. Les courbes de la Figure 35 représentent la minéralisation du carbone organique total dans le bioréacteur Bio-lix, Bio-sol et Bio-boue. Notons qu'après traitement par POA, l'effluent avait une concentration initiale en COT de 4.8 g.L^{-1} .

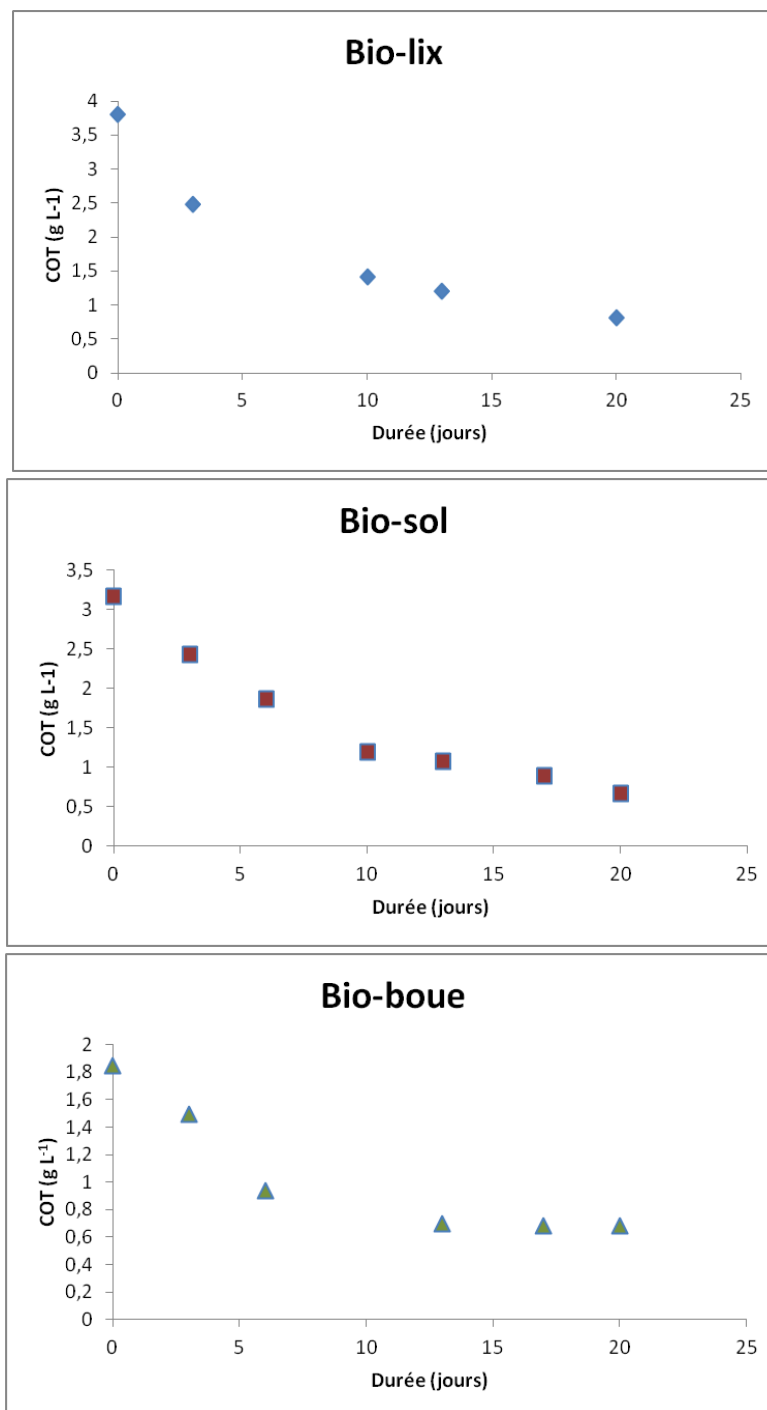


Figure 35 : Evolution du COT au cours du traitement par les trois bioréacteurs Bio-lix, Bio-sol et Bio-boue.

Les microorganismes qui utilisent le carbone organique comme source de carbone sont des microorganismes *hétérotrophes*. Dans nos conditions opératoires où l'on a capté à chaque fois le CO₂ émis, on a défavorisé le métabolisme des *autotrophes* qui eux utilisent le CO₂ comme source de carbone.

Pour le Bio-lix, le taux de minéralisation est de 83%, en effet, l'effluent à la sortie à une concentration en COT de 0.8 g.L⁻¹.

Le Bio-sol et le Bio-boue ont un taux de minéralisation de 86%, l'effluent à la sortie à une concentration en COT de 0.67 g.L⁻¹. Ces deux derniers affichent un même résultat mais la différence réside dans la vitesse de minéralisation.

Le bilan matière dans le calcul des bioréacteurs est comme suit :

$$\text{flux d'alimentation} + \text{flux de création} = \text{flux de sortie} + \text{flux d'accumulation} + \text{flux disparition}$$

Sachant qu'en mode discontinu, le flux de sortie et le flux d'alimentation sont nul, et que le flux de création ne coexiste pas avec le flux de disparition dans une espèce donnée (Scriban, 1999).

On pourrait donc écrire :

$$\text{flux d'accumulation} + \text{flux de disparition} = 0$$

Qui s'écrit aussi de la sorte :

$$v. dS / dt = - R_s. V$$

Si l'on considère que la vitesse de minéralisation est la vitesse volumique de consommation (disparition) du substrat (R_s) on écrit :

$$R_s = - dS / dt \quad (1)$$

$$dS = - R_s * dt \quad (2)$$

Pour linéariser les graphiques on représentera le Log (S) = f (t), les pentes obtenues représentent les vitesses volumiques de l'assimilation du substrat, on écrit :

$$R_s = (\log S - \log S_0) / t \quad (3) \text{ (avec } t_0 = 0)$$

De l'équation (3) on peut calculer les pentes qui représentent les vitesses volumiques de conversion du substrat S en produit P. ces vitesses sont résumées dans le tableau 15 ci dessous :

Tableau 15: Résumé des vitesses de conversion du substrat dans les trois bioréacteurs.

	Bio-lix	Bio-sol	Bio-boue
R _s (g.L ⁻¹ .j ⁻¹)	-0.033	-0.033	-0.021

La vitesse de consommation du substrat pour la biomasse des Bio-sol et Bio-lix sont similaires et inférieures à celle du bioréacteur Bio-boue. Ces résultats pourraient être soutenus si l'on assimile la demande chimique en oxygène (DCO) à un substrat dont la concentration est exprimée en ($\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$). On peut extraire à partir de la phase anabolique et par les mêmes calculs faits auparavant (équations 2 et 3) on obtient la vitesse de l'assimilation du substrat par calcul de la pente :

$$Rs' = (\log DCO - \log DCO_0)/(t - t_0) \quad (4) \quad (\text{avec } t_0 \neq 0)$$

Le temps de départ de la phase anabolique d'assimilation du substrat pour les trois bioréacteurs est différent. Pour le Bio-lix on compte à partir de 45h à une DCO de $6200 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$. Pour le Bio-sol à partir de 29h de traitement elle est estimée à $5833 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ et enfin, le Bio-boue à partir de 27h de traitement à une concentration de $7000 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$. Après calcul, les vitesses de consommation du substrat sont résumées dans le tableau 16 suivant :

Tableau 16 : Résumé des vitesses d'assimilation du substrat dans les trois bioréacteurs en termes de DCO.

	Bio-lix	Bio-sol	Bio-boue
$Rs' (\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	-0.0013	-0.0013	-0.0018

D'après les deux tableaux 15 et 16, les vitesses de conversion et d'assimilation du substrat sont les mêmes pour les bioréacteurs Bio-lix et Bio-sol. On pourrait dire que pour leur métabolisme microbien, les biomasses issues du lixiviat et du sol d'une même décharge assimilent d'une manière non spécifique n'importe quelle source d'énergie, celles-ci ayant vécu dans des conditions extrêmes *in situ* et perpétuent leur comportement *in vitro*.

La vitesse de conversion du substrat (carbone) du bioréacteur Bio-boue reste supérieure à celles des deux autres bioréacteurs. Quant à la vitesse d'assimilation du substrat du Bio-boue représentée par la DCO, elle est inférieure à celles des deux autres bioréacteurs. Ce phénomène pourrait être expliqué par l'utilisation massive du carbone comme source principale d'énergie, par les microorganismes des boues activées, et donc elle démontre une rapidité dans la consommation du carbone que dans la consommation d'une autre source d'énergie. En effet, la DCO est représentative d'une composition hétérogène en matières organiques et minérales, ces dernières sont de potentiels substrats pour les microorganismes. Ce qu'on pourrait déduire, c'est que les boues activées ont une consommation beaucoup plus spécifique en carbone qu'en une consommation d'autres composés plus complexes.

La phase catabolique pour le Bio-boue était plus conséquente par rapport aux autres bioréacteurs, synonyme d'une meilleure simplification des grosses molécules par l'hydrolyse enzymatique, ceci pourrait expliquer une plus grande consommation en carbone par les boues activées.

3.3. Cinétique de la croissance de la biomasse microbienne au cours du traitement :

L'évaluation de la concentration en biomasse est un paramètre important dans tout les bioprocédés. Elle détermine l'activité catalytique de la cellule microbienne dans un temps de traitement donné.

La notion de croissance bactérienne recouvre deux aspects : la croissance de la cellule microbienne (taille, masse et volume), et le phénomène de multiplication cellulaire (population). Pour simplifier, on assimile souvent la croissance à la multiplication cellulaire. Le plus simple est de considérer la croissance comme un ensemble de réactions (du métabolisme) conduisant à la synthèse de biomasse bactérienne. La croissance est alors définie par l'augmentation de la biomasse.

La croissance est donc une augmentation de la concentration de la biomasse (X). La croissance des microorganismes est suivie par une augmentation proportionnelle du nombre de cellules et de la biomasse dans le système étudié. Dans des conditions défavorables, la prolifération peut être arrêté, mais pas la croissance, où dans ce cas les cellules sont hypertrophiées (augmentation de la taille et du volume). Sous certaines conditions, ces dernières cesseront de croître et se diviseront en des cellules plus petites. (Wang, 2010).

Les paramètres de la croissance sont calculés selon la méthode utilisée par Liwarska-Bizukoja *et al* (2001). L'expression mathématique de la croissance est :

$$\ln (X/X_0) = \mu t \quad (6)$$

$$X/X_0 = e^{\mu t}$$

$$X = X_0 \cdot e^{\mu t} \quad (7)$$

$$X = X_0 e^{\mu t} \quad (8)$$

Où l'on considère : μ' le taux de croissance = $\mu \cdot \ln 2$

Avec : $\mu' = \mu'_{\max}$ à la phase exponentielle de croissance.

Les résultats de la cinétique de croissance sont représentés sur la figure 36, où l'on peut noter le comportement des microorganismes dans chacun des bioréacteurs.

D'après la figure 36, on peut remarquer que, hormis le bioréacteur Bio-lix qui présente une courte phase de latence qui a duré un peu moins de 24h, une quasi absence d'une phase de

latence, due au fait que les procédés ont été enrichis avec une préculture avant traitement ce qui a permis aux microorganismes de s'adapter très rapidement au substrat et un passage direct à la phase exponentielle de croissance.

Le comportement de la cinétique microbienne pour les trois bioréacteurs est différent.

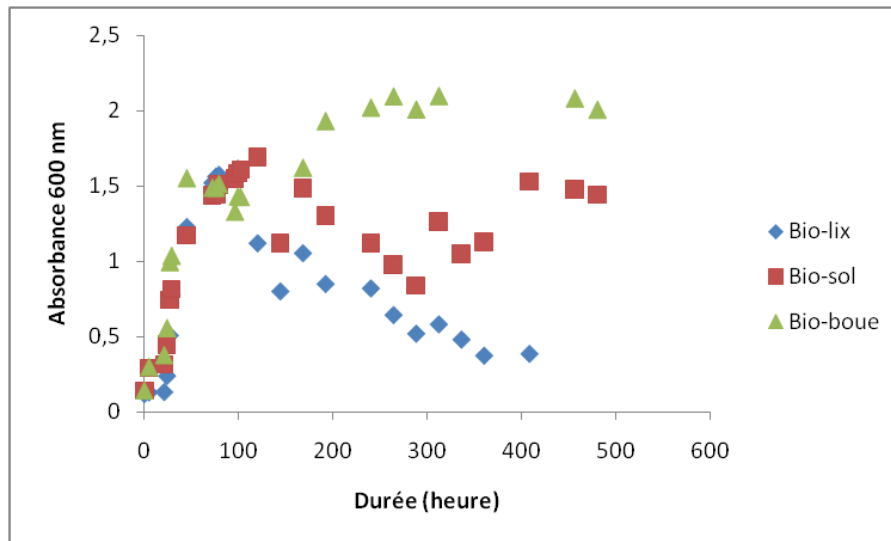


Figure 36: Evolution de la croissance microbienne dans les 3 bioréacteurs.

La figure (37-Bio-lix), représente la cinétique de croissance des microorganismes dans le bioréacteur Bio-lix, comme on l'a cité au dessus, la phase de latence est pratiquement inexistante, dès les premières heures de traitement on note une phase exponentielle très rapide atteignant un pic au bout de 79h de traitement. La phase stationnaire caractérisant l'arrêt de la croissance est très courte. Elle dure moins de 48h de traitement suivie de près par une phase de déclin pouvant être induite par plusieurs causes :

- Un stress dû à l'épuisement des nutriments essentiels à la croissance de la biomasse
- Accumulation de métabolites secondaires toxiques aux types de microorganismes présents dans le milieu.

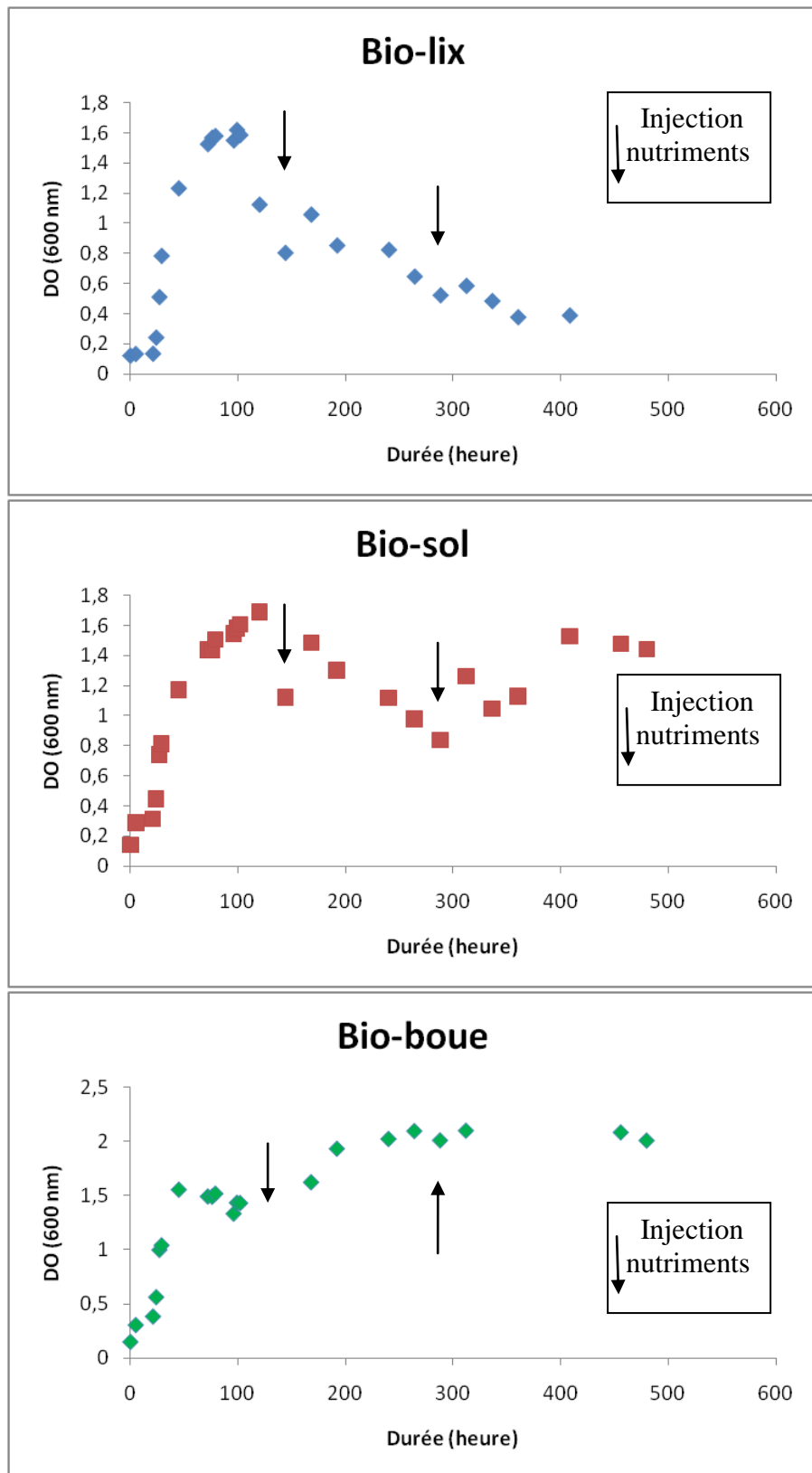


Figure 37: Cinétique de croissance microbienne dans les trois bioréacteurs Bio-lix, Bio-sol, et Bio-boue.

Les nutriments ont été injectés dans les trois bioréacteurs aux mêmes intervalles de temps à 144h et 288h de traitements. L'hypothèse que le déclin de la croissance des microorganismes du bioréacteur Bio-lix soit dû à l'épuisement des nutriments essentiels est écartée, vu qu'après ajout de ces derniers, la croissance des microorganismes ne reprend plus.

La Figure (37-Bio-sol) représente la cinétique de croissance microbienne des microorganismes du bioréacteur Bio-sol. L'allure de la courbe dans ce cas est fort intéressante car dans un premier temps l'évolution de la biomasse est similaire à celle du bioréacteur Bio-lix, cependant en plein phase de déclin, on assiste à une reprise de la croissance ceci pourrait être dû à plusieurs phénomènes :

- L'injection des nutriments qui aurait retonifié les microorganismes à reprendre la croissance,
- Un redémarrage de la croissance dû aux quelques bactéries encore vivantes qui se servent des bactéries lysées comme substrat. Ceci est un cas particulier pouvant survenir dans la phase de déclin et qu'on appellerait par *phase cryptique*. (Battisti, 2010).
- Le déclin correspondrait à l'épuisement du substrat simplifié par le catabolisme et le redémarrage de la croissance pourrait être dû à une reprise de l'hydrolyse. En effet entre 200 et 300h de traitement on observe une augmentation de la DCO (Figure 33-b) d'une part. D'autre part, dès 300h de traitement on constate une reprise de la croissance ce phénomène s'appellerait : *Diauxie*. (Pelmont, 1993). On remarque dans ce cas que la vitesse d'hydrolyse au début du traitement pour les microorganismes du sol dans le bioréacteur Bio-sol était très faible de l'ordre de $[39 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}]$, il est tout à fait possible que les microorganismes aient repris le catabolisme ultérieurement, en effet, la figure 33-b, démontre une augmentation de la DCO synonyme d'une reprise de l'activité hydrolytique par les microorganismes.

La figure (37-Bio-boue) représente la cinétique de croissance des microorganismes du bioréacteur Bio-boue. L'allure de la courbe indique une phase exponentielle rapide et courte suivie par une phase stationnaire qui a duré presque tout au long du traitement (20 jours). Le rendement d'abattement de la pollution en termes de DCO a été atteint et reste stable à $1000 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$. On n'assiste toujours pas à la phase de déclin, la viabilité de la population des boues activées est restée intacte.

Il serait intéressant de comparer les vitesses spécifiques de croissance des trois types de population microbienne. En traçant la phase exponentielle d'une courbe de croissance à l'échelle logarithmique, nous pouvons avoir une courbe de tendance d'équation $X=X_0 e^{\mu t}$

Selon Liwarska-Bizukojc *et al* (2001), μ' est considéré dans ce cas comme μ_{max} dans la phase exponentielle de croissance. A partir des phases exponentielles représentées sur la Figure 38, nous pouvons tirer les μ_{max} correspondant à chaque phase de croissance significative et ce pour les biomasses des trois bioréacteurs (Bio-lix, Bio-sol et Bio-boue).

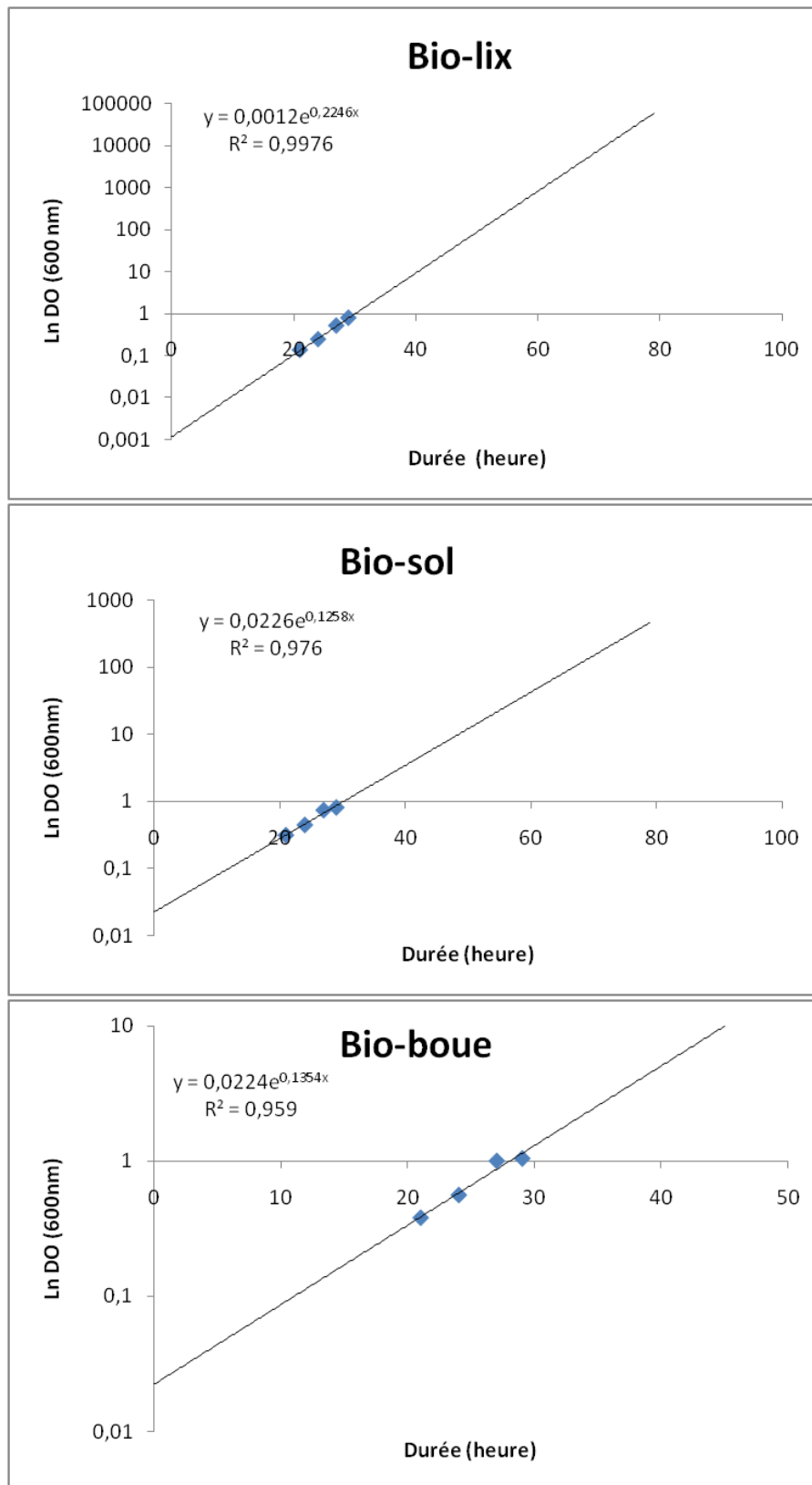


Figure 38: Phase exponentielle de la croissance des microorganismes pour les trois bioréacteurs.

Tableau 17: Résumé des μ_{\max} des trois bioréacteurs Bio-lix, Bio-sol et Bio-boue.

	Bio-lix	Bio-sol	Bio-boue
$\mu_{\max} (h^{-1})$	0.2246	0.1258	0.1354

Les résultats obtenus par la Figure 38 sont résumés dans le tableau 17. La vitesse spécifique de croissance des microorganismes dans le bioréacteur Bio-lix est plus grande que celle du Bio-boue suivie de la vitesse du Bio-sol. Ceci s'explique par une meilleure adaptation des microorganismes avec le milieu. En effet ces microorganismes sont l'inoculum issu du lixiviat L2 brut non traité. Ces derniers sont donc dans leur milieu naturel. Leur vitesse de croissance y est très rapide par rapport aux autres inocula. Mais ceci n'est pas pour autant suffisant pour mener à terme le traitement biologique. En effet, la phase de déclin s'est tout de suite manifestée pour le Bio-lix et le rendement d'abattement de la pollution est plus faible par rapport aux deux autres bioréacteurs.

Ce que l'on peut en conclure c'est que le bioréacteur à boues activées reste le meilleur en termes de rendement d'abattement de la matière organique, de la viabilité des microorganismes et de la vitesse d'assimilation du substrat.

En parlant d'une consommation de substrat, on parle aussi de formation de produit. Dans notre système batch process aéré, on assimile l'émission de CO_2 par les microorganismes à la formation du produit.

3.4. Evaluation de la dégradation de la matière organique par mesure du dioxyde de carbone cumulé :

En aérobiose, l'oxydation des substrats carbonés est complète. Elle se poursuit souvent jusqu'au CO_2 , c'est-à-dire jusqu'à la forme où le carbone est porté à son degré maximum d'oxydation.

Généralement le terme lié à la biodégradation sont définis à l'échelle moléculaire et non à l'échelle du matériau et concernent dans la plupart des cas des substrats organiques. Le terme de *biodégradation* généralement retenu dans la littérature scientifique correspond à une action de dégradation d'un composé organique par des agents biologiques (généralement microbiens) avec comme seul rejets, des produits simples tels que H_2O , CO_2 , CH_4 , H_2 , Cl^- ...etc. Mais encore des produits organiques simples (métabolites) tels que des acides organiques etc. Si la biodégradation du substrat organique est totale, c'est-à-dire formation uniquement de produits inorganiques tels que H_2O , CO_2 , on parle de minéralisation (Pelmont, 1993)

La mesure du CO_2 est une méthode indirecte d'évaluation de la dégradation de la matière organique. Ce paramètre ne quantifie pas directement l'utilisation de la matière organique mais ses conséquences. Il s'agit de la consommation en oxygène et de la production de dioxyde de carbone. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés au deuxième paramètre qui est en l'occurrence le CO_2 .

Le CO₂ est produit lors de la dégradation et de l'utilisation des composés organiques par la biomasse pour ses besoins énergétiques et sa multiplication. Son dosage s'effectue généralement par piégeage dans des solutions de soude ou de potasse, puis titration de ces solutions par un acide (Sturm, 1973). Le pourcentage de biodégradation est déterminé par comparaison avec la quantité de CO₂ produit lors de la minéralisation totale de l'échantillon (Boni & Musmeci, 1998).

La biodégradation de la matière organique se définissant comme l'utilisation de composés organiques par des microorganismes, (Labanowski, 2004). Le phénomène peut se ramener à l'équation de dégradation suivante :

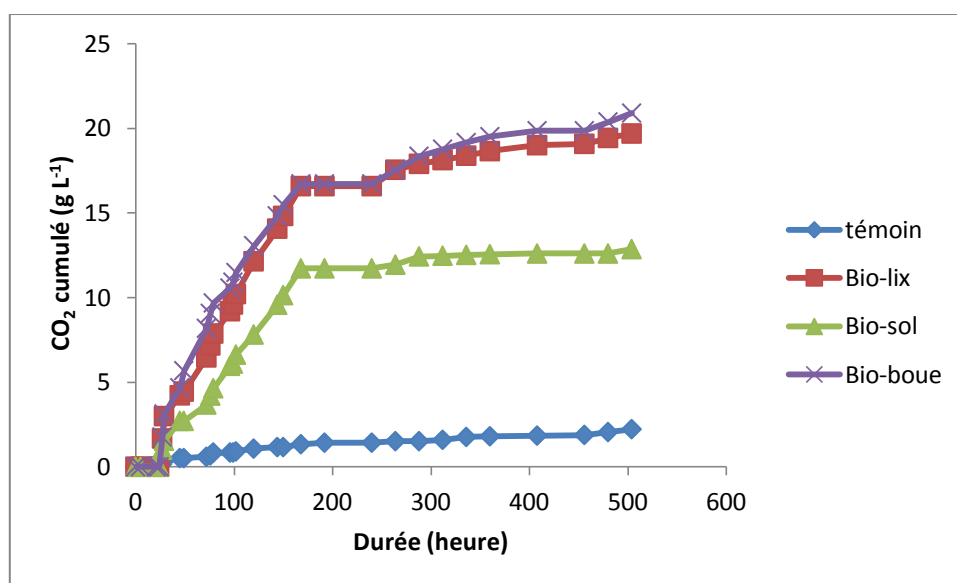
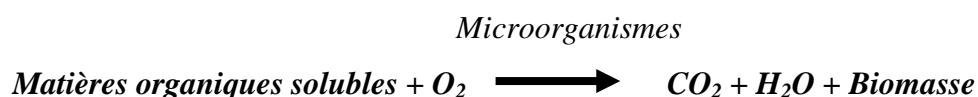


Figure 39: Evolution du CO₂ cumulé lors de la biodégradation de la matière organique dans les trois bioréacteurs.

La Figure 39 représente le CO₂ cumulé émis lors de la biodégradation de la matière organique dans les trois bioréacteurs, on remarque que les courbes d'émission du CO₂ pour le bioréacteur Bio-lix et Bio-boue sont intimement liées suivies par la courbe du bioréacteur Bio-sol. Si l'on considère que la vitesse volumique de formation du produit est (Rp). Le bilan matière dans le calcul des bioréacteurs est comme suit :

$$\text{flux d'alimentation} + \text{flux de création} = \text{flux de sortie} + \text{flux d'accumulation} + \text{flux disparition}$$

Sachant qu'en mode discontinu, le flux de sortie et le flux d'alimentation sont nuls, et que le flux de création ne coexiste pas avec le flux de disparition dans une espèce donnée (Scriban, 1999).

Pour la formation du produit on pourrait donc écrire :

Flux de création = flux d'accumulation

Qui s'écrit aussi de la sorte :

$$V \cdot dP / dt = R_p \cdot V$$

La vitesse de production du CO₂ est :

$$R_p = dP / dt \quad (9)$$

$$dP = R_p * dt \quad (10)$$

Après intégration de l'équation (10) : $P - P_0 = R_p * t$ (11) (avec $t_0 = 0$)

De l'équation (11) on déduit que : $P = R_p * t$ (12) (avec $P_0 = 0$)

L'équation (12) est une équation d'ordre 1 et extraite des courbes de la Figure 39 pour les trois bioréacteurs, les vitesses volumiques de production du produit sont donc les pentes des courbes et sont résumées dans le tableau 18.

Tableau 18: Résumé des vitesses volumiques de formation du produit pour les trois bioréacteurs

	témoin	Bio-lix	Bio-sol	Bio-boue
R_p (g.L ⁻¹ .h ⁻¹)	0.0085	0.097	0.063	0.106

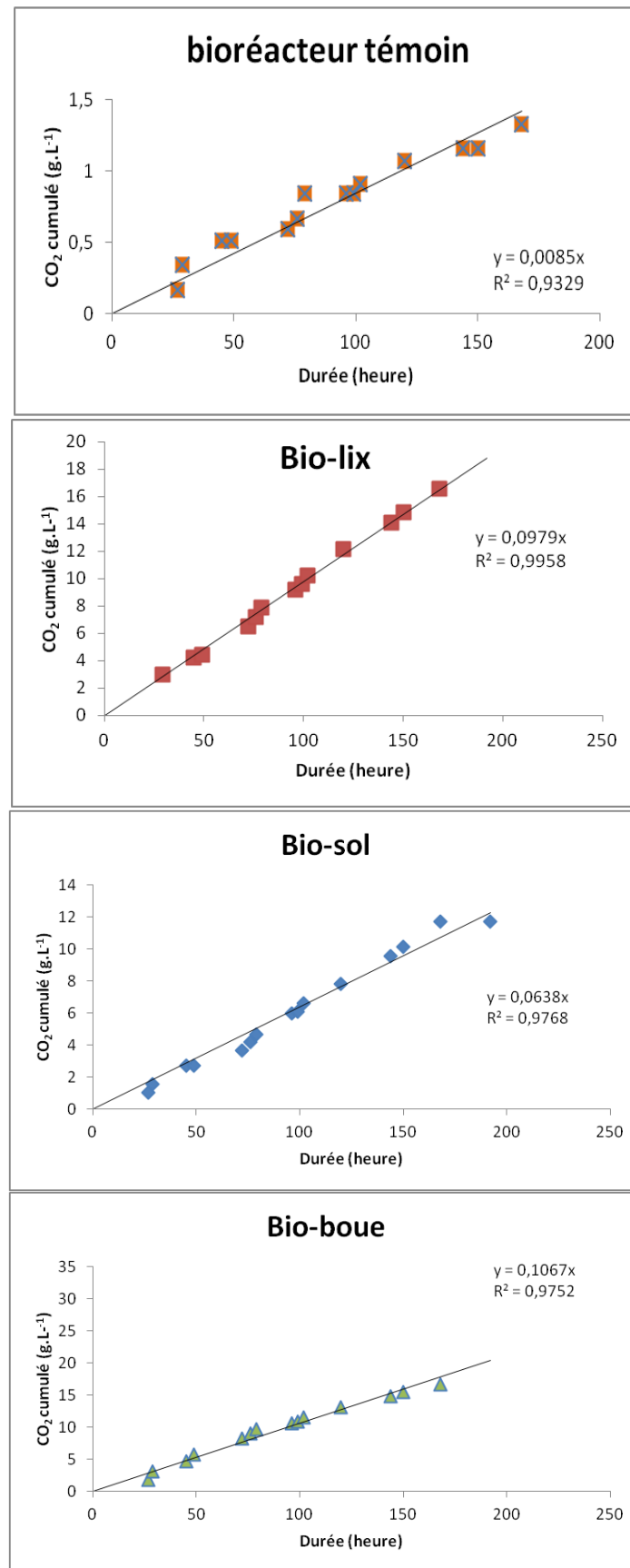


Figure 40: Représentation graphique de la phase de production du produit (CO₂) pour le bioréacteur témoin et le bioréacteur Bio-lix, Bio-sol et Bio-boue.

Les résultats obtenus graphiquement sont résumés dans le tableau 18, les valeurs obtenues confirment les constatations observées dans la Figure 39. La vitesse volumique de production du produit reste supérieure dans le bioréacteur Bio-boue par rapport aux deux autres bioréacteurs Bio-lix et Bio-sol. En effet, rappelons-le, la vitesse de conversion du substrat en produit dans le bioréacteur Bio-boue était supérieure à celle de Bio-lix et Bio-sol. Le substrat n'est autre que le carbone dans notre cas, celui-ci se retrouve transformé en CO₂. Donc plus les microorganismes assimilent une grande quantité en carbone organique, plus elles produisent du dioxyde de carbone, par phénomène de minéralisation.

Pour le bioréacteur témoin le résultat obtenu était le résultat attendu. En effet, le substrat est à la base stérile grâce au traitement par POA. La faible émission du CO₂ est engendrée par des contaminations du milieu qui reste négligée. En effet, pour se rapprocher des conditions réelles d'une installation d'épuration du lixiviat à l'échelle industrielle, on n'a pas eu recours à la stérilisation du procédé, d'où la présence de contaminants.

On pourrait résumer en un seul tableau toute les vitesses obtenues dans notre étude, à savoir la vitesse de catabolisme, la vitesse volumique de conversion du substrat en produit, la vitesse spécifique de croissance maximale et enfin la vitesse de production du produit. Ceci dans l'optique d'établir un compte rendu sur l'efficacité des trois bioréacteurs et d'en établir une comparaison pour faire un choix du bioréacteur type pour le traitement du lixiviat de la décharge d'Oued Smar.

Tableau 19: Récapitulatif des vitesses obtenues pour les trois bioréacteurs.

	Bio-lix	Bio-sol	Bio-boue
Vh (mgO ₂ L ⁻¹ .h ⁻¹)	115.09	39.13	201.75
Rs' (mgO ₂ L ⁻¹ .h ⁻¹)	-0.0013	-0.0013	-0.0018
Rs (g.L ⁻¹ .j ⁻¹)	-0.033	-0.033	-0.021
μ _{max} (h ⁻¹)	0.2246	0.1258	0.1354
Rp (g.L ⁻¹ .h ⁻¹)	0.1056	0.07	0.110

D'après le tableau 19, on déduit que l'inoculum qui conviendrait au traitement biologique par bioréacteur batch process aéré et agité serait les boues activées. Leur vitesse de minéralisation du carbone organique et le taux d'abattement de la pollution exprimée en DCO restent les critères de choix pour opter pour ce traitement même si leur vitesse d'adaptation au milieu est relativement lente.

4. Evolution des paramètres chimiques au cours du traitement :

Afin de mieux comprendre les phénomènes qui accompagnent la biodégradation et la minéralisation de la matière organique et le comportement des microorganismes, nous avons choisi de suivre l'évolution de certains paramètres : pH, NH_4^+ , NO_3^- , et enfin le NO_2^- .

4.1. Evolution du pH au cours du traitement par bioréacteur :

Le suivi du pH dans les trois bioréacteurs au cours du traitement a été effectué dans le but de contrôler le milieu afin qu'il ne représente pas un stress pour les microorganismes présents.

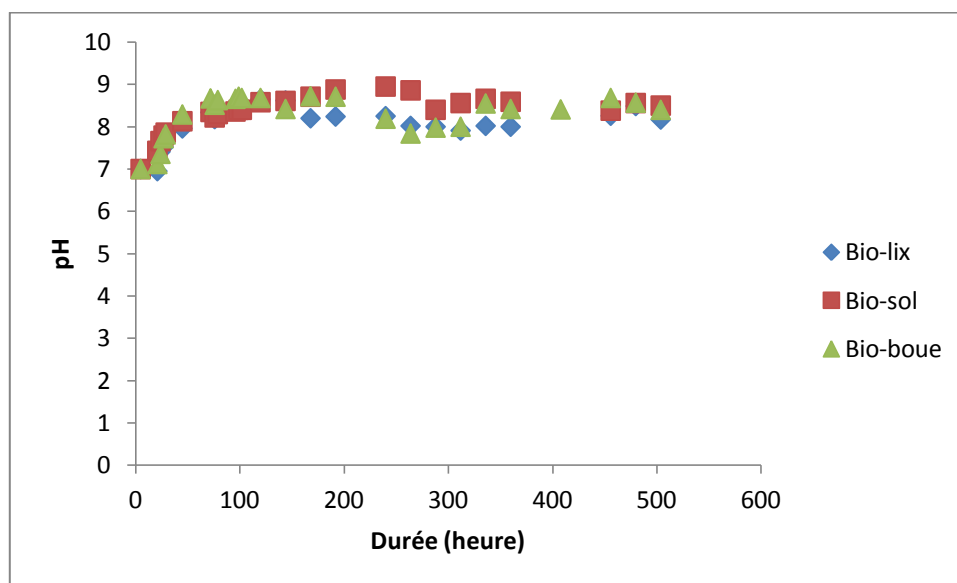


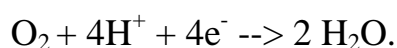
Figure 41: Evolution du pH dans les 3 bioréacteurs au cours du traitement.

La figure 41 représente la marge du pH au cours du traitement pour les trois bioréacteurs.

Le pH optimum se situe entre [7.5- 8.7]. Ce pH légèrement basique proche de la neutralité est le pH idéal pour le développement des bactéries (Gerardi, 2002 ; RECORD, 2002).

Au début du traitement, le pH a été ajusté à un pH physiologique de 7, au cours du traitement le pH a augmenté pour les trois bioréacteurs ceci pourrait être expliqué par Le phénomène de la respiration aérobie, où l'accepteur universel (l'oxygène) réduit les électrons en se complexant avec des protons pour former des molécules d'eau. (Rittman, 2006)

Cette complexation induit une réduction des protons dans le milieu et donc un pH optimal compris dans une zone basique proche de la neutralité. Le phénomène se déroule ainsi :



4.2. Evolution des ions NH_4^+ , NO_3^- et NO_2^- au cours du traitement par bioréacteur :

Le traitement par POA n'a pas permis une élimination de l'azote ammoniacal, le traitement physicochimique n'a eu aucun effet sur la concentration en ions NH_4^+ . C'est au niveau de l'épuration biologique que va vraiment se jouer l'avenir de la pollution azotée

L'azote existe dans la nature sous différentes formes qui revêtent chacune un caractère bien spécifique.

- L'azote organique, constituant des cellules vivantes.
- L'azote ammoniacal, résultant de la minéralisation du précédent.
- L'azote nitreux, les nitrites, forme chimique instable.
- L'azote nitrique, les nitrates, forme stable oxydée.
- L'azote gazeux, largement présent dans l'air.

Nous allons rencontrer ces différentes formes de l'azote dans les lixiviats et au cours de leur traitement par les bioréacteurs faisant l'objet de notre étude.

Le traitement par bioréaction est soumis à une aération, donc un apport exogène en oxygène, la présence de celui-ci favorise le phénomène de *nitrification* c'est-à-dire la transformation des ions ammonium en la forme ionique la plus oxydée qui est les nitrates. (Tian, 2004 ; Wang, 2010).

La nitrification nécessite deux opérations successives :

- la nitrification, transformation de l'azote ammoniacal en nitrites, c'est l'œuvre des bactéries nitreuses, nitrosomonas, nitrosococcus, nitrospira.
- la nitrification, transformation des nitrites en nitrates, c'est l'œuvre des bactéries nitriques, nitrobacter.

Ces bactéries de la nitrification sont aérobies strictes et utilisent le gaz carbonique comme source de carbone, on les appelle *autotrophes*, et puisent leur énergie par les composés chimique minéraux du milieu, ce sont des *chimolithotrophes*. (Scriban, 1999). Elles ont un taux de croissance très faible ce qui explique que dans la rivière, les prélèvements d'oxygène pour la nitrification sont beaucoup plus discrets que ceux relatifs à l'élimination de la matière organique par les bactéries hétérotrophes vivant en la présence de pollution carbonée.

Si l'on observe bien La figure 42 qui représente l'évolution des ions NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ au cours du temps de traitement par bioréacteur, on peut déduire que les graphes ont la même allure pour les trois bioréacteurs synonyme d'une répétabilité des résultats. On remarque un pic dans la concentration des ions ammonium NH_4^+ pour les trois bioréacteurs Bio-lix, Bio-sol et Bio-boue, résultant de l'hydrolyse de l'urée et de la dégradation des composés organiques (Gerardi, 2002). Le comportement des ions NO_2^- est intimement liés aux ions NH_4^+ . En effet les nitrites sont une forme transitoire instable qui en présence d'oxygène aboutissent à la forme de nitrates c'est la nitrification.

Dans un premier temps, la nitrification se déroule transformant les NH_4^+ en NO_2^- , d'où l'augmentation de ceux-ci ; puis s'arrête n'aboutissant pas à la nitrification. En effet l'évolution des ions NO_3^- est linéaire. On pourrait expliquer ça par une inhibition de la nitrification.

Dans notre cas de figure, l'inhibition pourrait être due au substrat. En effet, les bactéries nitrifiantes sont des bactéries très sensibles à la présence des métaux lourds, d'une forte concentration en NH_4^+ , des acides etc. (Gerardi, 2002 ; Kouakou, 2007). Le CO_2 étant la source de carbone des bactéries nitrifiantes, celles-ci se retrouvent sans l'élément principal à leur métabolisme. Rappelons que le CO_2 est capté à la sortie des bioréacteurs. La nitrification aurait bien eu lieu si toutes les conditions opératoires étaient fournies aux bactéries nitrifiantes.

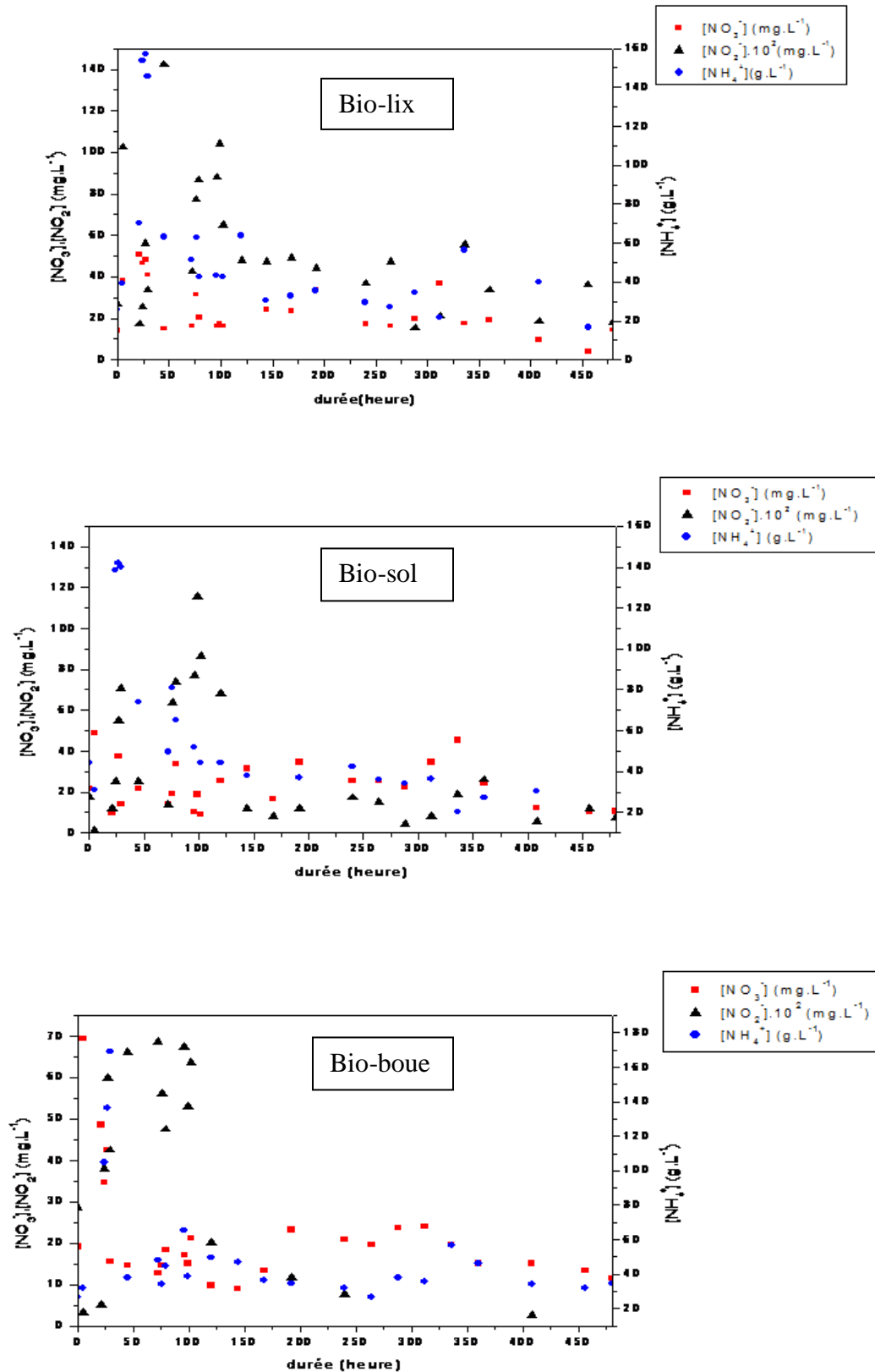


Figure 42: Evolution des ions nitrates, nitrites et ammoniums au cours du temps de traitement pour les trois bioréacteurs.

4.3. Effet du traitement par Bioréacteur sur l'élimination des métaux lourds :

La figure 43 représente l'impact du traitement par bioréaction sur l'élimination des métaux lourds à savoir le Fer, le Cuivre, le Plomb et le mercure ; dans les trois bioréacteurs Bio-lix, Bio-sol et Bio-boue. L'observation faite est une diminution très importante de tous les métaux lourds pour chaque bioréacteur.

La diminution de la concentration en fer après traitement par le Bio-lix, le Bio-sol et le Bio-boue est de 83, 75 et 78 % respectivement. En effet la concentration initiale obtenue après traitement par POA est de 18.4 ppm qui après traitement par bioréacteur passerait à une concentration de 3,1, 4,6 et 4 ppm par Bio-lix, Bio-sol et Bio-boue, respectivement. On note que le Bio-lix a été plus efficace dans l'élimination du fer.

Le plomb élément très toxique pour l'écosystème et l'Homme n'a été éliminé que faiblement par traitement par bioréacteur. Son taux d'élimination est de 28, 23 et 22 % par Bio-lix, Bio-sol et Bio-boue respectivement. Les concentrations de l'ordre de 0.95, 1.01, 1.03 ppm ont été atteintes en fin de traitement, sachant que la concentration initiale était de 1.3 ppm, l'élimination du plomb est très faible, cependant le bioréacteur Bio-lix reste le meilleur, comparativement au Bio-sol et Bio-boue.

On observe le même profil pour le plomb que pour le mercure qui est un élément très dangereux. C'est un neurotoxique et reprotoxique, d'où la nécessité de l'éliminer. Son taux de réduction est de 38, 12 et 28% par les trois bioréacteurs Bio-lix, Bio-sol et Bio-boue respectivement pour des concentrations respectives de 9.9, 14.1 et 11.6 ppm, avec une concentration initiale obtenue par traitement par POA de 16.2 ppm.

L'élimination du cuivre est très importante par le traitement par bioréacteurs. En effet, les taux d'élimination de cet élément est de 76, 71 et 56% par Bio-lix, Bio-sol et Bio-boue respectivement pour des concentrations de 0.17, 0.2 et 0.31 ppm et une concentration initiale de 0.71 ppm.

L'élimination des métaux lourds est plus conséquente dans le bioréacteur Bio-lix que dans les deux autres bioréacteurs Bio-sol et Bio-boue. On note une diminution considérable du fer et du cuivre contrairement au plomb et au mercure.

On pourrait expliquer cette diminution par le phénomène d'adsorption et d'accumulation des ions métalliques à la surface des microorganismes (Wang, 2010). Des études ont été entreprises visant à étudier la biosorption de métaux lourds sur des boues préalablement mises en contact avec des ions métalliques puis sonifiées. Il a été mis ainsi en évidence le mode d'action des ultrasons pouvant conduire à une modification de la propriété des boues à fixer ce composé. Les résultats ont montré une augmentation de la concentration en métaux lourds dans le milieu, c'est-à-dire un relargage des métaux ayant été adsorbés. (Commenges-Bernole, 2002).

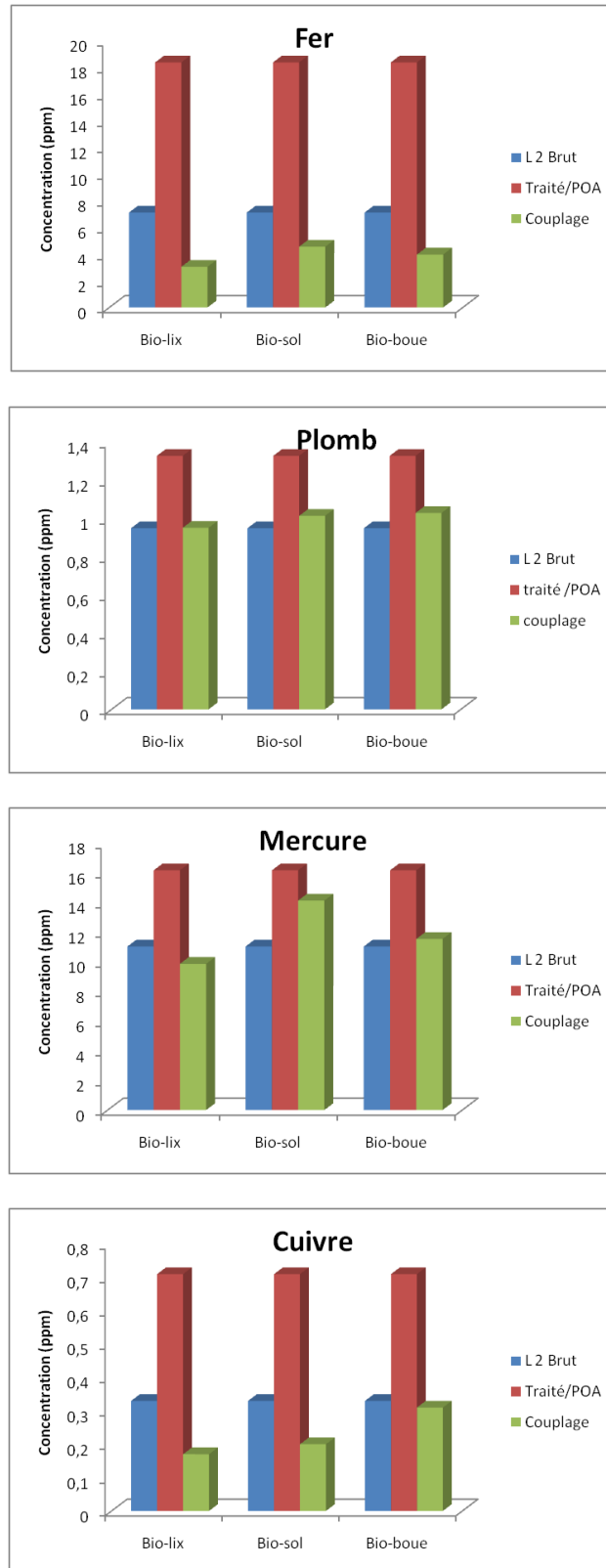


Figure 43: Impact du traitement par bioréaction sur l'élimination des métaux lourds (Fe, Cu, Pb et Hg) dans les trois bioréacteurs Bio-lix, Bio-sol et Bio-boue.

L'adsorption dépend du pH du milieu dans lequel se déroulent les réactions métaboliques. Les microorganismes présentent à leur surface des charges négatives représentées par les groupements carboxyles et les groupements phosphates et des charges positives des groupements amines pouvant se complexer avec les ions métalliques, la prédominance de l'une des charges dépend du pH du milieu (Fourest, 1993 ; Harter, 2007). On pourrait supposer qu'au pH du milieu des trois bioréacteurs (pH neutre proche de la basicité) n'est pas le pH optimal pour l'adsorption du plomb et du mercure, mais le fait qu'il y a eu une très bonne diminution de la concentration en fer et en cuivre qui sont eux aussi des cations métalliques, on pourrait dire qu'il y a eu un phénomène de compétition entre eux. En effet, les microorganismes ont des besoins en sources carbonées, azotées, phosphorées mais aussi en micronutriments tels que les ions Ca^{2+} , S^{2-} , Mg^{2+} , K^{+} et les métaux : fer, cuivre, zinc et cobalt nécessaires à leur croissance. (François, 2004 ; Wang, 2010). Les microorganismes ont donc assimilé le fer et le cuivre présents dans le milieu plus pour parfaire leurs fonctions métaboliques que la fonction épuratrice.

Le tableau 20 suivant présente les caractéristiques du lixiviat L2 à la sortie, c'est-à-dire après son traitement par couplage de la photocatalyse hétérogène (POA) au traitement biologique (Batch process). Le rendement d'abattement de la pollution minérale et organique par couplage est de 94%, l'effluent reste au dessus des normes de rejets en milieu naturel, mais il est possible de rejeter celui-ci dans une station d'épuration la plus proche. En effet, le bioréacteur à boue est le seul à répondre aux normes des STEP de part sa DCO, DBO_5 et les MES, hormis les métaux lourds qui restent considérables, particulièrement le mercure.

L'arrêt du traitement peut être traduit par une récalcitrance du milieu, en effet, pour les trois bioréacteurs on assiste le rapport DBO_5/DCO est inférieur à 0.5, le milieu n'est plus biodégradable, ces molécules récalcitrantes sont la résultante de la production de métabolites secondaires par les microorganismes.

Tableau 20 : Caractéristiques physico-chimiques du lixiviat à la fin du traitement par les trois bioréacteurs Bio-lix, Bio-sol et Bio-boue.

paramètre	unité	Bio-Lix	Bio-sol	Bio-boue	Normes de rejets	Normes STEP
pH	-	8.4	8.5	8.5	6.5-8.5	5.5-8.5
Conductivité	mS	6.4	5.8	0.7	/	/
MES	mg L ⁻¹	183	41	325	40	600
DCO	mg O ₂ L ⁻¹	1800	1500	1000	130	1000
DBO ₅	mg O ₂ L ⁻¹	159	73.5	73.5	40	500
DBO ₅ /DCO	-	0.08	0.049	0.073	-	-
COT	mg L ⁻¹	800	670	680	/	/
NH ₄ ⁺	mg .L ⁻¹	89.42	55.50	34.53	/	/
NO ₃ ⁻	mg L ⁻¹	14.28	10.61	11.42	/	/
NO ₂ ⁻	mg L ⁻¹	0.18	0.075	0.6	/	/
Fe	mg L ⁻¹	3.05	4.56	3.95	5	1
Cu	mg L ⁻¹	0.178	0.20	0.31	1	1
Pb	mg L ⁻¹	0.95	1.01	1.03	0.75	0.5
Hg	mg L ⁻¹	9.87	14.14	11.55	0.05	0.01

Conclusion générale

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 trois lixiviats prélevés dans différentes zones de la décharge. La qualité du sol du site a été aussi étudiée. 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 d'Oued Smar (Alger) par couplage de la photocatalyse hétérogène à un traitement biologique à savoir le bioréacteur en mode discontinu. L'aptitude 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 ont été testées.

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_5 semblent être des indicateurs assez fiables, puisque les valeurs observées sont basses cela concorde avec l'âge de la décharge dont la durée d'exploitation a dépassé les 30 années. En revanche, les valeurs du rapport DBO_5/DCO montrent 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 termes de traitement, le lixiviat est loin d'être traitable par un simple procédé biologique et l'option de son traitement par photocatalyse est judicieuse.

Notre étude était portée sur la traitabilité de trois lixiviats de la décharge d'Oued Smar : L1, L2 et L3 prélevés à différents endroits du site. Leurs DCO de départ étaient de 1233, 16500 et 4416 $mgO_2.L^{-1}$. Ces trois lixiviats ont nécessité un prétraitement par acidification à pH5 avant traitement par le POA. Seul le L3 a nécessité un prétraitement supplémentaire par une simple décantation en raison de sa forte charge en matières en suspensions.

Le traitement par POA a permis d'abattre en moyenne 70% de la pollution en termes de DCO. La DCO du L3 est arrivée aux normes de rejets en milieu naturel, celle du L1 aux normes de déversement dans les STEP. Pour le L2, la DCO reste nettement supérieure aux normes. Sa valeur était de 3000 $mgO_2.L^{-1}$. Le L2 est donc le lixiviat qui nous a permis de tester l'efficacité du couplage.

Le traitement biologique consistait en l'installation de quatre bioréacteurs : Bio-lix, Bio-sol, Bio-boue et un bioréacteur témoin tous contiennent le lixiviat L2 prétraité par POA. Les trois premiers ont étéensemencés par différentes sources de microorganismes à savoir le lixiviat L2 brut, l'extrait de sol et les boues activées, respectivement. Une étude comparative a été effectuée afin de faire un choix et d'opter pour la source de microorganismes ayant donné le meilleur rendement d'abattement de la charge organique polluante pour leur utilisation à une plus grande échelle.

Les boues activées ont donné un résultat satisfaisant par rapport aux autres types de microorganismes. En effet, le taux d'abattement de la charge polluante exprimée en DCO a atteint 66%, la DBO_5 de 92 % et des pourcentages plus élevés ont été obtenus pour le COT de

85%. Toutefois, le Bio-boue n'a pas permis une meilleure élimination des métaux lourds. Le bioréacteur ayant donné les meilleurs résultats est le Bio-lix. Son taux d'abattement en Fer est de 83%, celui en cuivre est de 76%. Pour le plomb on obtient 28% et enfin pour le mercure un pourcentage de 38%. Ces résultats nous autorisent à émettre des propositions pour les installations à venir :

- On pourrait en perspectives ajouter aux boues activées un volume connu en lixiviat de la décharge. Celui-ci est riche en microorganismes et capable d'adsorber les métaux lourds,
- Les métaux lourds pourraient être éliminés par phycoremédiation par ajout d'algues dans les bioréacteurs, les algues ont des propriétés hyperaccumulatrices des métaux,
- les biotechnologies pourraient intervenir pour modifier génétiquement certaines souches de microorganismes autochtones afin de mieux adsorber les métaux lourds toxiques. Ces microorganismes génétiquement modifiés pourraient être ajoutés aux bioréacteurs à boues activées afin d'allier leurs fonctions épuratrices,

Le traitement biologique aérobie favorise le phénomène de nitrification, la transformation des ions NH_4^+ en ions nitrates NO_3^- fait que le bioréacteur à la fin du traitement contienne une forte concentration en nitrates, il serait très intéressant d'alterner le traitement aérobie par le traitement anaérobie qui favorise la dénitrification et donc un abattement de la concentration en nitrates.

En résumé, les résultats obtenus à l'issue du traitement par couplage P.O.A./Bioréacteur ont montré un très bon abattement de la charge polluante, allant même au-delà de nos attentes, le couplage a prouvé son efficacité. En effet, on passe d'une DCO initiale de $16500 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ à une DCO finale de $1000 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, soit un rendement de 94 %.

D'après notre étude, il serait donc tout à fait envisageable de concevoir une unité de traitement du lixiviat, ayant pour première étape la dégradation de la pollution récalcitrante par POA, suivie d'une deuxième étape de dépollution de la matière organique par voie biologique aérobie.

Au niveau du site, on pourrait donc imaginer une installation de la sorte :

Les lixiviats seront traités par POA la pollution minérale sera simplifiée en pollution organique, puis si nécessaire coupler le traitement à un bioréacteur aérobie, où la pollution organique sera consommée par les microorganismes, et les sous produits issus de la biodégradation seront traités par bioremédiation et par phytoremédiation. En effet, dans le cadre de la réhabilitation de la décharge d'Oued Smar, celle-ci sera transformée en un jardin public, le choix des arbres et des plantes doit se faire d'une manière scientifique. En effet, dans une optique de traitement par phytoremédiation, ces arbres doivent être hyperaccumulateurs de métaux, de minéraux, de matières organiques etc. Aidés par les activités microbiologiques du sol, le reste de la pollution servira de substrat pour les microorganismes autochtones. Et l'eau traitée servira le système d'arrosage des plantes, permettant ainsi d'économiser l'eau potable.

La réhabilitation de la décharge d'Oued Smar, si elle est bien menée, pourrait répondre aux critères de développement durable :

- dépollution des lixiviats pour la protection des eaux de surfaces et de la nappe phréatique, traitement du sol de la décharge elle même par phytoremédiation et bioremédiation,
- économie d'énergie par économie de l'eau mais aussi la POA et le bioréacteur sont des procédés propres ne nécessitant pas beaucoup d'énergie électriques,
- et puis le terme de développement durable a une connotation sociale ceci en offrant des emplois dans l'ingénierie, jardinage etc.

Ce qui pourrait être fort intéressant c'est de toujours contrôler l'évolution de la pollution sans cesse recyclée au niveau de l'amas que l'on appellera : *le Bioréacteur bio-géo-physique géant* au niveau du futur jardin public. En effet, tant que toute la pollution ne sera pas éliminée, les risques de contaminations de l'environnement ne seront jamais écartés. Ces contrôles, essais, analyses et études qui se feront pourraient prendre des années durant et traduisent ainsi l'impact et l'envergure que peut avoir une décharge sur l'environnement qui l'entoure.

Les Références bibliographiques :

1. **Aguilar-Juarez O., 2000.** Analyse et modélisation des réactions biologiques aérobies au cours de la phase d'exploitation d'un casier d'un centre d'enfouissement technique. Thèse de doctorat. INSA de Toulouse.
2. **Aina Martin Pépin ,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.
3. **Al Sawah Mohamad Ali ; Richard Dominique; De Bellefon Claude; Chovelon Jean-Marc; Ferronato Corinne, 2010.** Dégradation photocatalytique des ions ammonium en présence de TiO₂ dopé Photocatalytic degradation of ammonium ions in the presence of doped TiO₂.
4. **Andres Yves ; Gerente Claire ; Le Cloirec Pierre , 2005.** Bioprocédés en traitement de l'air. Techniques de l'ingénieur.
5. **Aragno M., 1988.** The landfill ecosystem: a microbiologist's look inside a "black box".
6. **Aubert G., 1978.** " Méthodes d'analyses des sols". CNDP. p. 191.
7. **AUDIC (J.M.), 1994.** Traitement d'élimination de l'azote et du phosphore par boues activées. Conférences professionnelles organisées par l'Agence de l'Eau Artois-Picardie (14 juin 1994).
8. **Barlaz M.A., 1996.** Microbiology of solid waste landfill. In: Edited by A.C. Palmisano and Boca Raton. CRC Press. 31-70.
9. **Barres M.M. Barlaz M.A.; Hamr K.; Schaefer D.M., 1990.** Methane production des lixiviats de décharge ; le point de connaissance en 1990. T.S.M/AG.HTM ; N°6.
10. **Battisti Oreste, 2010.** Aide aux Clinique de pédiatrie : bactériologie et virologie ULG, Faculté de médecine.
11. **Bayarri B.; Gimenez J.; Curco D.; Esplugas S., 2005.** Photocatalytic degradation of 24-dichlorophenol by TiO₂/UV: Kinetics, actinometries and models. Catalysis Today. vol. 101, pp. 227-236.
12. **Battelle et NFESC, 1996.** "Biopile opérations and maintenance manual", Technical Memorandum TM-2190-ENV, p. 65.

13. **Bekel A., 1988.** Étude de l'impact de la zone industrielle d'Oued-Smar sur l'environnement. Centre interentreprises de formation industrielle. MEFTA.H.
14. **Belkacemi. M ,1993.** Contribution à l'étude des interactions dans le système déchets-sol-eau : cas de la décharge de Oued Smar, thèse de magister. E.N.P.
15. **Bernard M.D., 1986.** Evolution de la fiabilité des procédés de fixation de boues utilisées en France ; indus et nuisance, N°4.
16. **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. Bioréacteur.
17. **Bessekhouad Y., 2003.** Propriétés photocatalytiques de TiO₂ nanocristallins dopés par des cations (Li⁺, Na⁺ et K⁺) et des hétérojonctions à base de sulfures et d'oxydes métalliques vis-à-vis des métaux. Thèse de Doctorat. Université de limoges.
18. **Bliefert ; Perraud, 2009.** Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets. 2^{ème} édition de Boeck .ISBN : 978-2-8041-5945-0.
19. **Boni M.R.; Musmeci L., 1998.** Organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) extend of biodegradation. Waste Manage. Res., 16(2), 103-107.
20. **Bonsen Eva-Maria; Schroeter Stefan; Herbert Jacobs; Broekaert JoséA.C., 1997.** Photocatalytic degradation of ammonia with t102 as photocatalyst in the laboratory and under the use of solar radiation.
21. **Bosc F., 2004.** Synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes photocatalytiques et mésostructurées à base de TiO₂ anatase. Thèse de Doctorat. Université Montpellier II, 217 p.
22. **Boughedaoui L. ; Bennadji H. ; Bennadji A. ; Radju G., 1986.** “ Analyses des sols”, travaux pratiques d'agropédologie. Institut National Agronomique, département de science du sol.
23. **Boutria Samira, 1997.** Étude de la biodégradabilité d'un tensio actif anionique commercial alkyl benzène sulfonates de sodium linéaires (LAS). Thèse de magister à l'école nationale polytechnique d'alger.

24. **Bruce E. Rittmann, 2006.** **Role of Biotechnology in Water and Wastewater Technology.** Arizona State University, Center for Environmental Biotechnology U.S.A
25. **Calace N.; Liberatori A.; Petronio B.M.; Pietroletti M. 2001.** Characteristics of different molecular weight fractions of organic matter in landfill leachate and their role in soil sorption of heavy metals. *Environ. Polut.*, 113, 331-339.
26. **Castillo De Campins S., 2005.** Etude d'un procédé compact de traitement biologique aérobie d'effluents laitiers. Thèse Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.
27. **C.E.A.E.Q : Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 2006.**
28. **Chardin T.; Coissard V., Gille P.E.; Berrada A. M.; Weyer F., 2007.** Etude de surfaces autonettoyantes par photocatalyse. Rapport de synthèse, CNRS, France, 41 p.
29. **Chemlal Radia, 2006.** Traitement d'un sol contaminé par le gasoil à l'aide d'un Procédé Biologique «Biopile». Thèse de magister, école nationale polytechnique d'Alger.
30. **Chin P., 2008.** Kinetics of Photocatalytic Degradation using Titanium Dioxide Films. These de doctorat, University Raleigh, North Carolina, 242 p. Photochemistry and Photophysics. Edition MARCEL DEKKER, INC. NEW YORK, pp. 231 – 248
31. **Christensen T.H.; Cossu R.; Stegmann R., 1993.** Proceedings Sardinia, Fourth International Landfill Symposium. Cagliari, Italy, 1, 821-832.
32. **Christensen T.H.; Kjeldsen P.; Bjerg P.L.; Jensen D.L.; Christensen Chynoweth D.P. & Pullammanappallil P., 1996.** Anaerobic digestion of municipal solid waste. In: Edited by A.C. Palmisano and M.A Barlaz, *Microbiology of solid waste*, Boca Raton: CRC Press, 71-113.
33. **Cohen M. L. H., 2004.** Oxydation de faibles concentrations de vapeurs organiques (COV) par photo catalyse hétérogène. Thèse soumise pour le grade de Maitre en Science.
34. **Comeau Y., 1999.** “ Biorestoration des sols contaminés” . Cours professé à l'Ecole Polytechnique de Montréal. Etudes supérieurs en génie de l'environnement.
35. **Commenges-Bernole Nadine, Margueurie Julie, 2002.** BIOSORPTION DE METAUX LOURDS PAR DES BOUES RESIDUAIRES SONIFIEES.

36. **Commission européenne. N°314, 1986.** Etude bibliographique sur les lixiviats produits par la mise en décharge des déchets industriels.
37. **Damien A., 2002.** Guide du traitement des déchets. DUNOD. Paris.
38. **Dhaoudi Hatem, 2008.** Les procédés biologiques d'épuration. Traitement des eaux usées urbaines. Université virtuelle de Tunis.
39. **Delineaut T. ; Budka A., 2000.** Rapport final SITA: état de l'art, le concept du Derdour 1984.
40. **Delporte Claude, 2009.** Traitements biologiques aérobies des effluents industriels. Techniques de l'ingénieur.
41. **D.E.M.R.H., 1971.** Etude hydrogéologique quantitative de la nappe de la Mitidja. Rapport N° IV bis.
42. **Derek Ranad Elizabeth.J.P, 1987.** Competitive mechanisms for inhibition of sulfate reduction and methane production in the zone of ferric iron reduction in sediments. Appl -and env. Microb; N°8.
43. **Djellal Hayet ; Poignant Emeline ; Brau Lucie, 2009.** Mise en place d'un pilote industriel sur le site de la station d'épuration d'une laiterie pour optimiser le traitement de leurs effluents Récents Progrès en Génie des Procédés. Numéro 98. 2-910239-72-1, Ed. SFGP, Paris, France.
44. **Di Benedetto, 1997.** Les métaux lourds .Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
45. **Eau du Québec, 15(1), 37-45.** Ecole polytechnique de Montréal, 143 p.
46. **Ehrig H., 1989.** Leachate quality. Sanitary landfilling: Process, Technology, and environmental impact. T.H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann. London Academic
47. **El-Fadel M.; Bou-Zeid E., Chahine W.; Alayli B., 2002.** Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content. Waste Management, 22, 269-282.
48. **Eriksson M.; Ka J.O.; Mohn W. W., 2001.** Effects of Low Temperature and Freeze-Thaw Cycles on Hydrocarbon Biodegradation in Arctic Tundra Soil. Applied and Environmental Microbiology, Vol. 67, N°11, p. 5107 – 5112.

49. **Flyhammar P., Hakansson K., 1999.** The mobilization of heavy metals in partly.
50. **François Véronique, 2004.** Détermination d'indicateurs d'accélération et de stabilisation de déchets ménagers enfouis. Etude de l'impact de la recirculation de lixiviats sur des colonnes de déchets. Thèse de doctorat. Université de Limoges.
51. **Fourest Eric ; Chambaz Edmond, 1993.** Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés = Investigation of heavy metal biosorption by fungal by-products and its application to metal loaded waste water purification. Thèse de doctorat. Université de Grenoble 1.France.
52. **Fujishima A., 2007.** Photo-functional Interfaces. ICYS-ICMR Summer School on Nanomaterials, Kanagawa Academy of Science and Technology, 1 p.
53. **Gerardi Michael H., 2002.** Nitrification and Denitrification in the Activated Sludge Process. ISBN 0-471-06508-0 .John Wiley and Sons, Inc., New York.
54. **Ghebouli , 1993.** Caractérisation du lixiviat de la décharge d'Oued Smar. PFE.
55. **Griffen; Shimp, 1976.** Attenuation of pollutants in municipals land fill leachate by passage through clay, EUV-SCI-technol.
56. **Grosclaude Gérard, 1999.** L'eau, milieu naturel et maîtrise. Tome I. INRA éditions ;ISBN :2-7380-0854-2.
57. **Hadimi H. ; Soltani K.,1998.** Réhabilitation du site de la décharge sauvage d'Ouled Fayet. Thèse de PFE. USTHB.
58. **Harrlekas farida, 2008.** Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie textile. Thèse de doctorat cotutelle à l'institut nationale polytechnique de lorraine et l'université de Kadi Ayyad.
59. **Huchon R., 2006.** Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (" Medias "), application a la conception d'un photoréacteur pilote. Thèse de doctorat,Université Claude Bernard - Lyon 1, 241 p.
60. **Harter Robert D., 2007.** LES SOLS ACIDES DES TROPIQUES. Université du New Hampshire ECHO note techniques editions.
61. **J.B.; Baun A.; Alberchtsen H-J.; Heron G., 2001.** Biogeochemistry of landfill leachate plumes. Applied Geochemistry, 16, 659-718.

62. **Jeong Y.D., 1995.** Caractérisation des matières organiques réfractaires dans les effluents traités par voie biologique, Thèse Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.
63. **Journal officiel de la république algérienne, 2006.** Les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels. Décret exécutif n° 06-141.
64. **Journal officiel de la république algérienne, 2009.** Les modalités d'octroi de L'autorisation de déversement des eaux usées autres que domestiques dans un réseau public d'assainissement ou dans une station d'épuration .Décret exécutif n° 09-209.
65. **Kelly R.J., 2002.** Solid waste biodegradation enhancements and the evaluation of analytical methods used to predict waste stability. Thesis in Environmental Science
66. **Kjeldsen P.; Barlaz M.A.; Rooke A.P.; Baun A.; Ledin A.; Christensen T.H., 2002.** Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review.
67. **Kouakou Edouard, 2007.** Etude de la nitrification partielle d'eaux ammoniacales dans un bioréacteur membranaire thèse de doctorat. Université de Liège, Faculté des Sciences Appliquées.
68. **Labanowski J., 2004.** Matière organique naturelle et anthropique : vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation. Thèse de doctorat – Université de Limoges.
69. **Lagier, 2000.** Etude des macromolécules de lixiviat : Caractérisation et comportement vis-à-vis des métaux. Thèse de doctorat. Université de Limoges.
70. **Lasa H. D. ; Serrano B. ; Salaices M., 2005.** Photocatalytic Reaction Engineering. Edts. Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, 193 p.
71. **Lawrence K., Wang Volodymyr Ivanov Joo-Hwa Tay Yung-Tse Hung, 2010.** Handbook of environmental engineering. Environmental Biotechnology. ISBN: 978-1-58829-166-0.
72. **Leclerc G. ; Bonneau A., 1982.** La lixiviation: source, composition et atténuation. Limoges.
73. **Lhomme Ludovic, 2006.** Dégradation de produits phytosanitaires par photocatalyse sur support : application aux effluents agricoles. Thèse de doctorat à l'université de Rennes 1.
74. **Liwarska-Bizukoje E.; Bizukoje M.; Ledakowicz S., 2001.** Kinetic model for the process of aerobic biodegradation of organic fraction of municipal solid waste.bioprocess and biosystems engineering 24. 195-202.

75. **Loudjani F., 2003.** Guide des techniciens communaux pour la gestion des déchets ménagers et assimilés.
76. **Mannan S.; Fakhru'l-Razi A.; Zahangir Alam M., 2005.** Use of fungi to improve bioconversion of activated sludge. *Water Research*. 39, (13), 2935-2943.
77. **Mara J.; Douglas G., 1987.** Ammonium production in sediments inhibited; appl and env.MIG.N°1.
78. **Margesin R.; Schinner F., 2001.** Bioremediation (Natural Attenuation and Biostimulation) of Diesel-Oil-Contaminated Soil in an Alpine Glacier Skiing Area. *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 67, No. 7, p. 3127-3133.
79. **Mata-Alvarez J., 2003.** Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes. London: IWA, 323.
80. **Matejka G., 1995.** La gestion des déchets ménagers et la qualité des eaux. OIE, Paris.
81. **McCormick J., 2006.** Chemistry of Tionanoparticles. Thèse de doctorat, Université de Delaware.
82. **Mejbri R. ; Matejka G. ; Lafrance P. ; Mazet M., 1995.** Fractionnement et caractérisation de la matière organique des lixiviats de décharges d'ordures ménagères.
83. **Melamby K., 1983.** Biologie de la pollution. Paris.
84. **Merabet S.; Bouzazab A.; Wolbert D., 2009.** Photocatalytic degradation of indole in a circulating upflow reactor by UV/TiO₂ process-Influence of some operating parameters.
85. **Messaoudi A. ; Hannachi A, 1987.** Étude hydro chimique de la nappe alluviale de la Mitidja. Mémoire d'ingénieur. USTHB.
86. **Millot N., 1986.** Les lixiviats de décharges contrôlées. Caractérisation analytique et études des filières de traitement. Thèse de doctorat, INSA Lyon.
87. **Minero C.; Maurino V.; Pelizzetti E., 2003.** Mechanisms of the Photocatalytic Transformation of Organic Compounds. In. V. Ramamurthy, K. S. Schanze.
88. **Ministère de l'environnement et de l'aménagement du territoire d'Alger, 2010.** Rapport sur la décharge d'Oued Smar.

89. **O'Shea K. E., 2003.** Titanium Dioxide-Photocatalyzed Reactions of Organophosphorus Compounds in Aqueous Media. In. V. Ramamurthy and K. S. Schanze,. *Semiconductor Journal of Hazardous Materials*, vol. 166, pp. 1244-1249.
90. **Olalla J. F., 2007.** Combination of Advanced Oxidation Processes with biological treatment for the remediation of water polluted with herbicides. These de doctorat, Université Autonoma de Barcelone, 237 p.
91. **Oturan A Mehmet ; Grégorio Crini ; Pierre Marie Badot, 2007.** Traitement et épuration des eaux industrielles polluées procédés memembranaires, biosorption et oxydation chimique. presses universitaires de franche-comté, ISBN : 978-2-84867-197-0.
92. **Peter Baccini (Ed).** The landfill reactor in final storage. Berlin, Springer-Verlag, 15-38. Italy, I, 213-218.
93. **Pelmont Jean, 1993.** Bactéries et environnement. Adaptations physiologiques. Presses universitaires de Grenoble.
94. **Penarroja J. B., 2007.** Coupled photochemical-biological system to treat biorecalcitrant wastewaters. Thèse de doctorat, Université de Barcelone, 220 p.
95. **Pichler M.; Kogel-Knaber I., 2000.** Chemolytic analysis of organic matter during aerobic and anaerobic treatment of municipal solid waste. *J. Environ. Qual.*, 29, 1337-1344. Press Limited, 213-229.
96. **Prescott; Harley; Klein, 2006.** Microbiologie. 2eme édition Française. Edition deboeck.
97. **Proceedings Sardinia 1999**, Seventh International Landfill Symposium, 1999, Cagliari.
98. **Ramade F., 1998.** Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau: biogéochimie et écologie des eaux continentales et littorales. Ediscience, 354-356.
99. **RECORD, 2002.** Aide à la définition des déchets dits biodégradables, fermentescibles, méthanisables, 153p, n° : 00-0118/1A.
100. **Rejsek Franck, 2002.** Analyse des eaux : aspects réglementaires et techniques. Série sciences et techniques de l'environnement. ISBN : 2-86617-420-8.

101. **Robinson H.D.; Gronow J.R., 1993.** Critical evaluation of factors required to terminate the postclosure monitoring period at solid waste landfills. *Environmental Science and Technology*, 36(16), 3457-3464.
102. **Rodier Jean ; Legube Bernard ; Merlet Nicole ; coll, 2009.** L'analyse de l'eau 9^{ème} édition. DUNOD. ISBN 978-2-10-054179-9.
103. **Rodriguez I.J. ; Castrillon P.L. ; Maranon M.E.; Sastre A.H., 2000.** A comparative study of leachates produced by anaerobic digestion in a pilot plant and at sanitary landfills in Asturias, Spain. *Waste Management and Research* .18 : 86 – 93.
104. **Rojas-Avelizapa N.G., Roldán-Carrillo T., Zegarra-Martínez H., Muñoz-Colunga A.M., Fernández-Linares L.C. ,2007.** A field trial for an ex-situ bioremediation of a drilling mud-polluted site. *Chemosphere* 66 1595–1600 NEW YORK. pp. 211 – 229.
105. **Samson R., 1994.** Biorestauration des sites contaminés: les technologies in-situ et ex-situ, Cahier technique réalisé pour le CQVB Centre Québécois de Valorisation de la Biomasse.
106. **Sane Y., 1999.** Une ville face à ses déchets : une problématique géographique de la pollution à Abidjan (Côte d'Ivoire). Thèse de doctorat, Université Laval, Québec.
107. **Scriban René, 1999. Biotechnologie.** Edition TEC & DOC. 5^{ème} édition.
108. **Simon J. C. et Al, 2008.** Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants). *Revue Scientifique des ISILF* no. 22, pp. 25.
109. **Sistem Yapi, 2010.** rapport sur la décharge d'Oued Smar.
110. **Stapleton R.D.; Savage D.C.; Sayler G.S.; Stacey G., 1998.** Biodegradation of Aromatic Hydrocarbons in an Extremely Acidic Environment. *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 64, No. 11, p. 4180 - 4184.
111. **Stegmann R., 1997.** Description of a laboratory scale method to investigate anaerobic degradation processes taking place in solid waste. In: Christensen T.H., Cossu R. & Stegmann R. (Eds). *Proceedings sardinia 97, Sixth International waste Management and Landfill Symposium*, 37-43.

112. **Sturm R.N., 1973.** Biodegradability of non ionic surfactant: screening test for predicting rate and ultimate degradation. *J. Oil Chem. Soc.*, 50, 159-167.
113. **Tchobanoglous G, 1977.** Solid waste; Mc graw-hill. TOKYO.
114. **Thonart P.; Steyer E.; Drion R.; Hiligsmann S., 1997.** La gestion biologique d'une décharge. *Tribune de l'Eau*, 590/591, 3-12. TiO₂. Thèse de doctorat, Université de Metz, 164 p.
115. **Vohra M.S.; Selimuzzaman S.M.; Al-Suwaiyan M.S., 2010.** NH₄⁺-NH₃ removal from simulated wastewater using UV-TiO₂ photocatalysis: effect of co-pollutants and pH.
116. **Wagner G. ; Vasel J.L., 1998.** Tests de lixiviation/percolation en colonnes sur ordures ménagères, en vue de la caractérisation des lixiviats d'un centre d'enfouissement technique. *Tribune de l'Eau*, 590/591, 35-48. *Water, Air and Soil Pollution*, 2, 483-495.
117. **Wei Tian, 2004.** the biological metabolism of nitrate and nitrite in pseudomonas fluorescens k27 amended with tellurium. Degree of Master of Science. The Faculty of the Department of Chemistry Sam Houston State University.
118. **Williams P.T., 1998.** Waste treatment and disposal. Department of fuel and energy, the university of Leeds, UK, England: John Wiley & sons Ltd, 417 p.
119. **Yahiat Souhila, 2010.** Traitement des perturbateurs endocriniens par un procédé intégré, thèse de doctorat université de Rennes.
120. **Zavisk François A. ; Drogu Patrick ; Mercier Guy ; Blais Jean-François, 2009.** Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: application à la dégradation des polluants réfractaires *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, vol. 22, n° 4, 2009, p. 535-564.