الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA

Faculté de technologie

Département de Génie des Procédés et Environnement



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du Diplôme de master en Génie des Procédés

Spécialité : Environnement

Thème

Traitement et purification des lixiviats d'ordures ménagères par le procédé d'oxydation avancée.

Préparé et Présenté par :

HAOUARI anissa

YAHIAOUI ilhem

Encadré par :

Dr. BELHADJ Abd-Elmouneïm

Mr. FERAOUN Ibrahim

Promotion 2017-2018

Remerciements

En préambule à ce mémoire nous remercions **ALLAH** qui nous aide et nous donne la patience, le courage et la volonté durant ces longues années d'étude.

Nous exprimons nos profondeurs gratitudes à nos parents pour leurs Encouragements, leurs soutien et pour les sacrifices

Qu'ils ont en duré

Nos remerciements se posent sur notre promoteur **Dr. BELHADJ Abd-Elmouneïm** et copromoteur **FARAOUN. Ibrahim** qui s'est toujours montrée à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi que pour l'aide et le temps qu'ils a bien voulu nous consacrer et sans ils ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.

Remerciements et profonde gratitude vont également aux membres de jury

Sans oublier tous les autres professeurs qui nous ont inculqués le savoir durant toutes ces années

Nous remercions aussi les responsables des laboratoires du hall technologique de l'université de Médéa et sans oublier les ingénieurs de laboratoire **Mariem, Latifa, Sarah, Fatima et Karima**

Nous remercions aussi les personnels de L'ONA de Médéa spécialement l'ingénieur de laboratoire de la station de relevage **NADIA Mihoubi**

Nous exprimons nos remerciements à toutes personnes ayant contribué de près ou De loin à la réalisation de ce travail

Je dédie ce mémoire

Al 'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et
de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu le garde dans son vaste paradis,

Mon Père

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur
Ma vie et mon bonheur,

Ma mère

Aux personnes qui m'ont énormément aidée et pour leur soutien morale et leurs
Sacrifices le long de ma formation : Haniffa et sons maré Mohamed et sons fille Malak et Marieme, ma soeure Amel

Mes très chèrs soeure

mouloude et abd alhakh

Mes tré chère frère

Tes prières m'ont toujours accompagné, je t'offre en guise de
Reconnaissance, ce travail qui, sans ton aide, ta générosité infinie, tes
Encouragements n'aurait vu le jour.
Nulle dédicace ne pourrait exprimer mes sentiments et mon profond
Attachement.

A mon mari hamza

De mes parcours, celles qui ont toujours été présentes pour moi,
Mes très chères tantes
A celles qui toujours avec moi : mon binôme ilhem , fella,Naima,Cherifa, Djamila, Amel, Asma,Nabila

Mes amis

Je dis, Je t'aime et je vous remercie pour tout, et Dieu vous récompense avec de bons
A ceux qui ont plus particulièrement assuré le soutien affectif de ce travail
Ma famille ***Haouari*** *ainsi que la famille* ***Ben adda***

Anissa

Je dédie ce

Mémoire....

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel,mon soutien moral et soure de joie et bonheur,celui qui s'est toujour sacrifié pour me voir résussir,

Que dieu le garade dans son vaste paradis,

Mon père.

la lumière de mes jours, la sourece de mes efforts ,la flamme de mon cœur,Ma vie et mon bonheur,

Ma mére.

Aux personnes qui m'ont énormément aidée et pour leur soutien morale et leur sacrifices le long de ma formation :

Djawhar,somia,f/zahra,fathi et wail

Mes téres chers soeures et mes fréres

A celles qui toujours avec moi : mon binôme anissa,sarah,amel, cherifa, jdamila, karima, falla,asmaa,ahlem,habiba, safia,f/zahra, amina, farida

Mes amis

Aceux ont plus partculièrement assuré le soutien affectif

De ce travial :ma famille YAHIAOUI ainsi que la famille MEGATLI

ILHEM

Table de matières

Remerciement

Dédicace

Résumés

Nomenclature

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale 1

Chapitre I : Généralités sur les lixiviats

I. Lixiviats des centres d'enfouissement des déchets urbains……..……..4

I.1 : Généralités ……..…4

I.2. Définition des déchets …….4

I.3. Nomenclature des déchets ……...4

I.4. Classification des déchets……5

a. selon la nature ……5

b. selon leur origine ……...5

1. déchet urbains…….....5

2. déchets urbains communaux ……..5

3. déchets urbains des entreprises……...6

1. Déchets industriels…….....6

a. déchets industriels banals (D.I.D)…….……6

b. déchets industriels spéciaux (D.I.S)…….....6

I.5.Impact des déchets……8

I.6.fonctionnement d'une décharge……8

I.7.les phases d'évolution des lixiviats……...9

I.7.1.Introduction……9

I.7.2. Les mécanismes physico-chimiques……..9

I.7.3. Les processus biologiques…….9

I.7.4. Évolution des déchets……..10

I.8. Types de lixiviats……....12

I.8.1. Les lixiviats jeunes (< 5 ans)……...12

I.8.2.Les lixiviats intermédiaires……...…13

I.8.3. Les lixiviats stabilisés (> 10 ans)…….13

I.9. Mécanismes de formation des lixiviat…….14

I.10. Quantification des lixiviats …….14

I.11. Composition des lixiviats ……15

I.12. Types de polluants présents dans les lixiviats……..15

I.13. Impact des lixiviat sur l'environnement et la sante humaine ……..18

Chapitre II : Procédés de l'oxydation avancée

II.1. INTRODUCTION……....22

II.2. Procédés de traitement des lixiviats …….23

a. Les méthodes biologiques…….23

b. Les méthodes physico-chimiques…….24

c. Méthodes membranaire……..26

II.3.comparaison des procédés classiques de traitement……27

II.4. Procédés d'oxydation chimique en phase homogène……28
II.4. Application du réactif de Fenton dans le traitement des eaux et des effluents …29

II.5.Procédés photo catalytiques en phase hétérogène……...…31

II.5.1.Réactivité des procédés photo catalytiques……...…31

II.5.2. Application au traitement d'effluents……33
II.6. Les procédés d'oxydation avancée (POA)……...33
II.7. Développements actuelles et futurs des POA.....35
II.8.Les procédés de fenton……36

II.8.1.Généralités sur le réactif de fenton ……..36

II.8.2. Applications……....36

II-8.3. Peroxyde d'hydrogène et le sel du fer ……..36

II.9.Activation par O_3 et /ou UV……..37

II.10. Mécanisme d'oxydation à haute température par H_2O_2…….38
II.10. Le choix des conditions de mise en œuvre du système fenton……...38
II.12.Les avantages et les inconvénients……....40

Chapitre III : Produits et matériels utilisés

III.1. Introduction ……...42

III.2.Matériels utilisés……...42

III.3.Produits chimiques utilisées ……..43

III.4.Caractérisation des effluents…….....43

III.4.1.Analyses physiques…….....43

a. Description du réacteur……..……...43

b. Système d'agitation…….44

c. Mode d'analyse……..45

III.4.2.Analyse Chimique ……51

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1 : Caractérisation du lixiviat d'Ain dafla……..59

A-Physique……....59

B-Chimique ……...59

VI.2 : Etude du procédé d'oxydation……60

VI. 2.1 : oxydation avancé homogène ……...61

a - Effet de la température……..61

b-détermination du [H_2O_2] optimum…….....68

VI.3 : Analyse des spectrophotomètres FTIR du lixiviat brut et le lixiviat traité …….88

VI.4. Les caractéristique chimique et physique de lixiviat traité ……..90

Conclusion…….92

الملخص :

الزيادة السكانية في الجزائر أدت إلى زيادة حتمية التلوث ونقص في المياه هذا أدى بنا إلى البحث عن طرق وسائل متطورة لحماية البيئة من التلوث و الحفاظ على المياه بطريقة مستمرة.
عصير النفايات من بين الملوثات الخطيرة التي تهدد المياه الجوفية وهذا أدى بنا إلى البحث عن طرق لمعالجته وتصفيته وجعله ماء قابل للاستعمال وغير ضار للمحيط من بين هذه الطرق الأكسدة المتقدمة بإضافة الماء الاكسجيني المركز مع تحديد درجة الحرارة المثالية و تركيز المثالي للماء الاكسجيني الذي مكننا من حصول على نتائج جيدة.

الطريقة المستعملة في دراستنا لديها محاسن في أكسدة الملوثات خاصة الموجودة في عصير النفايات المنزلية و غيرها.تمكنا من تحديد الحرارة و التركيز المثالي تجريبيا ،كما توصلنا إلى عدم (طلب بيولوجي للأكسجين) خفض نسبة نترات و الفوسفات و أمنيوم ب 91٪ وخفض العكارة بنسبة ملحوظة هذه نتائج جد مرضية وتأكد فعالية الطريقة المستعملة.

الكلمات المفتاحية: المعالجة، عصيرا لنفايات، الأكسدة المتقدمة.

Résumé

Vu la grande démographie en Algérie, l'activité humaine de l'environnement et un manque des ressources en eau, ce qui oblige à chercher et exploiter des nouvelles méthodes pour protéger l'environnement. Notre étude consiste un procédé par une oxydation avancé avec de l'eau oxygénée et analysée par la suite.

Le procédé utilisé au cours de notre étude est d'avantage d'oxyder les polluants en particulier se trouvant dans les lixiviats des ordures ménagers ou autres. La température, et la concentration optimales ont été déterminées expérimentalement. Nous avons arrivé à annuler le pourcentage de la demande biologique en oxygène pendant 5 jours après le traitement des lixiviats. Aussi, le procédé nous a permis de réduire les taux de nitrates, phosphates et ammonium à environ 91% ainsi que la diminution significative de la turbidité. Les résultats obtenus lors de cette étude sont très satisfaisants et montre le point positif du procédé utilisé.

Les mots clés : traitement ; lixiviat ; oxydation avancé.

Abstract:

Given the great demography in Algeria, the human activity of the environment and a lack of water resources, which requires to seek and exploit new methods to protect the environment. Our study consists of a process by advanced oxidation with hydrogen peroxide and analyzed thereafter.

The method used in our study is to oxidize more pollutants especially in the leachates of household waste or otherwise. The optimum temperature and concentration were determined experimentally. We were able to cancel the percentage of the biological oxygen demand for 5 days after the leachate treatment. Also, the process allowed us to reduce the levels of nitrates, phosphates and ammonium to about 91% as well as the significant reduction of the turbidity. The results obtained during this study are very satisfactory and show the positive point of the process used.

Keywords: treatment; leachate; advanced oxidation.

Nomenclature

Abréviation	Signification
DBO_5	La demande biologique en oxygène pendant 5jours
DCO	La demande chimique en oxygène
DSD	Déchets spéciaux dangereux
$HO^{\bullet}$	Radical hydroxyle
POA	Procédés d'oxydations avancées
MG	Matière graisse
MES	matière en suspension
NTU	Unité de turbidité néphélométrique
pH	Potentiel d'Hydrogène
RF	Réactif de fenton
DIS	Déchets industriels spéciaux
DEHP	Di-(2-éthylhexyle) phtalate
AGV*	Acide gras volatiles
DBP	Débutyl phtalate
COT	Carbone Organique Total
MAP	Phosphate d'ammonium magnésien

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : Généralités sur les lixiviats

Tableau I-1 Caractéristiques principales des différents types de lixiviats ……13

Chapitre II : Procédés de l'oxydation avancée

Tableau II-1 Comparaison des procédés classiques de traitement des eaux…….....27

Chapitre III : Produits et matériels utilisés

Tableau III-1 représenté la matériels utilisés pour la réalisation de la présente étude…….42

Tableau III-2 Propriétés de quelques produits chimiques utilisés ……43

Tableau III-3 Ce tableau représenté la gamme des valeurs de DCO……52

Chapitre IV : résultat et discution

Tableau IV-1 Les principales caractéristiques physiques…….60

Tableau IV-2 Les principales caractéristiques chimiques……..60

Tableau IV-3 La turbidité de lixiviats en fonction de tempe à la T°=20C° et VH_2O_2=10 ml……...62

Tableau IV-4 La turbidité de lixiviats en fonction de tempe à la T°=40C et V$H_2 0_2$=10ml……63

Tableau IV-5 La turbidité de lixiviats en fonction de tempe à la T°=60C et V$H_2 0_2$=10ml……65

Tableau IV-6 La turbidité de lixiviats en fonction de tempe à la T°=70C et V$H_2 0_2$=10ml……66

Tableau IV-7 La turbidité de lixiviats en fonction de tempe à la T°=100C et V$H_2 0_2$=10ml……68

Tableau IV-8 La turbidité de lixiviats en fonction de tempe à la T°=70C et V$H_2 0_2$=10ml et C_{H2O2}=5M……..70

Tableau IV-9 La turbidité de lixiviats en fonction de tempe à la T°=70C et VH_2O_2=10ml et C_{H2O2}=10M……72

Tableau IV-10 La turbidité de lixiviats en fonction de tempe à la T°=70C et VH_2O_2=10ml et C_{H2O2}= 20M……...…74

Tableau IV-11 La turbidité de lixiviats en fonction de tempe à la T°=70C et VH_2O_2=10ml et C_{H2O2}= 40M……...76

Tableau IV-12 La turbidité de lixiviats en fonction de tempe à la T°=70C° et VH_2O_2=10ml et C_{H2O2}= 60M……...78

Tableau IV-13 La turbidité de lixiviats en fonction de tempe à la T°=70C° et VH_2O_2=10ml et C_{H2O2}= 80M……...…80

Tableau IV-14 La turbidité de lixiviats en fonction de tempe à la T°=70C° et VH_2O_2=10ml et C_{H2O2}=100 M…….82

Tableau IV-15 La turbidité de lixiviats en fonction de tempe à la T°=70C° et VH_2O_2=10ml et ...C_{H2O2}=110 M……..84

Tableau VI-16 : quelques bandes sur le spectre FTIR de lixiviat brut……..88

Tableau VI-17 : Récapitulatifs des résultats obtenu lors du traitement des lixiviats de CET Ain Defla…….91

Liste des figures

Chapitre : Généralités sur les lixiviats

Figure I.1 : Évolution de la composition du lixiviat et du biogaz au cours de La dégradation des déchets ……...11

Figure I.2: Processus de méthanisation ……..……..……..12

Chapitre II : Procédés de l'oxydation avancée

Figure II.1 : Différents procédés d'oxydation avancée ……..23

Figure II.2 : Traitement d'effluent par le procédé Fenton ……..29

Figure II.3 : Photo-excitation d'un semi-conducteur …….33

Figure II.4: Nombre de travaux publiés sur les Procédés d'Oxydation Avancée depuis 1989 …….34

Chapitre III : Produits et matériels utilisés

Figure III.1 : Photographie du montage expérimental utilisé ……...…44

Figure III.2 : Agitateur magnétique chauffant ……..…….....45

Figure III.3 : Photographie du pH mètre utilisé référence (HANNA, pH 209) ….....46

Figure III.4: photographie d'un turbidimètre référence (WTW TURB 550**)**……47

Figure III.5: photographie d**'**un conductimètre référence (EC 214 Hanna)……48

Figure III.6:photographie d**'**un Infra- Rouge référence(FTIR-8400 SHIMADZU)……...51

Figure III.7: photographie d'une pompe de filtration sous vide référence (vacuum pompe (RE3022C))……..51

Figure III.8: photographie DBO-mètre ……..…....53

Figure III.9: photographie d'un DCO–mètre ……..…….53

Figure III.10: photographie Spectrophotomètre utilisée référence (DR/4000 V Spectrophotomètre, 230 Vác | Hach USA)……..55

Figure III.11:Dispositif préliminaire montrant le procédé de dosage de nitrate …….….55

Figure III.12: Dispositif préliminaire montrant le procédé Dosage de l'Ammonium …….....56

Figure III.13: Dispositif préliminaire montrant le procédé de dosage de phosphates ……..…57

Chapitre IV : résultat et discution

Figure IV.1: Photographie d'un échantillon de lixiviat prise après atteindre une température de 20°C …….….62

Figure IV.2: Influence de la Température sur la dégradation d'une solution de Lixiviat (Ve=100ml, H2O2=10ml, pH=3 et l'autre Brut et le Blanc)……..……...62

Figure IV.3: Photographie d'un échantillon de lixiviat prise après atteindre une température de 40°C…….63

Figure IV.4 : Influence de la Température sur la dégradation d'une solution de Lixiviat (Ve=100ml, H2O2=10ml, pH=3 et l'autre Brut et le Blanc)……...64

Figure IV.5: Photographie d'un échantillon de lixiviat prise après atteindre une température de 60°C…….....65

Figure IV.6 : Influence de la Température sur la dégradation d'une solution de Lixiviats (Ve=100ml, H2O2=10ml, pH=3 et l'autre Brut et le Blanc)……...……65

Figure IV.7 : Photographie d'un échantillon de lixiviat prise après atteindre une température de 70C…… ……..…66

Figure IV.8: Influence de la Température sur la dégradation d'une solution de Lixiviat (Ve=100ml, H2O2=10ml, pH=3 et l'autre Brut et le Blanc)……...67

Figure IV.9: Influence de la Température sur la dégradation d'une solution de Lixiviat (Ve=100ml, H2O2=10ml, pH=3 et l'autre Brut et le Blanc)……...…...68

Figure IV.10 : Photographie d'un échantillon de lixiviat prise après atteindre une température de 100C°……..68

Figure IV.11: Photographie d'un échantillon de lixiviat prise après atteindre une concentration C=5 V……70

Figure IV.12 : Influence de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation d'une solution de Lixiviat……...…71

Figure IV.13 : Photographie d'un échantillon de lixiviat prise après atteindre une concentration C=10v..…….…….....73

Figure IV.14 : Influence de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation d'une solution de Lixiviat……...……73

Figure IV.15 : Photographie d'un échantillon de lixiviat prise après atteindre une concentration C=20 V ……..……...75

Figure IV.16 : Influence de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation d'une solution de Lixiviat……...……75

Figure IV.17 : Photographie d'un échantillon de lixiviat prise après atteindre une concentration C=40 V …….....77

Figure IV.18 : Influence de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation d'une solution de Lixiviat……...……77

Figure IV.19: Photographie d'un échantillon de lixiviat prise après atteindre une concentration C=60 V……..79

Figure IV.20 : Influence de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation d'une solution de Lixiviat……...……79

Figure IV.21 : Photographie d'un échantillon de lixiviat prise après atteindre une concentration C=80 V …….81

Figure IV.22 : Influence de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation d'une solution de Lixiviat……...……81

Figure IV.23 : Influence de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation d'une solution de Lixiviat……..……..…83

Figure IV.24: Influence de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation d'une solution de Lixiviat……...…….85

Figure IV.25 : Influence de déférent concentration de H_2O_2 sur la dégradation d'une solution de Lixiviat brut……...86

Figure IV.26 : Influence de déférent concentration de H_2O_2 sur la dégradation d'une solution de Lixiviat de pH=3……87

Figure IV.27 : spectrophotomètre FTIR du le lixiviat brut……...90

Figure IV.28 : spectrophotomètre FTIR de le lixiviat traité……..…90

Introduction générale

Depuis toujours l'eau a été indissociable de l'activité humaine, la raréfaction des ressources en eau et la dégradation de leur qualité constituent un défi majeur. En effet, l'un des facteurs qui gouvernent le développement des sociétés humaines est la préoccupation d'obtenir et de maintenir une provision adéquate d'eau.

Etant donné que les possibilités d'augmentation de l'offre d'eau sont chaque fois plus coûteuses, sur les plans économique et environnemental, les situations de rareté se développent et renforcent la nécessité d'une gestion rationnelle des eaux.

L'utilisation des eaux engendre un nouveau produit appelé effluent ou eau usée. En effet les charges polluantes contenues dans ces eaux ont des origines diverses, leur rejet dans le milieu naturel est la principale pollution qui affecte nos cours d'eaux et plus généralement tout le milieu naturel.

L'enjeu est désormais de taille car il faudra résoudre en même temps les questions relatives à la collecte des eaux, à leur traitement et envisager leur réutilisation saine, sans risque, pour faire face à la rareté de la ressource en eau.

Les quantités et les caractéristiques des eaux usées urbaines et industrielles de plus en plus importantes sont très variées et constituent un danger croissant pour le milieu naturel. Ils provoquent des altérations du milieu environnant à cause de leurs charges en matières en suspension et en polluants organiques dissous qui sont toxiques et peuvent être persistants.

Devant la croissance démographique, l'amélioration de la qualité de vie et la grande densité des zones urbaines, de nouvelles formes de pollution des eaux sont générées. En effet, l'enfouissement et le stockage des déchets solides doit permettre non seulement une gestion efficace des déchets mais aussi le traitement après drainage et récupération des deux effluents qui sont les biogaz et les lixiviats.

En effet, dès la phase de dépôt, les déchets sont soumis à des processus de dégradation liés à des réactions biologiques et physico-chimiques complexes. L'eau s'y infiltre et produit des lixiviats et du biogaz chargés de substances organiques et minérales qui engendrent une pollution essentiellement de type organique et métallique, en relation avec la biodégradation naturelle des déchets confinés et avec leurs composants anthropiques qui libèrent de nombreuses substances toxiques dans le milieu naturel, notamment dans l'atmosphère, les eaux souterraines et les cours d'eau.

De par leur charge polluante souvent importante, les lixiviats doivent subir un traitement d'épuration avant d'être rejetés vers le milieu naturel. Devant des réglementations de plus en plus strictes, en termes de rejet, les filières traditionnelles, qui dérivent du traitement des eaux usées (traitement biologique, osmose inverse, nano filtration...), ont dû évoluer avec

l'introduction de nouveaux procédés. Dans ce contexte, un nombre important de recherches ont porté sur une nouvelle classe de techniques d'oxydation : les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants organiques toxiques et "biologiquement récalcitrants".

Ces procédés reposent sur la formation ***in situ*** des radicaux hydroxyles ●OH qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que H_2O_2, Cl_2, ClO_2 ou O_3. Ces radicaux sont capables de minéraliser la quasi-totalité des composés organiques et organométalliques.

Les POA incluent des procédés d'oxydation chimique en phase homogène (Fe^{2+}/H_2O_2 (réactif de Fenton), O_3/OH^-, O_3/H_2O_2, etc.)

L'objectif de ce travail de mémoire est de montrer l'intérêt des procédés d'oxydation avancée électrochimique (oxydation anodique, procédé électro-Fenton), photochimique (procédé photo-Fenton) qui a pour objectif les traitements des lixiviats récoltés du CET de Ain Defla.

Chapitre I
Généralités sur les lixiviats

I. Lixiviats des centres d'enfouissement des déchets urbains :

I.1. Généralités :

L'eau est le vecteur principal de l'évolution d'une décharge. Les entrées d'eau dans un centre de stockage sont constituées de précipitations météoriques directes auxquelles s'ajoute l'eau apportée par les déchets eux-mêmes et les eaux de ruissellement qui entrent dans les alvéoles de stockage. Dans le cas des décharges de classe II, c'est-à-dire de déchets non dangereux, l'eau favorise la transformation bio-physico-chimique des déchets, le fonctionnement d'une décharge peut alors être assimilé à un réacteur complexe à multi-compartiments (biologique, minéral et organique) qui sont en permanence en contact les uns avec les autres et qui réagissent de façon interactive. L'ensemble de ces phénomènes conduit à la génération de métabolites gazeux, du biogaz et à l'entraînement par l'eau de molécules très diverses qui donnent lieu à des lixiviats, tous deux vecteurs essentiels de la charge polluante des centres de stockage de déchets non dangereux.

I.2. Définition des déchets :

Le déchet peut être définie de différentes manières selon le domaine et l'intérêt d'étude et parfois l'origine et l'état des déchets.

La loi N° 01-19 du 12/12/ 2001 article 3 de journal officiel de la république algérienne N° 77(2001), définit le déchet comme : 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 obligation de se défaire ou de l'éliminer. La diversité des produits de consommation excède maintenant la biodiversité.

Du fait de la composition de nos biens de consommation, il restera toujours des zones floues, des déchets dont le classement n'est pas simple à opérer **[1].**

I.3. Nomenclature des déchets :

Les déchets sont répertoriés et détaillés dans l'annexe II du décret exécutif N° 06-104 de 28 février 2006, fixant la nomenclature de déchets y compris les déchets spéciaux dangereux (DSD) (Elément 01 dans l'annexe I), il s'agit d'une classification systémique des déchets qui permet :

- L'attribution d'un numéro de code structuré formé de trois chiffres séparés entre eux par des points comme suit :

- Le premier chiffre représente la catégorie qui retrace le secteur d'activité ou le procédé dont le déchet est issu
- Le second chiffre représente la section, qui retrace l'origine ou la nature du déchet appartenant à la catégorie
- Le troisième chiffre représente la rubrique qui retrace la désignation du déchet
- L'identification de la classe des déchets : le concerné appartient à la classe des déchets ménagers et assimilés, inerte, spéciaux (DS) ou spéciaux dangereux (DSD)
- L'indication de la dangerosité du déchet spécial dangereux concerné ; Cette nomenclature permet à la fois de doter les administrations, les entreprises et les clients d'une terminologie de référence commune et de responsabiliser les entreprises dans la dépollution.

I.4. Classification des déchets :

a. Selon la nature :

Le guide des techniques communales pour la gestion des déchets ménagers et assimilés du ministère d'aménagement du territoire et environnement (2003), présente une classification des déchets selon leur nature physique en 03 catégories :

- Déchets solides : ordures ménagères, emballages, gravats…etc.
- Déchets liquides : huiles usagés, peintures, rejet de lavage….etc.
- Déchets gazeux : biogaz, fumées d'incinération ……..etc.

b. Selon leur origine :

1. Déchet urbains :

Tous déchets issus des ménages, déchets de commerce et de l'industrie assimilables aux déchets ménagers, déchets encombrants, déchets verts (greffage des arbres, espaces verts), déchet de nettoyage des voies publiques, déchets hospitaliers, la collecte de ces déchets doit être assurée par les collectivités **[2].**

2. Déchets urbains communaux :

Déchets ménagers (ordures ménagères, déchets encombrants, déchets collectés sélectivement) et déchets de composition analogue produits par les entreprises qui font l'objet d'une collecte publique, ainsi que les déchets issus des administrations communales.

3. Déchets urbains des entreprises :

Déchets de composition analogue aux déchets ménagers produits par les entreprises et qui font l'objet d'une collecte privée.

a. Déchets industriels :

NAGHEL(2003), évoque que l'ensemble des déchets industriels doivent être éliminés par leurs producteurs industriels, artisanats, commerçants, ils sont classés en 04 catégories **[3]** :

1. Déchets industriels banals (DIB) :

Son assimilables aux ordures ménagères et relevant du même type de traitement : il s'agit principalement d'emballages usagés, de chutes de productions industrielles et de déchet d'activités et commerciales comme ferrailles, métaux non ferreux, papiers-cartons, verre, textiles, bois, plastiques, etc.

2. Déchets industriels spéciaux (DIS) :

Ce type de déchets comprenant des substances toxiques qui nécessitent une collecte et un traitement particulier comme les mâchefers, les aérosols, produits de jardinage, produits de bricolage, thermomètre au mercure **[3].**

- **Déchets inertes**

Composés déblais, gravats, matériaux de démolition produit par les entreprises de travaux publics [4].

- **Déchets agricoles**

L'activité agricole peut générer 03 types de déchet :

- Des résidus de l'industrie agroalimentaire
- Des déchets de cultures
- Des déjections animales de l'éleva

d. Classification selon la législation Algérienne :

La loi N 01-19 du 12 décembre 2001relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets arrête les définitions de six grandes familles de déchets, qui sont :

- **Déchets ménagers et assimilés**

Tous les déchets issus des ménages ainsi que les déchets similaires provenant des activités industrielles, commerciales, artisanales qui, par leur nature et leur composition sont assimilables aux déchets ménagers.

- **Déchets encombrants**

Tous déchets issus des ménages qui en raison de leur caractère volumineux ne peuvent être collectés dans les mêmes conditions que les déchets ménagers et assimilés comme :

Canapés, fauteuil les, tables, vieux meubles

- **Déchets spéciaux(DS)**

Tous déchets issus des activités industrielles, agricoles, de soins, de services et toute autres activités qui en raison de leur natures et de la composition des matières qu'ils contiennent ne peuvent pas être collectés, transportés et traités dans les même conditions que les déchets ménagers et assimilés et les déchets inertes.

- **Déchets spéciaux dangereux (DSD)**

Tous déchets spéciaux qui par constituants ou par les caractéristiques des matières nocives qu'ils contiennent sont susceptibles de nuire à la santé publique et /ou à l'environnement.

- **Déchets d'activité de soin**

Tous déchets issus des activités de diagnostique, de suivi et de traitement préventif ou curatif, dans les domaines de la médecine humaine et vétérinaire comme les seringues, milieux de culture, fragments anatomiques, pansements, etc.

- **Déchets inertes**

Tous déchets provenant notamment de l'exploitation des carrières, des mines, des travaux de déplétion, de construction ou de rénovation, qui ne subissent aucune modification physique chimique, ou biologique lors de leurs mise en décharge, et qui ne sont pas contaminés par des substances dangereuses ou d'autres éléments générateurs de nuisance, susceptibles de nuire à la santé et /ou à l'environnement.

- **Déchets radioactifs**

Ainsi, le décret présidentiel N°05-119 du 11/04 /2005 relatif à la gestion des déchets radioactifs a mis en évidence la notion des déchets radioactifs qui représentent les matières contenant ou

contaminée par des radioéléments à des concentrations ou activités supérieures aux limites d'exemption et pour laquelle aucune utilisation n'est prévue.

La réglementation algérienne n'a pas traité les déchets ultimes. Selon la réglementation française les déchets ultimes sont les déchets résultant ou non du traitement d'un déchet et qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économique du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant et dangereux, cette définition est par nature, Instable dans le temps **[4].**

Pour le déchet ultime du futur ce n'est plus celui d'aujourd'hui, car la notion de déchet ultime évoluera selon le progrès des procédées de traitement des déchets **[5].**

I.5. impact des déchets :

L'augmentation continue de la population humaine et le changement des modes de consommation entrainent forcément la multiplication des déchets solides des diverses origines (ménagers, industriels, hospitaliers, agricoles …, etc.).Dans les pays en développement (PED) ; la décharge constitue l'issue ultime pour plus de 90% de déchets récoltés **[6].**

I.6. Fonctionnement d'une décharge :

Le fonctionnement d'une décharge peut être assimilé à un réacteur bio-physico-chimique donnant lieu à des réactions et à des évolutions complexes qui aboutissent à la transformation chimique, physique et biologique des déchets. Du fait des conditions géologiques et hydrologiques du site, de la nature des déchets stockés et du mode de gestion de l'exploitation, chaque décharge est un cas unique. Il n'est donc pas envisageable de déterminer avec précision un mode d'évolution qui serait applicable à tous les centres. Cependant, certains phénomènes sont communs à la majorité des sites et peuvent être quantifiés permettant ainsi de caractériser l'évolution d'une installation de stockage, en particulier, en ce qui concerne les aspects biologiques, physico-chimiques, hydrauliques et géotechniques.

- Les matières biodégradables mises en décharge font l'objet d'une évolution biologique sous l'action des bactéries aérobies puis des bactéries anaérobies.
- En l'absence de dispositions particulières, l'eau qui s'écoule à travers la masse des déchets produit des lixiviats en se chargeant de substances chimiques ou biologiques.
- Des réactions chimiques ou physiques conduisent à la destruction partielle de la matière et à la solubilisation de certaines espèces ou à leur transformation en gaz.

- Les déchets stockés, et souvent les sols qui les entourent, sont constitués de matériaux hétérogènes sur le plan de leur qualité physique. Les casiers et les alvéoles subissent donc des tassements qui modifient leurs caractéristiques mécaniques et géotechniques.

I.7. Les phases d'évolution des lixiviats:

I.7.1. Introduction :

La législation européenne définit le lixiviat comme étant « tout liquide filtrant par percolation des déchets mis en décharge et s'écoulant d'une décharge ou contenu dans celle ci» (Art 2, (i) Directive européenne sur les décharges, adoptée le 27 avril 1999). Plus communément, le lixiviat provient de l'eau qui percole à travers les déchets en se chargeant bactériologiquement et chimiquement en substances minérales et organiques dissoutes ou en suspension.

La compréhension de la genèse des lixiviats implique non seulement la connaissance de la nature des déchets enfouis et le mode d'exploitation du centre de stockage des déchets (hauteur des déchets, surface exploitée, compactage…) mais aussi l'étude des interactions entre l'eau et les déchets. Les mécanismes de la genèse des lixiviats sont très complexes, ils sont de natures biologique et physico-chimique **[7]**.

I.7.2. Les mécanismes physico-chimiques:

L'évolution du pH, du pouvoir tampon, de la salinité et du potentiel d'oxydoréduction des solutions percolant à travers les déchets. Ces solutions mettent en oeuvre des mécanismes chimiques de solubilisation, de complexation, d'oxydoréduction, d'adsorption, de neutralisation et de transfert de matière.

I.7.3. Les processus biologiques:

Les processus biologiques aérobies et anaérobies jouent un rôle prépondérant dans la genèse des lixiviats. En effet, les déchets enfouis servent de substrats aux micro-organismes hétérotrophes (bactéries, levures, champignons) responsables de la dégradation de la fraction organique fermentescible. Les effets de cette activité microbiologique peuvent être multiples, directs ou indirects et déclencher des phénomènes physico-chimiques secondaires.

Il en résulte alors une modification des conditions du milieu (pH, température, potentiel d'oxydoréduction) **[8]**.

I.7.4. Évolution des déchets :

Au cours de l'exploitation d'une décharge, on distingue cinq phases de décomposition des ordures ménagère **[9]**.

➢ Phase aérobie

Au moment de la mise en place des déchets, l'oxygène présent est consommé (décomposition aérobie). L'activité des bactéries aérobies strictes permet la dégradation de la matière organique facilement dégradable et oxydable. A partir d'une modélisation obtenue sur le site de Montech, **[10]** estiment qu'en moyenne 5 à 15 % de la matière organique biodégradable est consommée. De plus, cette phase est caractérisée par une élévation de la température entre 50 et 70 °C. Cette phase dure de quelques jours à quelques semaines.

➢ Phase de transition

Elle représente le passage progressif des conditions aérobies aux conditions anaérobies. Elle se caractérise par une chute du potentiel redox (le milieu devient réducteur) et une augmentation de la DCO (demande chimique en oxygène, proportionnelle à la concentration en matière organique) **[11]**. Elle dure de quelques jours à quelques semaines.

➢ Phase acétogénique

Cette phase peut s'étendre sur plusieurs années voire plusieurs décennies. Elle est caractérisée par la présence de bactéries dites "acétogènes" qui hydrolysent et transforment la matière organique par fermentation produisant des molécules simples et solubles (acides gras, ammoniaque) **[12]**. Les lixiviats produits durant cette période possèdent de fortes valeurs en DBO (demande biochimique en oxygène) et un pH acide. Ces propriétés agressives facilitent la dissolution d'autres composés tels que le fer, le manganèse, le zinc, le calcium et le magnésium **[13]**.

➢ Phase méthanogénique

Cette étape de biodégradation de la matière organique correspond à la production de méthane (de l'ordre de 50 à 60 % en volume) et de dioxyde de carbone (teneurs comprises entre 40 et 60% en volume) à partir des produits organiques issus des étapes métaboliques précédentes, exceptée la formation de biogaz, le lixiviat présente une faible

DCO représentative d'une matière organique difficilement biodégradable (Figure 1). La méthanogenèse est assurée par les bactéries méthanogènes qui sont des bactéries anaérobies strictes très particulières du point de vue structurel et physiologique et qui font partie de la classe des Archaebactéries **[14]**. Elles ne sont capables de consommer qu'un nombre restreint de substrats organiques nécessaires pour leur croissance et leur développement tels que le formate,

l'acétate et le méthylamine. Au cours de cette étape, la concentration en acide acétique (substrat principal de la méthanogènese) diminue rapidement conduisant à une augmentation des valeurs de pH **[15]** (Figure 1).

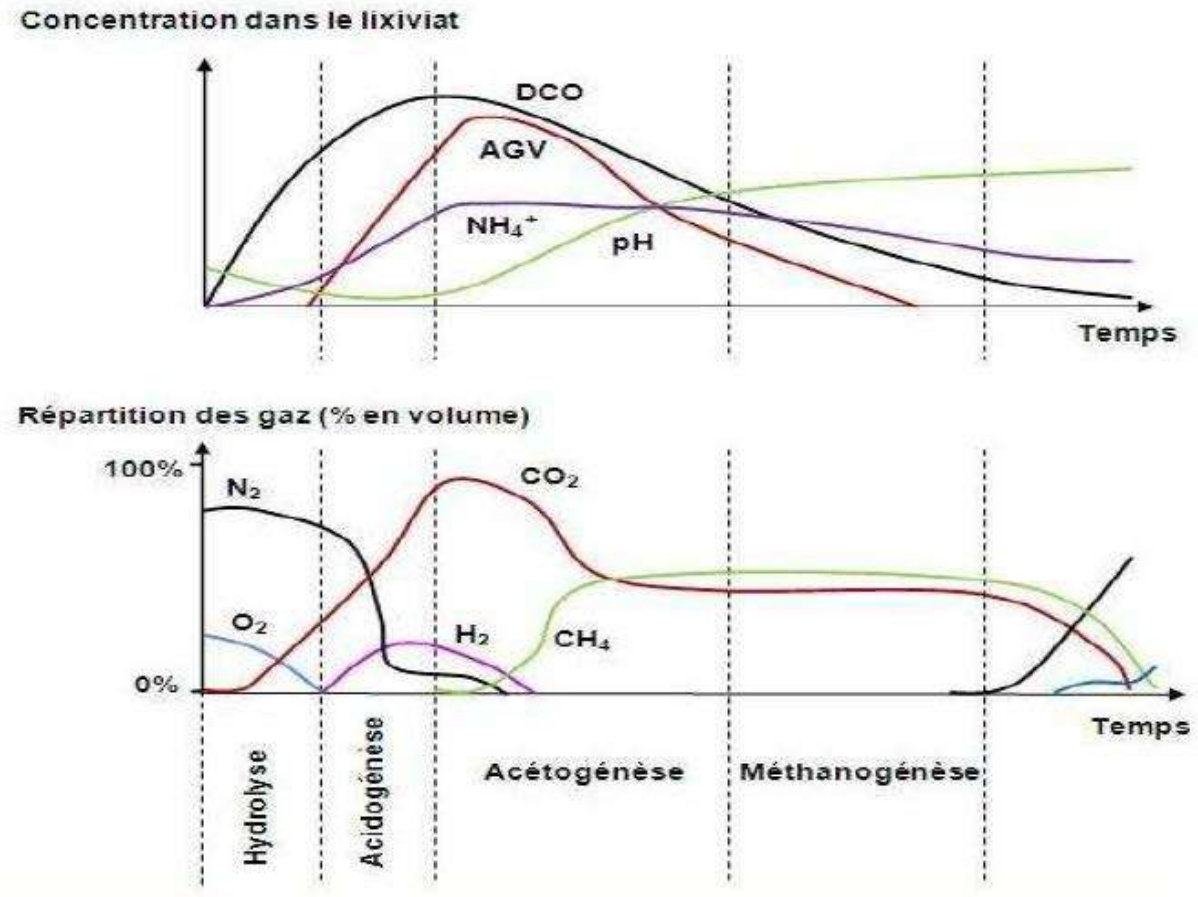


Figure I.1 : Évolution de la composition du lixiviat et du biogaz au cours de la dégradation des déchets **[16,17]**.

Il existe deux voies métaboliques de production du méthane **[18]** :

_ La réduction du dioxyde de carbone, des bicarbonates ou carbonates (respiration anaérobie) en méthane (en présence de dihydrogène) par les bactéries méthanogènes

- selon la réaction suivante (Figure 1) :

$$4H_2 + HCO^- + H^+ \rightarrow CH_4 + 3H_2O \qquad (1)$$

- La production de méthane à partir de l'acétate (acétoclastie) (Figure 2) :

$$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^- \qquad (2)$$

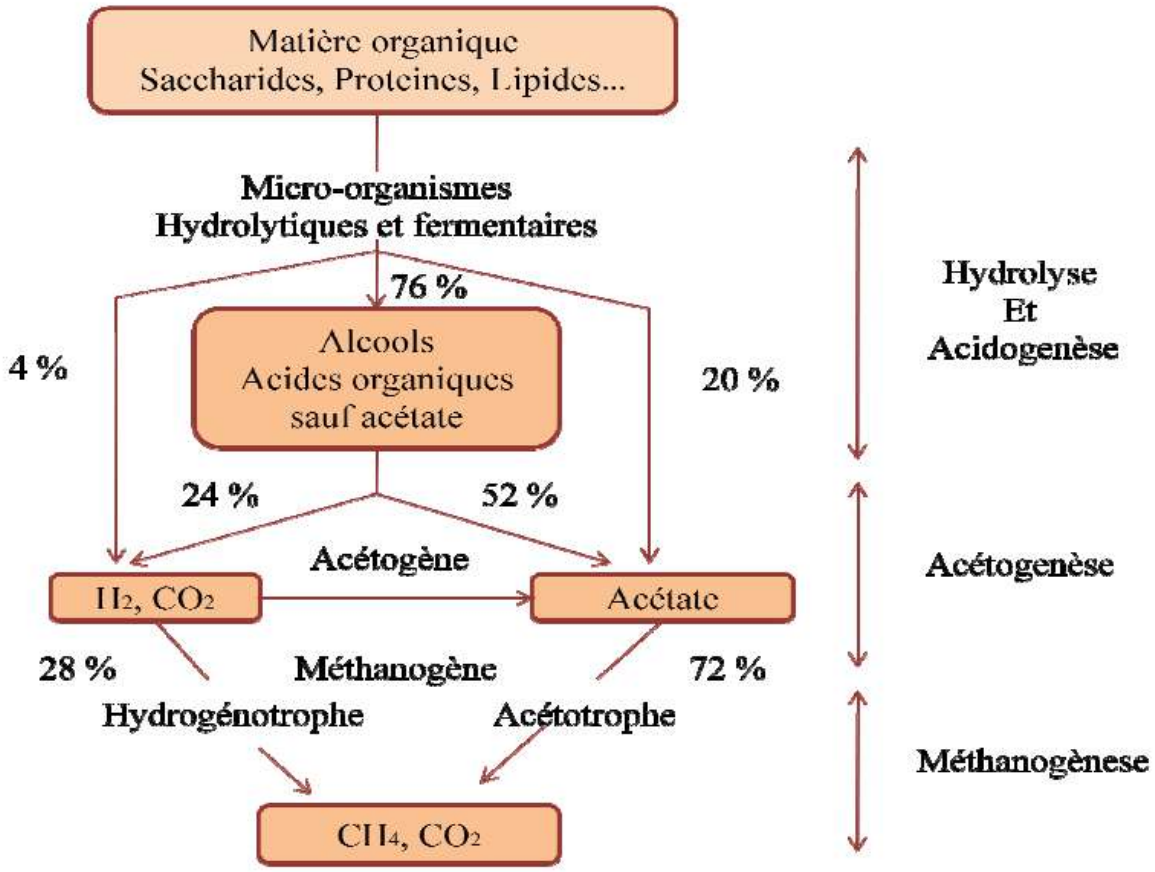


Figure I.2: Processus de méthanisation **[19]**.

- **Phase de maturation**

C'est la phase finale de maturation s'accompagne d'une chute de entrée progressive d'air au sein du milieu partie représentée par de la DCO dure le relargage des métaux lourds fortement retenus aux composés organiques ou à des espèces réduites (sulfures).

I.8. Types de lixiviats:

Suivant le stade d'évolution biologique des déchets, trois types de lixiviats ont été distingués.

I.8.1. Les lixiviats jeunes (< 5 ans) :

Ces lixiviats se caractérisent par une charge organique élevée **[1]** relativement biodégradable (seuil de biodégradabilité DBO DBO5/DCO > 0,3) constituée principalement d'acides gras volatils. Ces lixiviats peuvent être chargés en métaux (jusqu'à 2 gL^{-1}) du fait de leur pH relativement bas (< 6,5). Ils correspondent aux premières phases non méthanogènes de l'évolution d'une décharge **[20]**.

I.8.2. Les lixiviats intermédiaires :

Au fur et à mesure que la décharge vieillit et que les déchets se stabilisent, la charge organique diminue et les acides gras volatils se raréfient (20 à 30% de la charge du lixiviat) au profit de composés de hauts poids moléculaires. L'émergence de ces composés tend à diminuer la biodégradabilité du lixiviat. De ce fait, le pH est voisin de la neutralité et la charge en métaux devient négligeable. Ces lixiviats correspondent globalement à la phase méthanogène stable.

I.8.3. Les lixiviats stabilisés (> 10 ans) :

Ils sont caractérisés par une faible charge organique, composée essentiellement de substances humiques (acides fulviques et humiques) de hauts poids moléculaire (la DCO dépasse 3000 mg L-1) **[7,21]** qui sont réfractaires à la biodégradation (DBO5/DCO < 0,1). Ces lixiviats stabilisés correspondent à la phase de maturation de la décharge. Le tableau I-1 présente les principales caractéristiques des différents types de Lixiviats.

Tableau I-1: Caractéristiques principales des différents types de lixiviats **[20]**

	Lixiviat jeunes	**Lixiviats intermédiaires**	**Lixiviats stabilisés**
Age de la décharge	$< 5\ ans$	5 à 10 ans	$> 10\ ans$
pH	$< 6{,}5$	6,5 à 7,5	$>7{,}5$
DCOgL^{-1}	10 à20	5 à10	< 5
DBO_5/DCO biodégradibilité	$> 0{,}5$ bonne	0,1 à 0,5 assez faible	$< 0{,}1$ très faible
AGV^*% du Cot	> 70	5 à 30	< 5

AGV* : acides gras volatils

En résumé, les lixiviats d'une vieille décharge sont donc globalement moins chargés que ceux d'une jeune décharge mais plus difficiles à traiter. Hormis l'évolution dans le temps, la composition des lixiviats dépend évidemment de la nature des déchets enfouis, de la présence ou l'absence de la matière organique fermentescible et des conditions climatiques conjuguées

I.9. Mécanismes de formation des lixiviat:

Les lixiviats sont produits lorsque la teneur en humidité dépasse la valeur maximale de rétention qui est définie comme la valeur maximale de liquide que peut retenir un milieu poreux sans produire de percola **[22]**. Ce processus dépend de plusieurs facteurs :

Facteurs climatiques et hydrogéologiques : les pluies, la neige, l'intrusion des eaux souterraines ;

- Qualité des déchets : l'âge, la perméabilité, la teneur initiale en humidité, la taille des particules… ;
- L'exploitation et la gestion du site : compactage, végétation, couverture, recirculation, irrigation… ;
- Mécanismes internes : décomposition des composés organiques, formation de biogaz et de la chaleur.

Après la première dégradation aérobie au début de l'enfouissement, la première phase de décomposition anaérobie est une fermentation acide ; les percolas « jeunes » sont riches en acides gras volatils (AGV) qui peuvent représenter jusqu'à 95% du carbone organique total, ce caractère acide du lixiviat permet de solubiliser les métaux présents dans les déchets. Au cours du temps, l'évolution biologique complémentaire consiste en une digestion anaérobie pendant laquelle les AGV sont métabolisés. Les produits résultants de cette métabolisation sont des gaz (CO_2 et CH_4 essentiellement) et des molécules stabilisées (acides fulviques et humiques). Dès lors, au fur et à mesure de son vieillissement, une décharge produira un
lixiviat de plus en plus pauvre en AGV ou en petites molécules biodégradables. Parallèlement, le lixiviat verra sa charge en molécules de hauts poids moléculaires augmenter, c'est le phénomène d'humification **[23]**.

I.10. Quantification des lixiviats :

L'évaluation des volumes de lixiviats produits peut être obtenue en faisant un bilan hydrique en tenant compte des conditions naturelles et du mode d'exploitation **[24]** :

$$P + E_D + R_1 = I + E + E_{TR} + R_2 \qquad (3)$$

où :

- P est le volume des précipitations ;
- E_D est le volume d'eau apporté par les déchets ;
- R_1 est le volume d'eau apporté par ruissellement ;
- I est le volume de lixiviats infiltrés dans le sous-sol à travers le fond de la décharge ;
- E est le volume de lixiviats collectés ;

- E_{RT} est le volume d'eau éliminé par évapotranspiration réelle ;
- R_2 est le volume d'eau exporté de la décharge par ruissellement.

Cette approche très conceptuelle ne rend pas totalement compte de la complexité des phénomènes réels mais fournit des indications sur la sensibilité des systèmes à travers l'analyse paramétrique. Elle permet de prévoir l'évolution du système dans le temps à partir de modèles calés sur les observations de terrain.

I.11. Composition des lixiviats :

Les compositions chimiques et biochimiques des lixiviats sont non seulement très diverses mais aussi variables dans le temps et dans l'espace.

Pronost et Matejka**[25]** relèvent classiquement quatre types de polluants :

- La matière organique dissoute ou en suspension, issue de la biomasse, exprimée généralement en DCO (les AGV, les substances humiques et fulviques…) ;
- Les micropolluants organiques (hydrocarbures, composés aromatiques…) ;
- Les composés minéraux majeurs sous forme ionique ($Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, NH_4^{+}, Fe^{2+}, Hco^{3-}, cl^{-}, SO_4^{2-}$ ……)ainsi que d'autres composés tels que les borates, les sulfites… **[26]**;
- Les cations de métaux lourds à l'état de traces, sous forme majoritairement complexée pardes ligands minéraux ($HCO^{3-}, Cl^{-}, SO_4^{2-}$) ou organiques (macromolécules de type humique et fulvique).
- D'autre part, les lixiviats peuvent aussi contenir certains micro-organismes pathogènes **[27]**. Plus de 200 familles de composés organiques ont pu être identifiées au cours des nombreuses études menées sur la caractérisation des lixiviats des décharges **[28,29]**.
- La composition globale des lixiviats est le plus fréquemment déterminée grâce à des analyses physico-chimiques. La qualité physico-chimique dépend de nombreux facteurs qui sont cités dans les paragraphes précédents.

Étant donnée la synergie de l'ensemble des facteurs mentionnés ci-dessus, il est difficile de prédire la composition moyenne d'un lixiviat d'un site donné.

I.12. Types de polluants présents dans les lixiviats :

➢ Acides gras

Les acides gras sont d'importants constituants du monde animal et végétal. Ils se répartissent en grandes familles selon le nombre de double liaisons éthyléniques qu'ils possèdent : les acides gras saturés (aucune double liaison) ramifiés ou non, monoinsaturés (une seule double liaison) et polyinsaturés (au moins deux doubles liaisons).

➢ Composés ligno-cellulosiques

Les composés ligno-cellulosiques (cellulose, hémicelluloses et lignine) retrouvés en décharge sont principalement dus aux 12 % de déchets verts (bois, herbe, feuilles) et aux 25% de papiers, cartons et journaux entreposés **[30]**. Leur présence est un très bon indicateur du règne végétal.

➢ Composés associés aux matières plastiques

Les matières plastiques se définissent comme le mélange d'un polymère (ou résine) et de divers additifs donnant un produit fini. Les déchets ménagers se composent d'environ 11% (poids humide) de matières plastiques particulièrement réfractaires à la dégradation en décharge **[30]**. Cependant, l'appauvrissement en substrats et le lessivage permanent déchets permettent tout de même la libération de certains constituants de ces matières. Les plastifiants et les stabilisants sont les principaux composés ajoutés aux résines pour leur conférer diverses propriétés chimiques, physiques et mécaniques. Néanmoins, le simple greffage de ces additifs sur la structure du polymère les rend potentiellement mobilisables et fait d'eux des polluants. Ces additifs peuvent donc être présents aussi dans les eaux naturelles.

De la même manière, les lixiviats de décharges peuvent capter ces composés en lessivant les déchets.

➢ Les plastifiants

Les plastifiants sont des esters organiques ajoutés aux polymères afin d'accroître la flexibilité et la robustesse du produit final par une modification interne de la molécule du polymère. Les principaux plastifiants utilisés sont les esters d'acides dicarboxyliques de haut point d'ébullition appelés ***"phtalates"***.

Les phtalates sont principalement utilisés dans la fabrication du polychlorure de vinyle souple (80%) **[31]**, mais peuvent aussi être utilisés dans les revêtements de sol (phtalate de butylbenzyle [BBP] ; phtalate de di-isononyle [DINP] ; phtalate de di-(2-éthylhexyle) [DEHP]), les câbles (exemple : électriques), le matériel médical (DEHP est utilisé dans les poches et les tubulures) les emballages alimentaires, les garnitures de voiture, papeterie, les matériaux de construction. Ils peuvent aussi être incorporés dans les encres, les pigments, les peintures, les laques et les adhésifs.

Bien que les phtalates ne soient pas très toxiques, une exposition aigue à long terme à ces produits peut causer des dommages au niveau du foie et des testicules chez les mammifères et la mort des espèces aquatiques. Les phtalates peuvent aussi engendrer des modifications dans la

mobilité et la biodiversité de certaines substances toxiques comme les biphényles polychlorés et les ions métalliques **[32]**.

Les phtalates ont été identifiés dans de nombreux échantillons provenant de l'environnement comme le compost des déchets solides municipaux **[33]**, les eaux usées et leurs boues **[34]**, les rivières **[32]** et les lixiviats des décharges **[31]**.

Comme les plastifiants sont des produits faiblement biodégradables, les méthodes communes de traitement des lixiviats s'avèrent peu efficaces pour dégrader ces produits. Les plastifiants peuvent donc persister dans la nature et contaminer les eaux souterraines et superficielles.

Parmi les phtalates qui sont largement utilisés dans les industries de plastique on cite:

Obtenu au moyen d'une réaction entre l'alcool n-butylique et l'acide phtalique, c'est un liquide incolore neutre et sans odeur, il est soluble dans tous les solvants organiques classiques **[35]**. Le DBP est utilisé en cosmétologie et en parfumerie (exemple : laques pour les cheveux, vernis à ongles)

C'est un phtalate obtenu par réaction entre un alcool butylique et un alcool benzylique avecl'acide phtalique. Ce phtalate est utilisé principalement dans les encres pour impression sur lespolyoléfines

Le DEHP est un liquide huileux incolore et inodore Il est utilisé comme additif dans beaucoup de matériaux de construction en PVC.

Les phtalates sont les principaux plastifiants utilisés dans la fabrication des matières plastiques, mais d'autres types de plastifiants sont aussi employés. Il s'agit essentiellement

des composés synthétisés chimiquement comme les adipates (Bis (2-ethylhexyl) adipate), les glycolates, les sébacates, les sulfonamides et d'autres. Ils assurent également la protection des résines plastiques mais leur utilisation est plus spécifique à un besoin ou à une exigence.

- **Les stabilisants**

Les stabilisants sont des additifs introduits dans les matières plastiques, ils assurent une protection contre l'altération des matériaux provoquée par la chaleur, l'oxydation ou les rayonnements solaires. Lors de la mise en forme, de l'entreposage ou du vieillissement, la plupart des polymères subissent une certaine dégradation que les anti oxydants peuvent empêcher ou retarder. Le principal stabilisant qu'on trouve dans les lixiviats est le bisphénolA**[36]**.

➢ Les phénols

Les phénols sont principalement utilisés en tant qu'intermédiaires :

- Dans l'industrie des matières plastiques (résines phénoliques, bisphénol A…).
- Pour la fabrication de plastifiants, d'adhésifs, de durcisseurs, de dissolvants et d'isolants.

Ils sont également utilisés dans une moindre mesure en tant que composant dans lescosmétiques et les médicaments.Les phénols ont été identifiés dans plusieurs lixiviats **[29, 37, 38]**.

➢ Les pesticides

Les pesticides sont utilisés en quantité considérable depuis plus d'un demi-siècle par l'agriculture intensive. On retrouve des résidus de pesticides partout même dans les lixiviats comme le lindane, le bentazone, le 2,6- dichlorobenzamide, l'atrazine… **[29]**

➢ Les métaux lourds.

Plusieurs métaux lourds ont été identifiés dans les lixiviats à de faibles concentrations comme le Mg, Fe, As, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Ni et le Zn. Les métaux lourds existants dans les déchets migrent pendant plusieurs années dans les décharges **[39]**. Cette capacité de migration peut être améliorée par la formation de complexes très stables avec la matière organique ainsi que la matière colloïdale existante dans les lixiviats **[40,41].**

Les polluants sont classés par famille. C'est le résultat d'une compilation de données réalisée à partir de 27 publications internationales faisant état de lixiviats de décharges situées principalement en Europe et aux
Etats-Unis et couvrant une période allant de 1977 à 2000 **[42]**. Ces décharges sont majoritairement des décharges d'ordures ménagères

I.13. Impact des lixiviat sur l'environnement et la sante humaine :

Suite au dépôt dans une décharge, les déchets sont soumis à des processus de dégradation liés à des réactions biologiques et physico-chimiques complexes. L'eau s'y infiltre et produit des lixiviats et du biogaz chargés en substances organiques ou minérales qui engendrent un pollution essentiellement de type organique et métallique en relation avec la biodégradation naturelle des déchets confinés et avec leurs composants anthropiques qui libèrent de nombreuses substances toxiques dans le milieu naturel

Sur les sites de décharges on rencontre essentiellement trois types de pollution : pollution par les matières organiques et/ou minérales, pollution par les métaux lourds et pollution par les microorganismes **[43]**.

➢ Pollution par les matières organiques et minérales

La composition des lixiviats est une photographie de l'état des déchets à un certain moment de leur dégradation **[44]**, en étudiant plusieurs sites, ont défini les fourchettes de fluctuations de la composition physico-chimique des lixiviats d'ordures ménagères. La fraction minérale des lixiviats est essentiellement constituée de chlorures, sulfates, bicarbonates, potassium, sodium et ammonium. La partie organique est liée à l'âge des déchets. La matière organique peut se retrouver dans les eaux de surface et souterraines quand les conditions minimales d'enfouissement de déchets ne sont pas respectées.

Cependant, même si dans certaines décharges on assiste à la mise en place des géomembranes, la durée de vie de ces matériaux est mal connue vu qu'ils sont soumis à l'agressivité chimique des lixiviats. Une éventuelle fuite dans ces membranes peut occasionner la contamination de la nappe

➢ Pollution par les métaux lourds

La migration des métaux lourds dans les sols (à partir de décharge dés déchets suite à lixiviation) et leur infiltration vers les eaux souterraines met en jeu un grand nombre de phénomènes : solubilisation à pH acide, complexation par la matière organique de type humique, précipitation à pH basique, rétention des matières en suspension sur des particules de sol, adsorption des ions ou des molécules à la surface des grains de matrice poreuse, phénomène d'échange d'ions… **[45]**.

➢ Pollution par les microorganismes

L'effectif bactérien dans le lixiviat brut oscille entre $0.4 \times 10^6 \ et \ 0.34 \times 10^6$bactéries$mL^{-1}$et la biomasse bactérienne varie entre$8.78 \ et \ 77.5 \mu g CL^{-1}$,

Plusieurs maladies hydriques sont causées par la consommation des eaux contaminées par les lixiviats qui contiennent des microorganismes pathogènes. Durant la dernière décennie, les problèmes relatifs à l'eau sont devenus de plus en plus vastes, avec l'émergence de nouvelles maladies infectieuses et la réémergence d'autres qui sont déjà connues, (salmonelle, choléra, shigellose) **[43]**.

D’après une étude toxicologique officielle conduite dans 56 décharges de déchets municipaux au Cameron (Bamenda et Yaoundé), 133 produits chimiques toxiques (dont 32 causent le cancer, 10 causent des malformations et 21 causes des endommagements génétiques) ont été mis en évidence comparés à 72 produits dans les décharges de déchets industriels **[46]**.

Chapitre II
Procédés de l'oxydation avancée

II.1. INTRODUCTION

L'industrialisation intensive qui a vu le jour au cours du dernier siècle a causé l'apparition dans l'environnement des polluants émergents réfractaires. Ces substances dite sbiorécalcitrantes peuvent entraîner une contamination chez les êtres vivants **[47]**. De plus, certains de ces composés sont reconnus pour causer des effets

Cancérigènes et mutagènes, ou peuvent interférer avec le système hormonal des êtres vivants (perturbateurs endocriniens). Au nombre de ces polluants couramment décelés dans les rejets

Industriels et urbains, se trouvent des hormones et dérivés hormons aux, des composés phénoliques, des antibiotiques, des organochlorés, des produits cosmétiques etc., les quels composés sont à l'origine de nombreuses perturbations de la faune aquatique et constituent un risque pour la santé humaine **[48]**.

Ces contaminants échappent pour la plupart au traitement classique des eaux usées. La présence de ces polluants émergents dans l'environnement constitue un sujet de préoccupation pour la plus part des agences environnementales des pays industrialisés (Canada, États-Unis et Communauté européenne) **[49]**. Dans l'optique de limiter l'arrivée de ces divers types de contaminants réfractaires dans l'environnement, des stratégies de traitement efficaces et écologiques ont été développées. Parmi ces stratégies se trouve l'application des procédés d'oxydation avancée POA. Il s'agit de procédés de traitement oxydatif qui peuvent être regroupés en quatre catégories :

- ✓ Procédés d'oxydation chimique en phase homogène (H_2O_2/Fe^{2+} etH_2O_2/O_3);
- ✓ Procédés photo catalytiques en phase homogène et/ou hétérogène (H_2O_2/UV, O_3/UV, Fe^{2+}/H_2O_2/UV etTiO_2/UV) ;
- ✓ Procédés d'oxydation sono chimique ;
- ✓ Procédés d'oxydation électrochimique.

Ces technologies sont toutes basées sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles (OH^o) qui sont des espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels (Figure 3) **[50]**. Par exemple, les radicaux hydroxyles peuvent oxyder un grand nombre de composés organiques avec une vitesse d'oxydation largement supérieure à celle de l'ozone (109 fois plus élevée) **[51]**. Les radicaux libres sont des espèces hautement actives susceptibles de réagir avec la quasi -totalité des molécules organiques. Ces composés réagissent avec les doubles liaisons -C–C- et attaquent les noyaux aromatiques, composants majeurs des composés réfractaires **[52]**.Ces POA ont été appliqués dans plusieurs secteurs, pour le traitement des eaux de surface

et souterraines **[51]**. Pour l'élimination des odeurs et des composés organiques volatiles **[53]**. La décoloration des eaux de pallier certaines contraintes spécifiques des POA et faciliterainsi leur insertion dans les filières de traitement des eaux etdes effluents industriels. Ce document a pour objectif de faire une synthèse des différents POA, d'en expliquer leur principe de fonctionnement, de déterminer les différents paramètres les gouvernant, ainsi que leurs applications dans le traitement des eaux et des effluents.

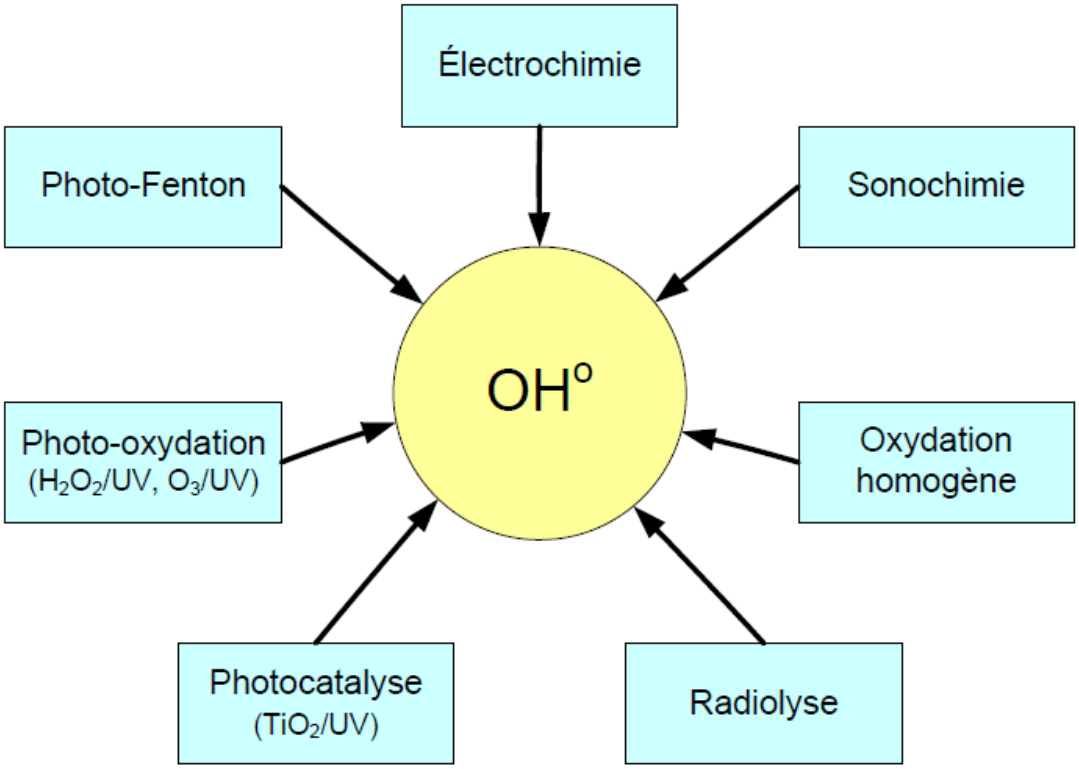


Figure II.1: Différents procédés d'oxydation avancée.

II.2. Procédés de traitement des lixiviats :

a. Les méthodes biologiques:

Grâce à sa fiabilité, sa simplicité et son rapport coût-efficacité élevé, le traitement biologique est couramment utilisé pour le traitement de la majeure partie du lixiviats contenant des concentrations élevées de DBO **[54-56]**. La biodégradation des composés organiques est effectuée par le biais de micro-organismes pour donner du dioxyde de carbone et des boues, dans les conditions aérobies, et du biogaz (un mélange composé principalement de CO_2 et CH_4) dans les conditions anaérobies **[57]**. Les traitements biologiques se sont révélés très efficaces pour éliminer les matières organiques et azotées des jeunes lixiviats lorsque le DBO/DCO a une valeur élevée (>0,5). Avec le temps, la présence importante de composés

réfractaires (principalement des acides humiques et fulviques) tend à limiter l'efficacité du processus.

➢ Traitement aérobie

Les traitements biologiques aérobies font appel aux micro-organismes naturellement présents dans le milieu naturel pour dégrader les polluants présents. L'apport d'oxygène peut être naturel (le vent ou système de cascade) dans les petites installations de lagunage ou artificiel (turbine ou diffusion de microbulles) et dans les stations d'épuration de type "boues activées".

Les bactéries peuvent être libres (boue activée, lagunage) **[58,59]** ou fixées (lit bactérien, filtres plantés, filtres à sable, bio-filtre) **[60]** ou même sous forme de bio disques.

Même si les processus aérobies se sont révélés efficaces pour l'élimination des polluants organiques et de l'ammoniac, beaucoup d'inconvénients nous mènent à se concentrer sur d'autres technologies.

Parmi ces inconvénients on cite :

- La demande d'une grande période d'aération **[61]** ;
- La haute demande énergétique et l'excès de la production de boues **[62]**
- Une inhibition microbienne due à la haute teneur en azote ammoniacal **[57]**.

➢ Traitement anaérobies

Contrairement au traitement aérobie, la digestion anaérobie consomme peu d'énergie et produit très peu de matières solides. En outre, il est possible d'utiliser le CH_4 produit pour réchauffer le digesteur qui travaille habituellement à 35 °C. Le principal inconvénient de ce procédé est sa sensibilité aux substances toxiques **[63]**.

b. LES MÉTHODES PHYSICO-CHIMIQUES

➢ Flottation

Pendant de nombreuses années, la flottation a été largement utilisée, elle est basée sur l'élimination des colloïdes, des ions, des macromolécules, des micro-organismes et des fibres **[64]**. Cependant, jusqu'à ce jour, très peu d'études ont été consacrées à l'application de la flottation pour le traitement des lixiviats **[65].** Ont étudié l'utilisation d'une colonne de flottation comme une étape de post-traitement pour éliminer l'acide humique résiduel (composés non biodégradables) des lixiviats de décharges. Sous les conditions optimales, près de 60% d'acide humique a été éliminé.

➢ Coagulation-Floculation

La Coagulation floculation peut être utilisée avec succès dans le traitement des vieux lixiviats **[66]**. Elle est largement utilisée comme un prétraitement **[67]** avant l'osmose inverse ou avant les procédés biologiques ou encore comme la dernière étape de traitement afin d'éliminer la matière organique bio-récalcitrante.

Le sulfate d'aluminium, le sulfate ferreux, le chlorure ferrique et le chloro-sulfate ferrique ont été couramment utilisés comme coagulants **[55]**. Cependant, Zouboulis et *al*. **[68]** ont montré que les bio floculant sont plus efficaces que les floculant inorganiques.

Ce procédé présente certains inconvénients comme la production d'une grande quantité de boues et la diminution de la concentration de l'aluminium ou du fer dans la phase liquide.

➢ Précipitation chimique

Grâce à son efficacité, sa simplicité et les équipements peu coûteux utilisés, la précipitation chimique a été utilisée pour l'élimination des composés organiques bio-récalcitrants, de l'azote ammoniacal et des métaux lourds à partir des lixiviats **[69-71]**. Au cours de la précipitation chimique, les ions dissous dans la solution se transforment en composés insolubles par des réactions chimiques. De la même manière, les métaux présents dans la solution précipitent sous forme d'hydroxydes. La struvite (phosphate d'ammonium magnésien

(MAP) ou la chaux sont généralement employées comme précipitant en fonction de la nature de la cible (NH_3-N ou métaux lourds).

Les inconvénients de la précipitation chimique sont : la forte dose de précipitant nécessaire, la sensibilité du processus au pH, la production de boues et la nécessité de poursuivre l'élimination des boues **[72]**.

➢ L'adsorption

L'adsorption des polluants sur charbon actif, en colonne **[73]** ou sous forme de poudre **[74,75]**, donne un bon taux d'abattement de la DCO par rapport aux méthodes chimiques et ce quelle que soit la concentration initiale de la solution en matière organique. Selon plusieurs travaux, le procédé d'adsorption sur charbon actif a été utilisé en conjonction avec des procédés biologiques pour le traitement des lixiviats **[75-77]**. Rodriguez et *al*. **[78]** ont étudié l'efficacité de différentes résines pour l'élimination de la matière organique bio-récalcitrante et ont montré que le charbon actif présente la plus forte capacité d'adsorption.

Les principaux inconvénients de ce procédé sont la nécessité de régénérer fréquemment les colonnes ainsi que la forte consommation de charbon actif **[79]**.

c. Méthodes membranaires :

➢ La nano filtration

En raison de ses propriétés uniques entre l'ultrafiltration et l'osmose inverse, la
Nano filtration a montré ses preuves dans l'élimination des composés organiques récalcitrants et des métaux lourds provenant des lixiviats **[80,81]**. Ce procédé a la capacité d'éliminer les particules d'un poids moléculaire supérieur à 300 Da ainsi que les substances inorganiques par le biais des interactions électrostatiques entre les ions et les membranes. La nano filtration utilise généralement des membranes en polymère moléculaire de coupure entre 200 et 2000
Da **[25]**. Elle a été utilisée en combinaison avec des méthodes physiques et il s'est avéré que les résultats obtenus sont satisfaisants. En effet, le taux d'abattement de la DCO obtenu est de l'ordre de70-80% **[82]**.

Toutefois, la réussite de la technologie des membranes nécessite un bon contrôle contre le colmatage. En effet, lors du traitement des lixiviats, les composés présents dans la matrice comme la matière organique et inorganique dissoute et les particules en suspension peuvent colmater la membrane.

➢ L'osmose inverse

L'osmose inverse semble être l'une des méthodes les plus prometteuses dans le traitement des lixiviats. En effet, plusieurs études effectuées à la fois à l'échelle du laboratoire et à l'échelle industrielle ont montré l'efficacité de ce procédé dans l'élimination des contaminants présents dans les lixiviats **[83,84]**. Les taux d'abattement de la DCO et des métaux lourds sont respectivement supérieurs à 98 et 99%. A partir de 1984, les modules tubulaires et spiraux ont été les premiers utilisés pour le traitement des lixiviats.

Une technologie innovante a été introduite sur ce marché en 1988 avec un grand succès, c'est le disque-tube-module (DT-module) mis au point par Pall-Exekia **[79]**.

En dépit de ses avantages, l'osmose inverse présente plusieurs inconvénients qui sont : la faible rétention des petites molécules qui passent à travers la membrane et la possibilité de dépôt de substances dissoutes ou en suspension à la surface externe de la membrane **[85]**.

Autre limitation de l'osmose inverse est la forte consommation d'énergie. Peters **[86]** a précisé que le coût de la consommation d'énergie représentait environ 60-80% du coût de traitement.

II.3.comparaison des procédés classiques de traitement :

Le tableau ci-dessous présente une comparaison de quelques procédés classiques de traitement des eaux.

Tableau. II.1: Comparaison des procédés classiques de traitement des eaux

Procédés	Caractéristiques	Avantage	Inconvénient
Biologique	Utilisation de culture bactérienne	- Peu onéreux - Eliminent NH3, NH4+, le fer et la matière organique biodégradable	- Production importante de boue - Inefficaces en présence de polluants toxiques et non biodégradables
Physique (filtration : sur charbon actif, membranaire	Non dégradations	Séparation des polluants particulaire ou dissous	- Coût d'investissement et énergétique élevé - Génération des consantrats
Physico-chimiques	Fixation des polluants par coagulation et séparation des flocs formées	Séparation des polluants en suspension et des particules colloïdales	- Utilisation de produits chimiques - Formation de boues
Chimiques	Utilisation d'un oxydant (Cl_2, ClO_2, O_3)	- Oxydation chimique des polluants - Peu ou pas de déchets - Augmentation de la biodégradabilité	Oxydation partielle (formation d'intermédiaires) - Gestion des oxydants

Pendant de nombreuses années, les traitements biologiques et physicochimiques ont été considérés comme les procédés les plus appropriés pour la dépollution des effluents tels que les lixiviats. Pour traiter des lixiviats immatures, les traitements biologiques s'avèrent efficace, par contre, pour traiter des lixiviats plus matures contenant plus de composés réfractaires, on a eu recourt au procédés physico-chimiques. La combinaison des deux procédés peut améliorer l'efficacité du traitement.

Durant ces deux dernières décennies, de nouvelles réglementations concernant les produits toxiques sont devenues nécessaires étant donné l'augmentation des risques sur la santé publique et sur l'environnement. Les traitements conventionnels (biologiques ou physico-chimiques) ne sont plus alors suffisants, ce qui implique la nécessité de développer de nouveaux procédés de traitement plus efficaces et plus propres. Plusieurs technologies de traitement ont été alors développées dans le but de faire face à ces problèmes, Parmi ces

technologies on cite les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces derniers sont particulièrement appropriés pour le traitement des effluents contenant des composés toxiques, récalcitrants aux procédés classiques et non biodégradables. Ils offrent de nombreux avantages en comparaison avec les procédés biologiques et physico-chimiques.

II.4. Procédés d'oxydation chimique en phase homogène :

Réactif de Fenton : couplage H_2O_2/F_e^{2+} :

➢ Mécanisme réactionnel

Le système d'oxydation radicalaire le plus connu est le réactif de Fenton. Le traitement chimique par réactif de Fenton est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par des sels métalliques (en particulier des métaux de transition) en vue de générer des espèces radicalaires (OHO, HO_2O, etc.) très réactives vis-à-vis des polluants organiques **[87]**.Ces ions métalliques peuvent être présents dans l'effluent à traiter, sous forme libre ou le plus souvent complexée. La décomposition deH_2O_2 par les ions ferreux a été initialement proposée par **[88]**. La réaction est du type radicalaire :

$$F_e^{2+} + H_2\ O_2 \rightarrow F_e^{3+} + OH^- + OH^\circ \text{ : Initiation} \qquad (4)$$

$$H_2O_2 + OH^\circ \rightarrow H_2O + HO_2^\circ \text{: Propagation} \qquad (5)$$

$$F_e^{2+} + OH^\circ \rightarrow F_e^{3+} + OH^- \text{: Terminaison} \qquad (6)$$

$$F_e^{2+} + HO_2^\circ \rightarrow F_e^{3+} + HO_2^- \qquad (10)$$

Pour de faibles rapports H_2O_2/F_e^{2+}et en milieu suffisamment acide (0 < pH < 3), les réactions d'initiation (4) et de terminaison (6) sont prédominantes. L'augmentation du rapport H_2O_2/F_e^{2+}favorise, par contre, la réaction de propagation (5) et la formation de radical hydroperoxyle $HO_2°$ capable de réduire ensuite le Fe^{3+}en Fe^{2+} et de propager le cycle de décomposition **[89]**. La décomposition du peroxyde d'hydrogène peut être également réalisée par les ions ferriques suivant la réaction :

$$F_e^{3+} + H_2O_2 + H_2O \rightarrow F_e^{2+} + HO_2^\circ + H_3O^+ \qquad (7)$$

Plusieurs métaux sont susceptibles d'initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène [90;91].

$$M^{n+} + H_2O_2 \rightarrow M^{(n+1)} + OH^- + OH^\circ \qquad (8)$$

Dans cette équation, (n) représente le degré d'oxydation du métal (M). Les métaux susceptibles de favoriser la décomposition radicalaire du peroxyde d'hydrogène sont Fe, Cr (VI), Ti, Cu, Mn, Co(I), Al, etc. Les catalyseurs les plus utilisés restent le cuivre et l'aluminium **[92]**.

II.4. Application du réactif de Fenton dans le traitement des eaux et des effluents :

Généralement, le procédé Fenton est composé de quatre étapes principales : ajustement du pH, oxydation, neutralisation et coagulation/précipitation (Figure 4)

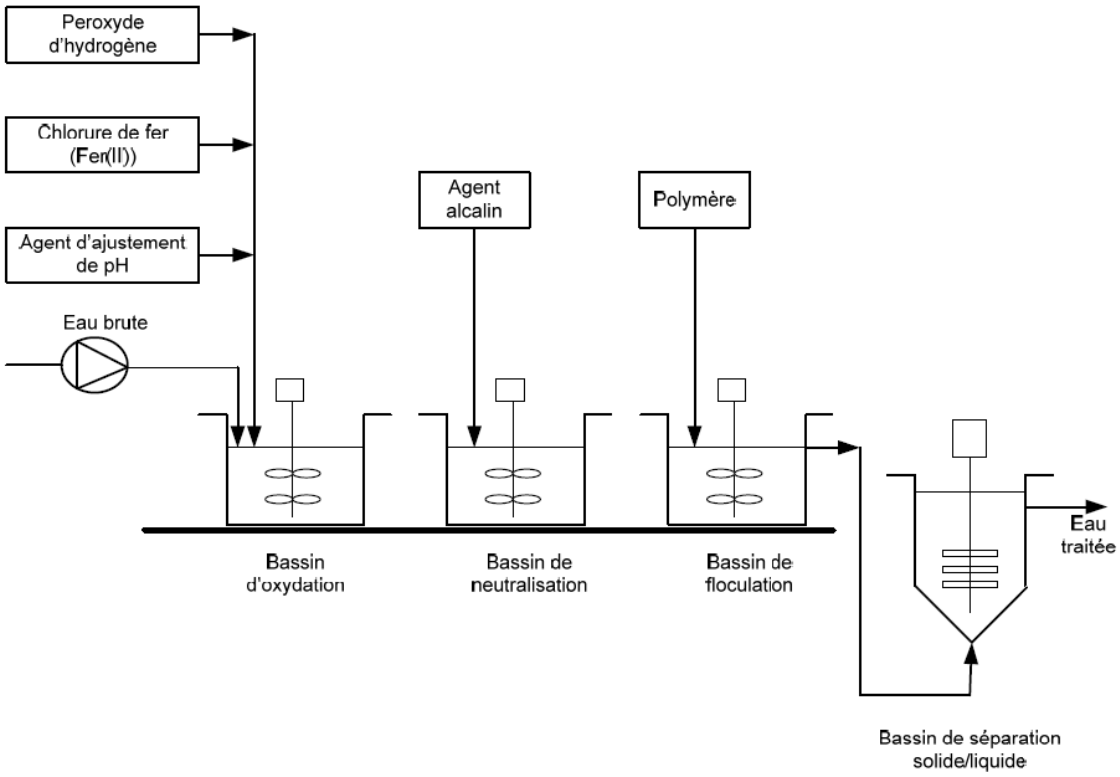


Figure II.2 : Traitement d'effluent par le procédé Fenton **[52]**

Le défaut majeur du procédé Fenton conventionnel est qu'il nécessite, pour être efficace, une zone de pH allant de 2,0 à 4,0, avec une valeur optimale à pH 2,8 déterminée par PIGNATELLO (1992).

Au‑delà des valeurs de pH comprises entre 3,0 et 4,0, le fer (Fe^{2+}et Fe^{3+}) est susceptible de précipiter et former des hydroxydes de fer, induisant ainsi une faible activité catalytique. Contrairement aux autres POA, le procédé Fenton génère dans certains cas des résidus métalliques (hydroxyde de fer) qu'il faut éliminer, ce qui représente un coût supplémentaire. Dans l'optique d'y remédier, il est possible d'utiliser des liants organiques permettant, par complexion, de limiter la perte de fer sous forme d'hydroxyde et de travailler à pH plus élevé tout en conservant l'activité catalytique du fer. Cependant, l'utilisation de liants organiques implique d'autres inconvénients, car ceux-ci peuvent réagir avec les radicaux hydroxyles formés. De plus, le fer étant sous forme de complexe, il sera plus difficile de l'éliminer par précipitation. L'ajout de complexant génèrera évidemment un coût supplémentaire. L'activation du peroxyde d'hydrogène par les ions ferreux est souvent utilisée pour la dégradation de certains composés organiques réfractaires. Par exemple, **[93]** ont étudié l'efficacité du réactif de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) pour la dégradation du naphtalène présent dans les eaux brutes destinées à la consommation humaine. Les essais ont été effectués à différents pH (Ph 4,0 et pH 7,0) en utilisant l'action combinée peroxyde/fer ferreux en imposant différentes concentrations de réactifs, ou encore, en utilisant l'action seule du peroxyde. Les meilleurs résultats ont été enregistrés grâce à l'action combinée peroxyde/fer ferreux. Pour des concentrations relativement élevées de H_2O_2 (10 à 12 mg H_2O_2•L-1), le peroxyde d'hydrogène en présence de fer ferreux (30 mg Fe^{2+}•L-1) permettait d'obtenir des taux d'élimination de naphtalène de 99 % et 96 % à des pH respectifs de 4,0 et 7,0. En comparaison, pour des concentrations relativement faibles de H_2O_2(2 à 3 mg H_2O_2•L-1), des rendements de dégradation de 84 et 68 % étaient respectivement enregistrés à pH 4,0 et 7,0. L'action seule du peroxyde d'hydrogène était quasiment inefficace pour l'oxydation du naphtalène.

D'autres études ont également montré l'efficacité du procédé Fenton dans de multiples applications. Par exemple, le réactif de Fenton a été utilisé pour la décoloration d'effluents provenant d'industries de teinture **[94]**, pour la destruction de composés organiques toxiques tels que le2, 4,6-trinitrotoluène **[95],**le 2,4-dinitrophénol**[96;97]**, le chlorobenzène**[98]**le tétrachloroéthylène**[99]**, les chlorophénols **[100**;**101;102**], les haloalcanes **[103]**

Une autre approche de l'application du réactif de Fenton, appelée procédé électro-Fenton, a été développée [**104,105, 106,107]**.

Le procédé consiste à produire *in situ* et par voie électrolytique les réactifs (Fe^{2+}et H_2O_2) impliqués dans le réactif de Fenton, de sorte que le procédé ne requiert aucun ajout de produits supplémentaires **[106].** Le peroxyde d'hydrogène est produit par réduction cathodique de

l'oxygène, alors que les ions ferreux sont produits en solution par dissolution anodique d'une électrode de fer. Par ailleurs, une autre application du réactif de Fenton consiste à générer *in situ* le H_2O_2 par voie électrochimique. Le fer ferreux est alors initialement injecté dans le système avec la possibilité de le régénérer électro chimiquement par réduction du fer ferrique à la cathode [**108**;**109]**. Dans ce procédé, les quantités de sels de fer sont considérablement réduites puisque le catalyseur de fer ferreux est continuellement régénéré à la cathode. Les polluants organiques peuvent alors être détruits par les radicaux hydroxyles produits par la réaction de Fenton, mais également par les radicaux HO2o formés par oxydation de H_2O_2à l'anode **[110]**. La réaction de Fenton électro chimiquement assistée a déjà été appliquée avec succès pour la dégradation et la minéralisation de nombreux composés organiques variés tels que les chloro phénols, les produits phytosanitaires (insecticides, herbicides, fongicides), les polluants industriels (nitro phénols), benzène **[110, 111, 112].**

II.5.Procédés photo catalytiques en phase hétérogène :

II.5.1.Réactivité des procédés photo catalytiques :

La photo catalyse hétérogène est une technologie basée sur l'irradiation d'un catalyseur, en général un semi-conducteur (ex. TiO_2), qui peut être photo-excité pour former des sites électro-donneurs ou électro-accepteurs d'électrons et ainsi induire des réactions d'oxydoréduction. En effet, si les photons absorbés possèdent une énergie supérieure au gap d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, des paires d'électron-trou se créent dans le semi-conducteur (des trous dans la bande BV et des électrons dans la bande BC), ce qui correspond au schéma du principe montré dans la (**Figure 5)**.

Ces paires électron-trou peuvent se recombiner pour libérer de la chaleur ou migrer à la surface du semi-conducteur et, ainsi, réagir avec les espèces adsorbées à la surface. Parmi la différente semi-conductrice photo catalytique, le dioxyde de titane (TiO_2) semble particulièrement bien adapté au traitement des eaux, car il est chimiquement et biologiquement inerte, facile à produire et à utiliser, peu coûteux, et actif d'un point de vue photo catalytique.

De plus, il s'agit d'un des rares semi-conducteur De plus, il s'agit d'un des rares semi-conducteurs possédant un gap d'énergie pouvant être compatible à celui fourni par les photons solaires ($EgapTiO_2$= 3,2 - 3,0 V), bien que la fraction d'énergie solaire absorbée soit de l'ordre de 6,0 % (UV < 380 nm). Suite à l'irradiation du semi-conducteur, les photo-trous formés peuvent oxyder directement le contaminant adsorbé ou alors oxyder les groupes hydroxyles à la

surface de TiO_2 (Ti_4+OH) pour former des radicaux hydroxyles (Ti_4+OH+o). La dégradation de polluants contenus dans les eaux usées peut ainsi s'effectuer directement à la surface du semi-conducteur ou indirectement en interagissant avec des radicaux hydroxyles. L'oxydation indirecte par les radicaux libres reste la voie de dégradation prédominante. De plus, si du peroxyde d'hydrogène ou de l'ozone est ajouté dans le réacteur, l'irradiation pourra servir également à la photolyse de ces oxydants et, ainsi, produire plus de radicaux hydroxyles.

L'utilisation du catalyseur lors du processus photo catalytiquepeut s'effectuer de deux manières différentes, soit sous une forme dispersée, ou soit sous une forme fixe (support catalytique).
L'avantage du catalyseur sous forme dispersée réside dans sa simplicité d'utilisation et sa surface spécifique importante. De plus, une aération peut être couplée au processus pour limiter la recombinaison des paires électrons-trous et favoriser la dispersion du catalyseur. Cependant, les performances du réacteur peuvent être affectées à cause d'une faible efficacité d'irradiation liée à l'opacité de la « boue » catalytique, ainsi qu'à l'encrassement de la source lumineuse. Les réacteurs utilisant un catalyseur fixe n'ont pas ce genre de contraintes et n'exigent pas de séparation des fines particules catalytiques en fin du procédé, mais sont soumis à la nécessité d'obtenir une couche catalytique stable et active.

La quantité et le type de catalyseur dépendent de la source d'irradiation, du type et de la concentration du polluant, ainsi que du réacteur. Le réacteur doit être conçu de telle sorte que l'irradiation soit uniforme sur la surface entière du catalyseur. De plus, pour la conception de réacteurs à grande échelle, l'élimination de la résistance liée au transfert de masse doit être prise en compte. Le pH optimal du milieu dépend fortement du type de polluant. Ainsi, pour des polluants faiblement acides, le rendement photo catalytiqueaugmente en faisant baisser le pH car cela diminue sa polarité et ainsi facilite son adsorption sur le catalyseur, et inversement pour des polluants faiblement basiques.

Il est à noter par ailleurs que lors du processus d'oxydation photochimique, les irradiations émises peuvent directement conduire à une transformation du polluant cible.

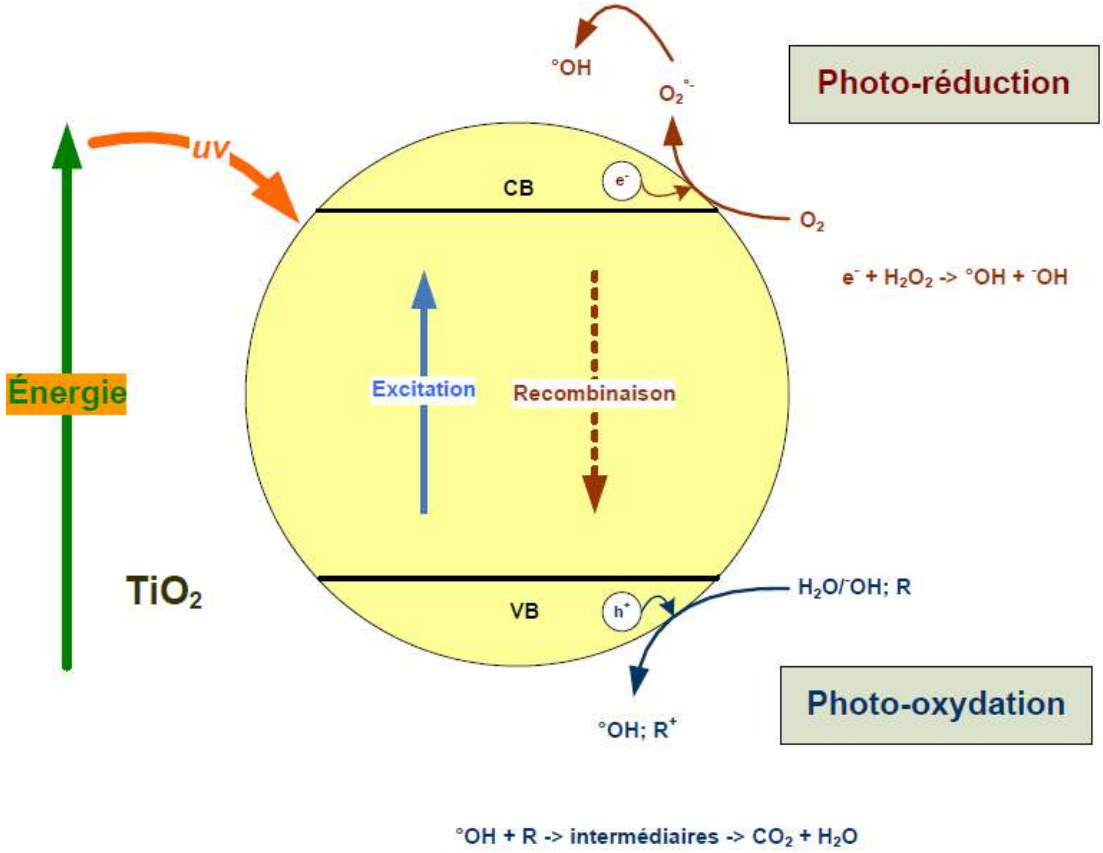


Figure II.3 : Photo-excitation d'un semi-conducteur

II.5.2. Application au traitement d'effluents :

L'intérêt principal de la photo catalyse réside dans son efficacité à éliminer une large gamme de polluants, en particulier ceux difficilement oxydables par les méthodes conventionnelles

En outre, cette technique permet de transformer certains composés minéraux toxiques en composés moins toxiques. Il est en effet possible d'oxyder les anions, nitrite, sulfite, cyanure et bromate en d'autres composés inoffensifs tels queNO_3^- ,SO_4^{2-}, CO2 et Br.$^-$, respectivement **[113]**. La photo catalyse permet également, par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles, de détruire les polluants biologiques pathogènes tels que les virus, bactéries et moisissures. Dans le cas d'un effluent fortement chargé en matière organique (ex : COD > 800 mg•L$^-$1), l'absorption trop importante de l'intensité de la radiation rend la technique inadaptée, sauf pour un traitement final.

II.6. Les procédés d'oxydation avancée (POA) :

Ces vingt dernières années, comme l'illustre la (**Figure 6**), de nombreux travaux de recherche ont été focalisés sur les POA.

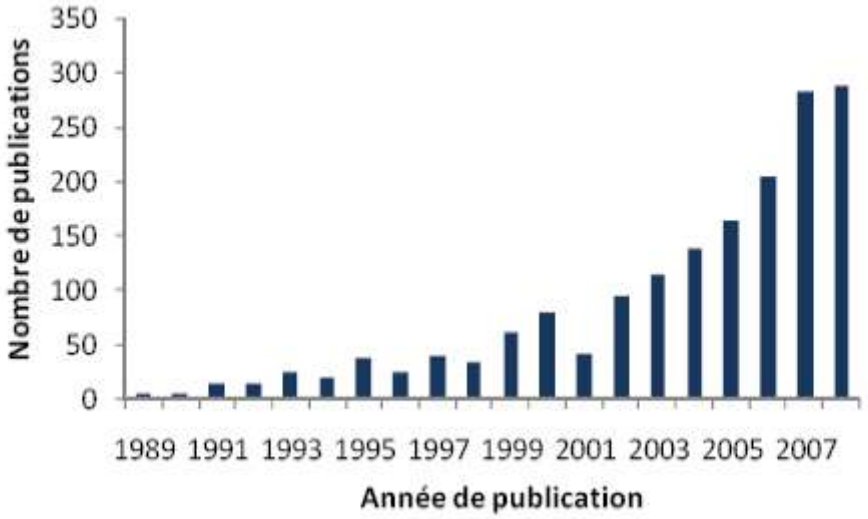


Figure II.4: Nombre de travaux publiés sur les Procédés d'Oxydation Avancée depuis 1989**[114]**

Les POA ont été définis pour la première fois par Glaze et *al*. **[115]** comme étant des procédés de traitement des eaux opérant à température et pression ambiantes, et qui conduisent à la formation en solution et en quantité suffisante d'oxydants très puissants: les radicaux hydroxyles ($^{\bullet}OH$). Ces procédés peuvent aussi inclure les procédés électrochimiques basés sur la production des $^{\bullet}OH$ hétérogènes à la surface d'une anode à haute surtension d'oxygène sous haute densité de courant comme pour le cas de l'oxydation anodique (OA) et l'OA en présence de H_2O_2 (OA- H_2O_2).

Les POA sont utilisés lorsque les techniques conventionnelles d'oxydation sont insuffisantes, lorsque la cinétique du procédé est lente ou lorsque les polluants sont réfractaires aux procédés d'oxydation chimique en solution aqueuse et/ou que leur oxydation conduit à la formation d'intermédiaires stables et plus toxiques que la molécule initiale.
Les POA comportent des procédés homogènes et hétérogènes comme la photo catalyse basée sur les radiations UV, solaires et visibles, l'oxydation anodique, les procédés Fenton, la sono lyse, l'oxydation humide et d'autres procédés moins courant basés sur l'utilisation desrayonnements ionisants avec des faisceaux d'électrons et les micro-ondes.

Les procédés d'oxydation avancée les plus utilisés sont la photo catalyse hétérogène 'TiO$_2$/UV), la photo catalyse homogène (photo-Fenton), la photo catalyse solaire **[116]** O_3/UV

[117], H_2O_2/UV **[118]**, ainsi que les procédés Fenton **[119,120]**. Ces procédés sont largement utilisés pour les raisons suivantes :

- ✓ La diversité de technologies utilisées ;
- ✓ L'efficacité à éliminer les composés organiques de composition très variable ;
- ✓ L'absence de déchets secondaires, c'est-à-dire pas de production d'autres composés toxiques ;
- ✓ L'utilisation de produits facilement dégradables.

Les POA ne sont pas seulement utilisés pour la dépollution des eaux usées mais aussi pour le traitement des eaux souterraines, des sols, des sédiments, des eaux usées municipales, au conditionnement des boues, à la désinfection, au traitement des composés organiques volatils et au contrôle d'odeur.

II.7. Développements actuelles et futurs des POA :

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont souvent employés pour la dégradation des polluants organiques réputés non oxydables ou difficilement oxydables par des procédés chimiques ou biologiques conventionnels. Le tableau 9 indique certains avantages et inconvénients des POA lors du traitement des eaux et des effluents. Certains procédés comme O_3/UV et TiO_2/UV sont souvent limités par des phénomènes de transfert de matière, alors que d'autres comme les procédés d'oxydation sono chimique sont très coûteux d'un point de vue de la consommation énergétique. Les radicaux hydroxyles (OH^o) générés lors des POA sont des espèces hautement actives susceptibles de réagir avec la quasi-totalité des molécules organiques.

Ces espèces radicalaires réagissent avec les doubles liaisons carbone/carbone et attaquent les noyaux aromatiques, composants majeurs des composés organiques réfractaires. Il y a trois domaines majeurs pour la recherche et le développement futurs des POA :

- ✓ Les POA doivent davantage s'adapter et s'intégrer dans les filières existantes de traitement des eaux et des effluents. Le couplage O_3/H_2O_2 est un bel exemple qui peut être avantageusement appliqué dans le cas de la modernisation des usines possédant déjà un système d'ozonation**;**
- ✓ En plus des installations moins encombrantes (compactes) et faciles d'automatisation (réduction des coûts d'opération), les recherches doivent davantage être menées pour réduire les concentrations de réactifs de manière à rendre les POA plus compétitifs que les autres procédés (chimiques, physiques ou biologiques) **;**

- ✓ les traitements combinés impliquant les POA doivent être développés pour améliorer l'efficacité des traitements biologiques, physiques et chimiques vis-à-vis des polluants (organiques, inorganiques et microbiens) réfractaires et émergents **[121;122].**

II.8.Les procédés de fenton :

II.8.1.Généralités sur le réactif de fenton :

De nos jours, le réactif de Fenton est efficacement utilisé dans les processus d'oxydation chimique pour le traitement et le prétraitement des eaux usées. Cette méthode d'oxydation est basée sur l'utilisation d'un mélange de peroxyde d'hydrogène et le sel de fer pour produire des radicaux hydroxyles OH**.** En milieu acide et en conditions ambiantes. **[123]**

II.8.2. Applications :

Ce réactif permet d'éliminer ou dégrader une grande variété de contaminants en solution aqueuse soit seule ou combiné à d'autres procédés, tels que **[123] :**

Coagulation/RF : pour le traitement d'effluent d'industrie de production des ogique combiné à la coagulation **;**

Il a été utilisé avec succès pour traiter différentes eaux industrielles, telles que :

- Les industries de textile, pharmaceutique (comme un prétraitement), teinture, les colorants, des huileries d'olive, pétrolière et cosmétique **;**
- Réduction des hydrocarbures aromatiques polynucléaires et traitement des saumures
- Traitement des eaux usées de traitement de surface **;**
- Utilisation pour la remédiation des sels et des eaux d'irrigation ;
- La dégradation de biphénols **;**
- Traitement des lixiviats de décharge **;**
- Oxydation du phénol **;**
- Oxydation des eaux usées d'industrie d'additifs de plastique, caoutchouc **;**

La réhabilitation des matières solides contaminées comme les boues ou les sols.

II-8.3. Peroxyde d'hydrogène et le sel du fer :

Peroxyde d'hydrogène :

Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 appelé familièrement eau oxygénée, est le premier de la série des peroxydes avec une liaison $^{\bullet}$O-O$^{\bullet}$ faible entre deux groupements symétriques de même électronégativité, et une source potentielle de radicaux $^{\bullet}OH$.

Le peroxyde d'hydrogène peut réagir directement ou après sa première ionisation ou dissociation en radical libre •O*H* en oxydation forte. Le peroxyde d'hydrogène réagit comme un réducteur en présence d'autres oxydants plus puissants (chlore, permanganate de potassium, dichromate de potassium).

Malgré son pouvoir oxydant élevé, il réagit très lentement et son emploie seul n'est pas intéressant dans le traitement des effluents, contenant des concentrations élevées de certains contaminants réfractaires. Son activation peut se faire selon les voies suivantes **[123]:**

Activation par hypochlorite : consiste à la production de l'oxygène singulier.

Activation par catalyseur métallique : en phase homogène, l'utilisation du catalyseur peut catalyser la vitesse de l'oxydation des composés organiques. De nombreux travaux ont été publiés dans la littérature sur la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène, et montrent que beaucoup d'éléments peuvent catalyser cette décomposition. Le couple : H_2O_2/Fer a une importance particulière.

II.9.Activation par O_3 et /ou UV :

L'utilisation des radiations UV seul, et de l'ozone seul ou combinés (UV/H_2O_2), (O_3/H_2O_2), (O_3 /H_2O_2/UV) peuvent catalyser la décomposition de peroxyde d'hydrogène **[123]**.

- **Sel du fer :**

Le catalyseur est une espèce qui accélère une réaction thermodynamiquement possible, sans modifier l'état final prévu par la thermodynamique et sans apparaître dans l'équation du bilan. Il permet d'obtenir des degrés d'oxydation importants à des températures, et des pressions nettement plus basses. Ceci permet de réduire d'avantage le coût du procédé, ce qui le rend plus accessible.

Le fer est parmi les métaux de transition qui sont susceptibles de catalyser à l'état de trace, la réaction de décomposition de peroxyde d'hydrogène. Plusieurs études ont été orientées vers l'amélioration de la cinétique d'oxydation par l'utilisation de différents modes de catalyse

homogène et hétérogène. En phase homogène, le fer peut être ajouté sous forme de Fe(II) ($FeSO_4$, $2H_2O$), Fe (III) ($Fe(SO_3)3$, 9 H_2O ou $Fe(NO_3)3$, 9 H_2O) ou sous forme de fer Fe. Les deux premières formes ont donné de bons résultats en termes de réduction du COT.

En phase hétérogène, le Fe(III) peut être supporté sur des résines **[123]**.

II.10. Mécanisme d'oxydation à haute température par H_2O_2 :

En générale l'oxydation de à la matière organique en solution procédé selon le schéma réactionnel suivant :

Formation du radical hydroxyle :

$$F_e^{2+} + H_2O_2 \rightarrow F_e^{3+} + OH^{\bullet} + OH^- \quad (9)$$

$$OH^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH_2 \quad (10)$$

Activité oxydante d'$OH\cdot$ sur les composés organiques :

$$R + OH^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet}(OH) \quad (11)$$

$$RH + OH^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + H_2O \quad (12)$$

Régénération des espèces métalliques:

$$F_e^{3+} + H_2O_2 + H_2O \rightarrow F_e^{2+} + OH_2^{\bullet} + H_3O^+ \quad (13)$$

Décomposition

Une fraction des radicaux $OH^{\bullet}$ peut aussi conduire à la formation d'oxygène moléculaire inactif selon la réaction :

$$2OH^{\bullet} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O \quad (14)$$

II.10. le choix des conditions de mise en œuvre du système fenton :

L'efficacité du système Fenton est fonction de nombreux paramètres : les concentrations initiales des réactifs et de la matière organique ($[F_e^{2+}]^{\ 0}$, $[H_2O_2]^{\ 0}$, $[MO]^{\ 0}$), le pH, la température, le temps réactionnel, la présence d'oxygène moléculaire dissous et la quantité de composé inorganique dans le milieu (SO_4^{2-}, Cl^-) la vitesse de la réaction est généralement, limitée par la vitesse de génération des $HO^{\bullet}$ et d'un degré moins selon la spécifié de l'eau usée à traiter. Pour une concentration initiale de substrat organique, une température ambiante et une pression donnée, les trois principaux paramètres qui peuvent influencer l'efficacité du réactif de Fenton sont : $[F_e^{2+}]^0$, $[H_2O_2]^0$ et le pH de la solution aqueuse, donc, il est nécessaire de déterminer les paramètres optimales par des tests de traitabilité dans le laboratoire **[123].**

➢ Le choix du pH :

La forte sensibilité de la décomposition de peroxyde d'hydrogène au pH a déjà été signalée en absence de composés organiques. La réaction de Fenton a généralement lieu en milieu très acide pour limiter la précipitation des sels de fer en hydroxydes correspondants.

Si la concentration en protons et trop élevée, il peut y avoir consommation des radicaux hydroxyles par la demi-réaction Redox suivante :

$$F_e^{2+} \rightarrow F_e^{3+} + e^- \qquad (15)$$

$$HO^{\bullet} + H^+ + e^- \rightarrow H_2O \qquad (16)$$

Il a été constaté en présence de plusieurs types de composés que, l'optimum de pH se situe entre 3 et 3,5. Un pH compris entre 2 et 4 est un optimal pour favoriser la formation du produit initial d'oxydation du phénol. Le pH optimal de la réaction de Fenton se situe aux alentours de 2,5 et 3,5. D'après certaines études, il a été montré que les pH acides proches de 3 sont toujours optimaux pour l'oxydation et la présence de F_e^{2+}actif et dans le quel peu d'intermédiaires sont formés et rapidement dégradés**. [123]**

➢ Le choix des espèces inorganiques apportées :

Le choix des espèces inorganiques apportées se fait d'une part sur le choix de la nature du sel de fer (II) et, d'autre part, sur la nature de l'acide utilisé pour acidifier le milieu si nécessaire. Le fer peut être apporté sous forme de : chlorures, sulfates, nitrates ou perchlorates. De la même manière, on peut acidifier le milieu par l'ajout de l'acide correspondant à l'un des sels. Pour éviter la formation des composés complexes, il paraît judicieux d'ajouter dans les deux cas les mêmes espèces inorganiques (chlorures, sulfates, nitrates ou perchlorates). L'ajout de sulfate semble être intéressant **[123].**

➢ Le choix des concentrations des réactifs :

Il est cité dans la littérature que le rapport H_2O_2 /F_e^{2+}est un facteur clé pour améliorer

Le traitement. Ces deux réactifs réagissent avec les radicaux HO• et peuvent inhiber les réactions d'oxydation, si l'un des deux n'est pas à sa dose optimale.

Il a été confire que le rapport optimale est celui qui assure d'atteindre le maximum de dégradation sans que les deux réagissent avec les radicaux ˙OH.

II.11.Le mode d'ajout des réactifs :

En pratique, il est souvent préférable d'ajouter la solution d'ions ferreux en milieu réactionnel avant celle du peroxyde d'hydrogène. Toutefois, l'ajout de peroxyde d'hydrogène

doit se faire assez rapidement, sinon on peut observer une auto- oxydation partielle du fer (II) en présence d'oxygène dissous. L'ajout du peroxyde d'hydrogène se fait le plus souvent en une seule fois, au début de la réaction. Il peut être avantageux dans certains cas de faire plusieurs ajouts à des temps différents, afin de limiter l'excès du peroxyde d'hydrogène dans la solution et dans la consommation en $HO^{\bullet}$ qui pourrait en découler. Il est aussi possible de faire un ajout en continu dans le temps, en ajoutant lentement et progressivement une petite quantité connue à la solution contenant un excès de fer ferreux et de substrat sous agitation vigoureuse, afin de minimiser les réactions compétitives**[123].**

- **Le temps de réaction**

Le temps nécessaire pour que la réaction de Fenton soit complète, dépend de différentes variables citées avant, et surtout la dose de F_e^{2+}.

II.12.Les avantages et les inconvénients :

En plus de la génération des radicaux *HO*•, les avantages majeurs du RF sont :

- ✓ Les deux réactifs,
- ✓ Le peroxyde d'hydrogène et les sels de fer,
- ✓ Sont non toxiques et disponibles,
- ✓ bon marché et ne présentent aucun danger pour l'utilisateur et l'environnement ;
- ✓ Absence de limitation de transfert de masse dû à l'homogénéité de la réaction catalytique ;
- ✓ ne nécessite pas d'ajout d'énergie pour entraîner la catalyse ;
- ✓ Le processus est technologiquement simple ;
- ✓ Le fer peut être utilisé comme coagulant après ajustement du pH pour éliminer une fraction de polluants **;**
- ✓ Les réactifs sont faciles à manipuler ;
- ✓ ne nécessite pas un matériel spécifique.

Les seuls inconvénients sont :

- ✓ La nécessité d'ajuster le pH entre 2 et 4, Ce qui consomme beaucoup d'acide et la d'un rejet qui contient le fer et la nécessite de le récupérer ou l'éliminer, Ce qui augmente le coût opérationnel. Ce problème est surmonté par l'utilisation d'un catalyseur hétérogène **[123].**

Chapitre III

Produits et matériels utilisés

III.1.Introduction :

Pour réaliser ce travail, nous avons collecté des échantillons de lixiviats à la sortie de la station de la décharge d'Aine Dafla. Des tests sont réalisés sur les lixiviats par le procédé d'oxydation avancé afin de connaître le principe de la dégradation des matières organiques (hydrocarbure, MES etc.) qui se trouvent dans les lixiviats. Aussi, nous avons réalisé des analyses de détermination de la turbidité des lixiviats et ce, afin de déterminer le taux des matières en suspension qui se trouvent dans nos échantillons.

En conséquence, ce procédé a pour but de voir l'efficacité des effets qui suivent, sur les échantillons qui ont servi à la présente étude :

1. Effet de la température;
2. Effet de pH;
3. Effet de H_2O_2 ;

III.2.Matériels utilisés :

Ce travail a nécessité un certain matériel qui est récapitulé dans le tableau suivant:

Tableau III-1: matériels utilisés pour la réalisation de la présente étude

	matériels utilisées
1	**pH mètre**
2	**Conductimètre**
3	**Turbidimètre**
4	**Pompe sous vide**
5	**Papier filtre**
6	**Etuve**
7	**Balance**
8	**DCO –mètre**
9	**DBO-mètre**
10	**Thermomètre électrique**
11	**Agitateur avec chauffage**
12	**Infra rouge**
13	**Spectrophotomètre**

III.3.Produits chimiques utilisées :

Les produits chimiques utilisés durant cette étude sont répertoriés dans(le tableau-4). Ces produits ont été préparés à partir des solutions analytiques concentrées après une dilution à l'aide d'une eau distillée.

Tableau III-2: Propriétés de quelques produits chimiques utilisés

Produit chimique	**Peroxyde d'hydrogène**	**Acide sulfurique**	**Dichromate de potassium**	**Sulfate d'Ammonium**
Formule brute	H_2O_2	H_2SO_4	$K_2C_{r2}O_7$	$(NH_4)\ 2SO_4$
La masse moléculaire (g. mol^{-1})	34,0147	98,07	294,185	132,14
Point d'ébullition (^{o}C)	150,2 °C	337	500	-
Point de fusion (^{o}C)	-0,43 °C	10	398	-
Solubilité dans l'eau	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble

III.4.Caractérisation des effluents :

III.4.1.Analyses physiques :

Les présentes analyses nécessitent le montage d'un dispositif expérimental qui est schématisé dans la **figure 7**. Aussi, la description du réacteur, système d'irradiation, et système d'agitation ont été représentés dans la même figure.

a. Description du réacteur :

Le réacteur est constitué d'une cuve agitatrice dans laquelle la solution initiale est inchangée. Un agitateur pour homogénéiser la solution à dégrader qui facilité l'adsorption et la désorption des molécules sur la surface du catalyseur. Le réacteur dispose d'une plaque chauffante dont nous l'avons utilisé pour chauffer nos échantillons.

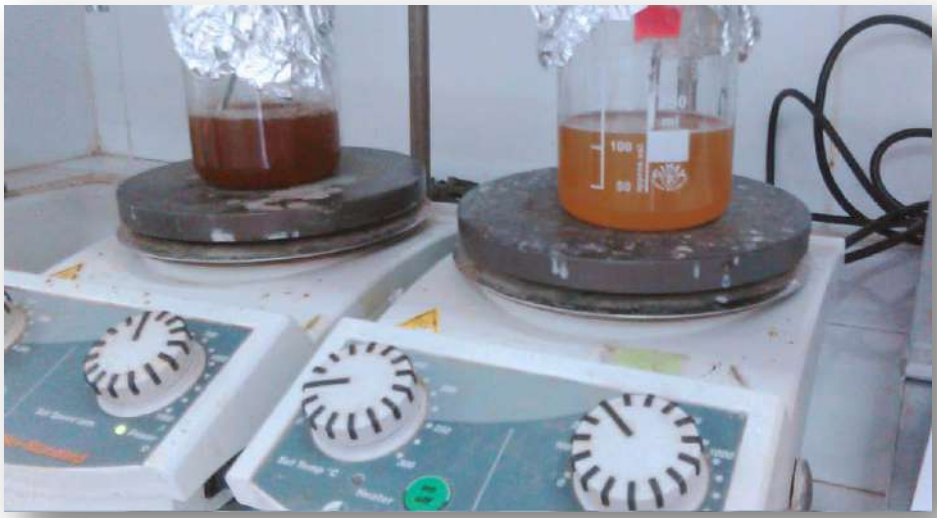


Figure III.1 : Photographie du montage expérimental utilisé

b. Système d'agitation :

L'homogénéité du milieu est assurée par un agitateur magnétique chauffant à 130C^0, (voir la figure 8)



Figure III.2 : Agitateur magnétique chauffant.

c .Mode d'analyse

- **pH mètre Mode opératoire** :

Etalonnage de l'appareil :

.Allumer le pH Mètre.

.Rincer l'électrode avec de l'eau distillée.

.Prendre dans un petit bêcher, la solution tampon pH = 7

.Régler l'agitation à faible vitesse.

.Tremper l'électrode de pH dans la solution tampon pH = 7

.Laisser stabiliser un moment jusqu'à affichage du standard 2.

.Enlever l'électrode et la rincer abondamment avec l'eau distillée.

.Ré étalonner de la même manière avec les solutions tampon pH = 9 où pH = 4.

.Puis rincer abondamment l'électrode avec l'eau distillée.

Dosage de l'échantillon :

. Prendre environ ≈ 100 ml d'eau à analyser.

. Mettre un agitateur avec une faible agitation.

. Tremper l'électrode dans le bêcher.

. Laisser stabiliser un moment avec une faible vitesse d'agitation.

. Puis noter le pH.

Nous avons réalisé des mesures du pH des différentes solutions du polluant à l'aide d'un pH-mètre du type « HANNA, pH 209 » (voir la figure (7)). Au préalable, l'étalonnage a été effectué à l'aide de solutions tampons commerciales de pH 4. 7. Le pH de la solution ne subit aucune modification au cours des différentes expériences, sauf lors de l'étude de son effet où il a été ajusté à l'aide d'une solution d'acide sulfurique suivant le pH désiré est pH=3.



Figure III.3 : Photographie du pH mètre utilisé au cours de la présente étude sous la référence : HANNA, pH 209

- **Turbidimètre**

a-Rappels théoriques :

La turbidité d'eau résiduaire se définit comme expression de la propriété optique qui fait que la lumière est dispersée et absorbée plutôt que transmise en ligne droite à travers un échantillon. La dispersion et provoquée par l'interaction de lumière avec les particules en suspension et traduit la réduction de transparence du fait de la présence de ces particules. Le degré de turbidité mesurée dépend de plusieurs variables telles que la taille, la forme et les propriétés de réfraction des particules

.b-Méthode expérimentale de dosage :

Nous avons réalisé les mesures dans un flacon

- Remplir Le flacon avec notre échantillon

- Mettre le flacon dans l'appareil

- Lire la valeur affichée sur l'appareil et ce, après l'extinction du symbole de la lampe.

- La valeur de la turbidité lue est exprimée en NUT



Figure III.4: photographie d'un turbidimètre au cours de la présente étude sous la référence : WTW TURB 550

- **Mesure de la conductivité**

1-Définition :

La conductivité électrique d'une eau est la conductance d'une colonne d'eau comprise entre deux électrodes métalliques de 1 cm² de surface et séparées l'une de l'autre de 1cm. Elle est l'inverse de la résistivité électrique. L'unité de conductivité est le Siemens par mètre (S/m).
La conductivité électrique d'une eau s'exprime généralement en micro siémens par centimètre (µS/cm). La relation entre la résistivité et la conductivité est donnée par l'équation 17 qui suive :

$$Résistivité(\Omega.cm) = \frac{1000000}{conductivité(\mu S/cm)} \qquad (17)$$

2-Mode opératoire :

La conductivité est mesurée à l'aide d'un conductimètre type portable EC 214 Hanna Instruments exprimée en milli siemens par centimètre.

D'une façon générale, opérer de la verrerie rigoureusement propre et rincée, avant usage, avec de l'eau distillée.

Rincer plusieurs fois la cellule à conductivité, d'abord avec de l'eau distillée puis en la plongeant dans un récipient contenant de lixiviats et lixiviats traité



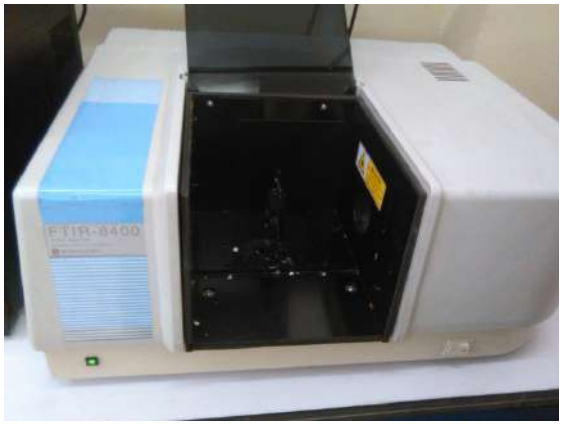
Figure III.5: photographie d'un conductimètre au cours de la présente étude sous la référence : EC 214 Hanna

3-Expression des résultats :

Le résultat est donné directement en milli siemens par centimètre

- **Infra-Rouge** :

Appareil de type (FTIR-8400 SHIMADZU), il contient une cellule à l'intérieure nommé sandwich. Pour placer les deux plaques de verre nous avons injecté les échantillons traités et brut à l'aide d'une seringue. Les deux plaques seront mises dans le sandwich afin de recevoir la lumière du faisceau. Finalement, les résultats seront lus à l'aide d'un PC qui est couplé avec l'appareil.





Infra- Rouge Sandwiche et seringue utilisé



Figure III.6: photographie d'un Infra- Rouge au cours de la présente étude sous la référence : FTIR-8400 SHIMADZU

- **Détermination des matières en suspension**

1-La méthode par filtration

Principe :

Exprimées en milligrammes par litre désigne les particules dont le diamètre est compris déterminée à l'aide d'un dispositif de filtration sous vide.

* Vaporisation de l'échantillon à une température de 150° pendant 2 heures, détermination des matières en suspension par pesée différentielle.

* Des eaux non chargées en MES : on utilise des filtres pour la filtration.

* Les eaux chargées en matière en suspension, on utilise directement l'échantillon dans des capsules.

Appareil : Etuve.
Température : 150 °c.
Matériels : Fioles, capsules, filtres, rampe de filtration, balance, dessiccateur.

- **Mode opératoire :**

- Dans des eaux d'une faible concentration en MES, on utilise des filtres.
- Mouiller le filtre avec de l'eau distillée.
- Mettre dans l'étuve pendant quelques minutes.
- Sortir le filtre, puis le mettre dans le dessiccateur pour le refroidissement.
- Puis peser le filtre sur la balance jusqu'à obtention d'un poids stable.
- Prendre une fiole de 100 ml, laver abondamment avec de l'eau du robinet, puis avec de l'eau distillée.
- Prendre une prise d'essai de 100 ml, placer le filtre dans la rampe de filtration.
- Verser le volume d'eau (100 ml) jusqu'à filtration complète.
- Récupérer le filtre et le mettre à l'étuve à 150° C pendant 2 heures.
- Mettre le filtre dans le dessiccateur pendant 15 minutes jusqu'à refroidissement total.
- Peser le filtre.

- **Formule**

$$MES\ mg/l = (m_2 - m_1) / 100 \times 1000 \qquad (18)$$

2-M.V.S (Matières volatiles) :

Après pesage des M.E.S, mettre les filtres dans le four à moufle à 525 °c pendant 2 h, les peser après, ce qui correspond à la matière minérale.
Pour rechercher les matières volatiles



Figure III.7: photographie d'une pompe de filtration sous vide au cours de la présente étude sous la référence vacuum pompe (RE3022C)

III.4.2.Analyse Chimique :

- **DBO_5 :**



Figure III.8: photographie DBO-mètre

Principe :

La demande biologique en oxygène après 5 jours (DBO_5) d'un échantillon est définit comme étant la quantité d'oxygène consommé par les microorganismes aérobies dans des conditions bien définit telle que la température 20 C°, L'obscurité, l'agitation après une durée de 5 jours.

Nous avons peut estimer la valeur de la DBO à partir de la valeur de la CO.

DBO_5 estimée (mg /l)=80%X DCO

D'après la valeur de la DBO estimée en mg /l on peut se refaire à un tableau de gamme, qui nous indique le volume à prendre de notre échantillon ainsi que la valeur du facteur.

Tableau III-3 : Récapitulatif des valeurs de références de la gamme de DCO

DBO estimée en mg/l	**Prise d'essai en ml**	**facteur**	**DBO estimée en mg/l**	**Prise d'essai en ml**	**facteur**
0-40	432	1	0-400	164	10
0-80	365	2	0-800	97	20
0-200	250	5	0-2000	43,5	50

Manipulation :

-Dès que le volume de la prise d'essai est connue, on l'introduit dans la bouteille du DBO mètre

-Introduire un barreau magnétique dedans

-Placer la capsule qui va contenir 2 postilles de NaOH pour capter le DCO.

-Fermer avec l'oxitope et régler à zéro.

-Mettre une étiquette sur chaque bouteille contenant.

La date du prélèvement et d'analyse, ainsi que l'identification de l'échantillon.

Mettre le DBO mètre en marche pendant 5 jours

Pour ce, nous avons utilisé l'équation ci-après afin de calculer le DBO_5 en mg/l.

DBO_5 mg/l=lecture au bout de 5 jours x facteur

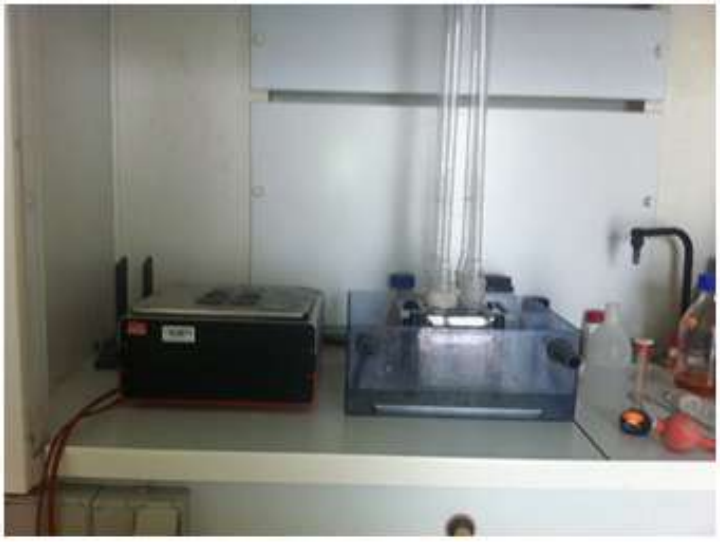


Figure III.9: photographie d'un DCO–mètre

- **DCO :**

Principe :

Dans des conditions définies, certaine matières contenues dans l'eau sont oxydées par un excès de dichromate de potassium, en milieu acide et en présence de sulfate d'argent et de sulfate de mercure .l'excès de dichromate de potassium est dosé par le sulfate de fer et d'ammonium

Mode opératoire :

-Transvaser 10 ml de l'échantillon pour analyse, diluer si nécessaire dans un tube à DCO mètre (toujours le volume total est de 10 ml)

-Mettre 10 ml d'eau distillé dans un tube à DCO métre (c'est le blanc) (effectuer 2 essais à blanc).

-Mettre 10ml d'hydrogeno phtalate de potassium dans un tube à DCO mètre (c'est le témoin).

-Ajouter pour chaque tube 5ml de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) et quelques billes en verre (régulateur d'ébullition) et agiter soigneusement.

- Sous hotte, ajouter lentement 15 ml d'acide sulfurique et le sulfate d'argent.

-Mettre le DCO Mettre en marche à une température 150 C°pendant120 minute.

-Une fois les 120 min entame, éteindre le DCO mètre et laisser les tubes refroidir.

-diluer le contenu de chaque tube dans une éprouvette de 100 ml à environ 75ml.

-Mettre 1à 2goutte de l'indicateur Féroïen, et titrer avec la solution sulfate de Fer et d'Ammonium (Sel de mohr).

Expression des Résultats :

La DCO, exprimée en milligramme Par litre, est donnée par la Formule :

$$DCO = Mm \times C\,(V_1 - V_2)\,/V_0 \qquad (19)$$

où

C : est la concentration en quantité de matière, exprimée en moles par litre, de la solution de sulfate de Fer et d'Ammonium, calculée selon III-3

V_0 : est le volume en millilitres, de la prise d'essai avant dilution (s'il Ya lieu).

V_1 : est le volume en millilitres de la solution de sulfate de Fer et d'Ammonium utilise pour l'essai à blanc

V_2 : est le volume en millilitre, de la solution de sulfate de Fer et d'Ammonium utilise pour l'échantillon.

Mm étant une constance qui vaut 8000, et est la masse molaire en milligrammes par litre de $^1/_2\, O_2$

- **Dosage des différents éléments chimiques :**

Les éléments chimiques de l'effluent dosés sont les Nitrates, les Phosphates et l'Ammonium. La teneur est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre type
(DR/4000 V Spectrophotomètre, 230 Vác | Hach USA) et des cellules en verre de 25 ml de capacité ; la détection dans le domaine du visible (300-1000) nm
L'analyse de l'élément ou du composé est réalisée suite à une complexassions de celui-ci avec le réactif ajouté, ce qui développe une couleur ; l'intensité de la couleur et le choix approprié de la longueur d'onde, permettent l'analyse de l'élément dans l'échantillon.



Figure III.10: photographie Spectrophotomètre utilisée au cours de la présente étude sous la référence (DR/4000 V Spectrophotomètre, 230 Vác | Hach USA)

1-Dosage des Nitrates :

Dans une capsule mettre 10 ml de l'échantillon ,ajouter 1 ml de salicylate de Sodium, évaporer à sec dans une étuve à 80°C ,laisser refroidir, ajouter 2 ml d'acide Sulfurique concentré, attendre 10 mn puis ajouter 15 ml de la solution d'hydroxyde des Sodium et de Tartrate double de Na et de K^+qui développe la couleur jaune, Effectuer la lecture à 415 nm.



Figure III.11: Dispositif préliminaire montrant le procédé de dosage de nitrate

2-Dosage de l'Ammonium :

Le volume maximal de la prise d'essai est de 40 ml (diluer si nécessaire).

Ajouter 4 ml de réactif coloré et agiter.

Ajouter 4 ml de Dichloroisocyanurate de Sodium.

Compléter avec de l'eau distillée jusqu'à 50 ml et placer dans un bain marie à 25°c pendant 30 mn.

Retirer les fioles du bain d'eau et faire la lecture à une longueur d'onde de 655 nm.



Figure III.12: Dispositif préliminaire montrant le procédé Dosage de l'Ammonium

3- Dosage des Phosphates :

Le volume maximum de la prise d'essai est de 40 ml (diluer si nécessaire).

Ajouter 1 ml d'Acide Ascorbique et agiter.

Ajouter ensuite 2 ml de Molybdate acide, et agiter.

Laisser un temps de réaction 30 mn, l'apparition d'une coloration bleu indique la présence des PO_4^{3-}, faire la lecture à 880nm.



Figure III.13: Dispositif préliminaire montrant le procédé de dosage de phosphates

Chapitre IV
Résultats et discussions

IV.Caractérisation du lixiviat de la décharge d'AinDafla :

IV.1 : Caractérisation du lixiviat d'Ain dafla :

La quantité de Lixiviat nécessaire à ce travail a été prélevée à partir d'un bassin de stockage des Lixiviats intermédiaires en date du vingt sept du mois de janvier en l'an deux mille dix huit. Cet échantillon a été transporté directement au laboratoire où il a été conservé à 4 °C

A-Physique :

Le tableau ci-dessous présente quelques caractéristiques physiques de lixiviats de la décharge d'Ain dafla

Tableau IV-1: Les principales caractéristiques physiques du lixiviat

Paramètres	Valeur
Température(°C)	20
pH	7
Conductivité (ms. cm^{-1})	13.8
MES (gml^{-1})	10.3
Turbidité (NTU)	490
Densité relative(gml^{-1})	1.01

B-Chimique : Le tableau IV-2regroupe quelques caractéristiques chimiques de lixiviats de la décharge d'Ain dafla

Tableau IV-2 : Les principales caractéristiques chimiques

Paramètres	Valeur
DCO (mg.L^{-1})	1632
DBO_5 (mg. L^{-1})	350
Phosphates (mg.L^{-1})	2,3
Nitrate (mg.L^{-1})	5,3
Fer (mg.L^{-1})	257
L'Ammonium (mg.L^{-1})	96

Le lixiviats prélevé est un mélange liquide brunâtre ayant un pH=7, il possède une valeur très importante de la demande chimique en oxygène (DCO) témoignant de la forte présence de la matière organique dans cette matrice.

La conductivité du lixiviats est aussi élevée à cause de la présence des ions inorganiques tels que les sulfates et les chlorures.

Il est aussi à signaler que ces lixiviats contiennent une quantité assez importante de fer qui peut jouer le rôle de catalyseur lors du traitement par les procédés Fenton.

IV.2 : Etude du procédé d'oxydation :

Nous rappelons dans cette partie que le procédé d'oxydation avancé est basé suite à deux volets dont le procédé avancé homogène et le deuxième est hétérogène.

IV. 2.1 :oxydation avancé homogène :

a .Effet de la température

Dans un premier lieu, nous allons déterminer la température optimale avec la quelle la dégradationest maximale des matières en suspension et organique se trouvant dans nos échantillons.

Nous avons préparédixréacteurs ensuite mettre dans chacun d'eux:
100ml de lixiviatbrut et le deuxième 100ml de lixiviats dont le pH=3, puis nous avons ajouté 10ml d'H_2O_2dans chaque bécher. Le pH de solution est fixé à pH = 3 et ce, par l'ajout de l'acide sulfuriqueH_2SO_4. L'homogénéité des milieux étudiés est assurée pardes agitateurs magnétiques chauffants.

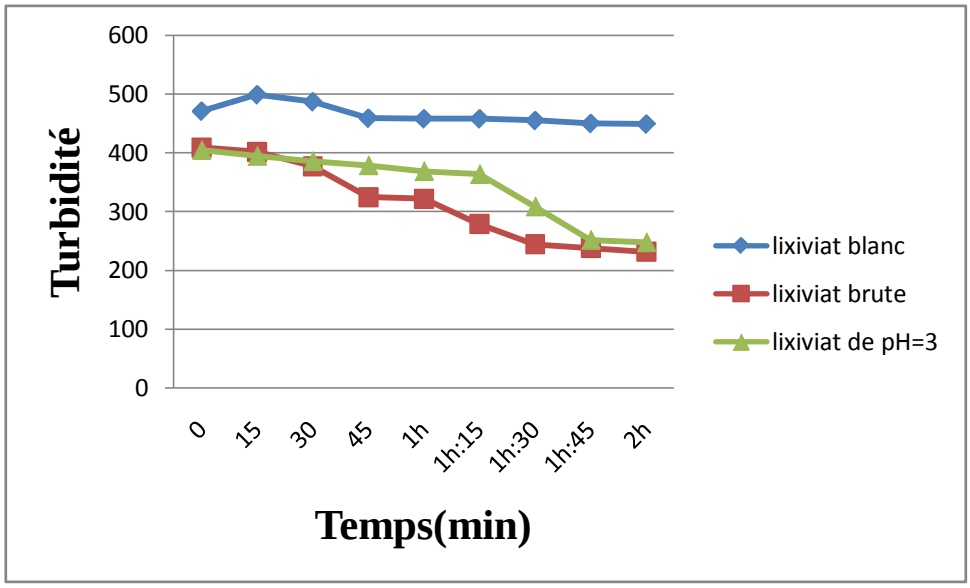
Par la suite, à l'aide d'un thermomètre numérique nous avons pris les températures suivantes (T_1= 20C°, T_2= 40C°, T_3= 60 C°,$T_{4=}$70C°,$T_{5=}$100C°) pour chaque échantillon se trouvant sur le réacteur. Un prélèvement d'une quantité de 20 ml de chaque échantillon toutes les 15 minutes qui a servi à la mesure de la turbidité de nos échantillons. Les résultats obtenus pour ces mesures sont donnés dans les tableaux et les figures citées ci-après :

Tableau IV-3 : Représentationde la turbidité de lixiviat en fonction de tempe à la T°=20C° et VH_2O_2=10 ml

Temps(min)	0	15	30	45	60	75	90	105	120
Lixiviat blanc	471	499	487	459	458	458	455	450	449
Lixiviatbrut	409	402	377	325	322	279	245	238	232
Lixiviat de pH=3	405	395	386	379	369	364	309	252	248



Figure IV.1 : Photographie d'un échantillon de lixiviat prise après atteindre une température de 20°C



FigureIV.2: Influence de la Température sur la dégradation d'une solution de Lixiviat(Ve=100ml, H_2O_2=10ml, pH=3 et l'autre Brut et le Blanc) à T=20°C

Les résultats montrent la diminution notable de la turbidité en fonction du temps à la température de 40°C. Une valeur minimale de la turbidité observée après 75minutes de traitement relative au lixiviat de pH est égale à 3. Pour le lixiviats brut nous avons remarqué qu'il faudrait un temps de 120 minutes pour atteindre le même résultat de diminution trouvé avec lixiviat de pH = 3.

Tableau IV-4 : représenté la turbidité de lixiviats en fonction de tempe à la T°=40C et

Temps (min)	**0**	**15**	**30**	**45**	**60**	**75**	**90**	**105**	**120**
Lixiviats blanc	471	449	440	446	437	425	414	395	339
Lixiviats brute	399	360	339,5	281,5	223	193,5	133	113	90,45
Lixiviat de pH=3	335	314	270	263	206	156	146	124	99,3



FigureIV.3 : Photographie d'un échantillon de lixiviat prise après atteindre une température de 40°C

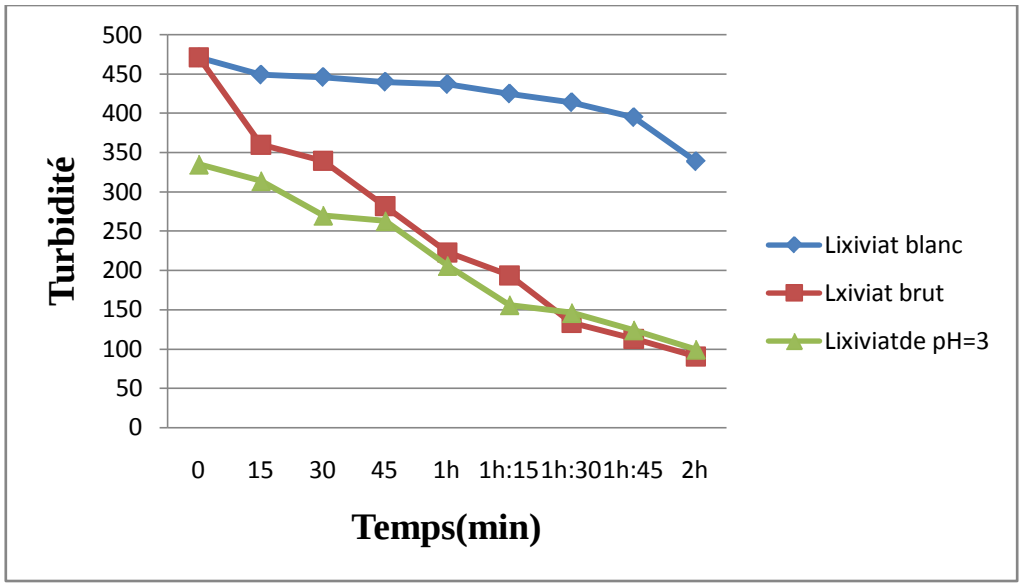


Figure IV.4 : Influence de la Température sur la dégradation d'une solution de Lixiviat(Ve=100ml, H_2O_2=10ml, pH=3 et l'autre Brut et le Blanc) à T=40°C

Les résultats montrent la diminution notable de la turbidité en fonction du temps à la température de 40°C. Une valeur minimale de la turbidité observée après 45 minutes de traitementrelative au lixiviat de pH est égale à 3. Pour le lixiviatsbrut nous avons remarqué qu'il faudrait un temps de 120 minutes pour atteindre le même résultat de diminution trouvé avec lixiviat de pH = 3.

Tableau IV-5: représenté la turbidité de lixiviats en fonction de tempe à la T°=60C et $V H_2 0_2$=10ml

Tempe(min)	0	15	30	45	60	75	90	105	120
Lixiviats blanc	471	449	440	446	437	425	414	395	339
Lixiviats brute	490	435.7	375.25	319,5	260,25	220,25	210,75	197,17	136.25
Lixiviat de pH=3	399	360	339,5	28,5	223	193,5	133	113	90,45



Figure IV.5: Photographie d'un échantillon de lixiviat prise après atteindre une température de 60°C

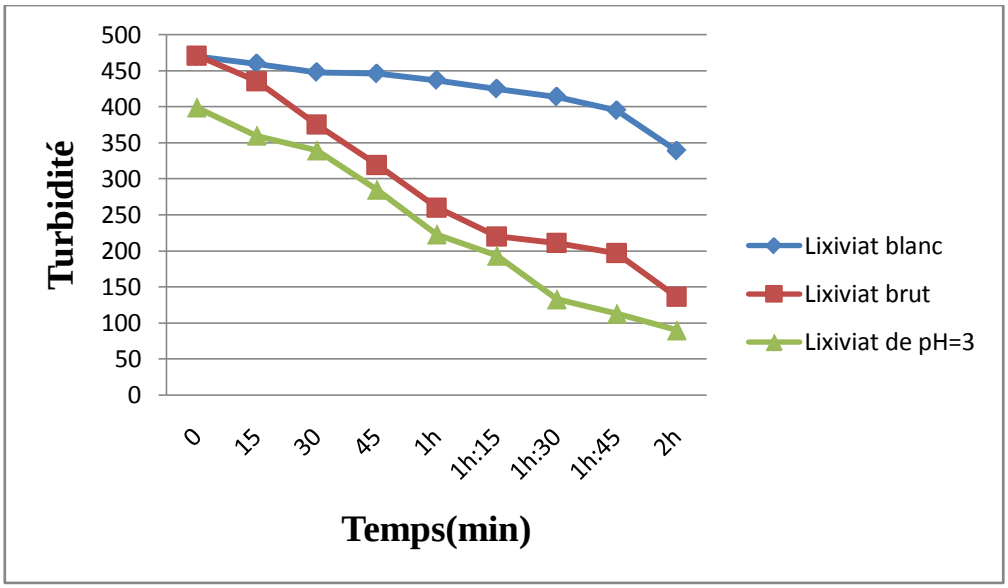


Figure IV.6: Influence de la Température sur la dégradation d'une solution de Lixiviats(Ve=100ml, H2O2=10ml, pH=3 et l'autre Brut et le Blanc) àT=60°C

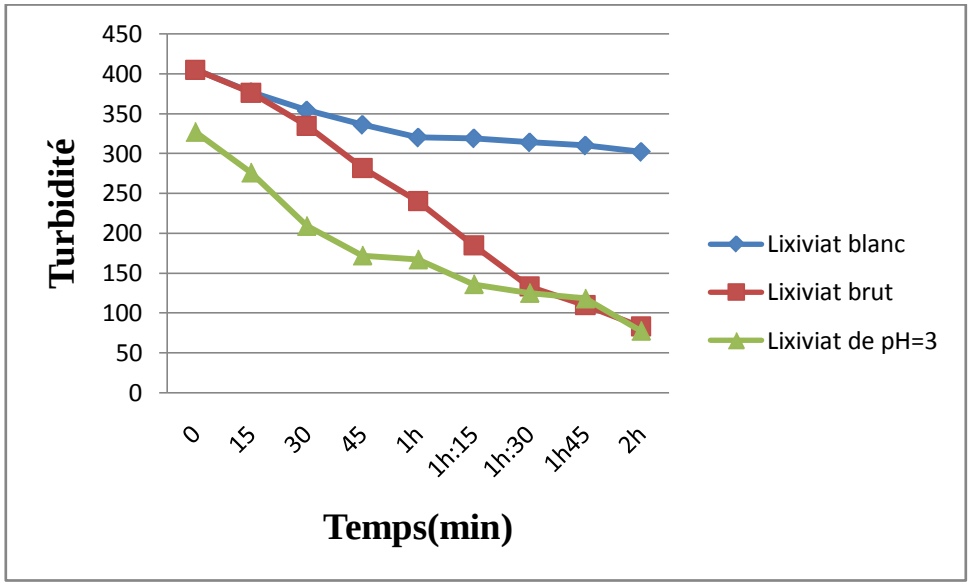
Les résultats montrent la diminution notable de la turbidité en fonction du temps à la température de 40°C. Une valeur minimale de la turbidité observée après 30 minutes de traitement relative au lixiviat de pH est égale à 3. Pour le lixiviats brut nous avons remarqué qu'il faudrait un temps de 120 minutes pour atteindre le même résultat de diminution trouvé avec lixiviat de pH = 3.

Tableau IV-6: représenté la turbidité de lixiviats en fonction de tempe à la T°=70C et $V H_2 0_2$=10ml

Temps (min)	**0**	**15**	**30**	**45**	**60**	**75**	**90**	**105**	**120**
Lixiviats blanc	405	377	354	336	320	314	319	381	390
Lixiviats brute	415	376	335	282	240	184,5	133	109,7	83
Lixiviat depH=3	327	276	209	172	167	136	125	118	77,5



Figure IV.7: Photographie d'un échantillon de lixiviat prise après atteindre une température de 70C



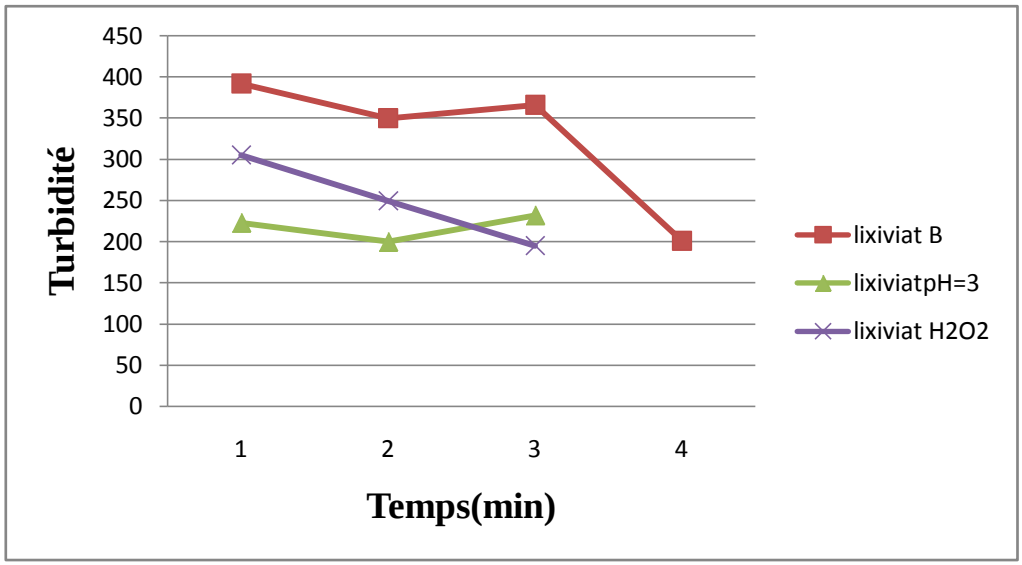
FigureIV.8 : Influence de la Température sur la dégradation d'une solution de Lixiviat

(Ve=100ml, H_2O_2=10ml, pH=3 et l'autre Brut et le Blanc) à T=70°C

Les résultats montrent la diminution notable de la turbidité en fonction du temps à la température de 40°C. Une valeur minimale de la turbidité observée après 15 minutes de traitement relative au lixiviat de pH est égale à 3. Pour le lixiviats brut nous avons remarqué qu'il faudrait un temps de 90 minutes pour atteindre le même résultat de diminution trouvé avec lixiviat de pH = 3.

Tableau IV-7 : représenté la turbidité de lixiviats en fonction de tempe à la T°=100C et $V_{H_2O_2}$=10ml

Tempe(min)	**0**	**15**	**30**	**45**	**60**	**75**	**90**	**105**	**120**
Lixiviats blanc	392	350	366	201	évaporer				
Lixiviats brute	305	249,5	195	évaporer					
Lixiviat de pH=3	223	200	232	évaporer					



FigureIV.9: Influence de la Température sur la dégradation d'une solution de Lixiviat(Ve=100ml, H_2O_2=10ml, pH=3 et l'autre Brut et le Blanc) à T=100°C



Figure IV.10 : Photographie d'un échantillon de lixiviat prise après atteindre une température de 100C°

Les résultats montrent la diminution notable de la turbidité en fonction du temps à la température de 100°C. Une valeur minimale de la turbidité observée après 30 minutes de traitement relative au lixiviat de pH est égale à 3 et lixiviats brut. nous avons remarqué qu'il faudrait un temps de 60 minutes pour atteindre la vaporisation de lixiviat brut et lixiviat pH=3.

b-détermination du [H_2O_2] optimum :

Dans un deuxième lieu, nous allons déterminer la concentration optimale avec la quelle la dégradation maximal des matières en suspension et organique dans nos échantillons.

Nous avons préparé huit réacteurs en suite mettre dans chacun d'eux :100ml de lixiviat brut et le deuxième 100ml de lixiviat dont le pH=3.

Puis nous avons fixe la température à 70°c et nous avons ajouté 10ml de H_2O_2 dont les concentrations suivante (C=5v, C=10v, C=20v, C=40v, C=60v, C=80v, C=100v et C=110v) pour chaque échantillon se trouvant sur le réacteur. Un prélèvement d'une quantité de 20 ml de chaque échantillon toutes les 15 minutes qui a servi à la mesure de la turbidité de nos échantillons. Les résultats obtenus pour cette mesure sont donnés dans les les tableaux et les figures citées ci-après :

Tableau IV-8: représenté la turbidité de lixiviats en fonction de tempe à la T°=70Cet $V_{H_2O_2}$=10ml et C_{H2O2}=5V

Temps (min)	Lixiviat brut (NTU)	Lixiviat de pH=3(NTU)
0	364	340
15	310	255
30	280	243
45	275	225
60	264	199
75	222	134
90	180	121
105	123	72
120	110	55,5
135	85 ,7	50,5
150	79	48
165	48,7	44,2
180	32,7	23,2
195	26	20
210	18,2	18
225	14	14,2
240	12	11,5

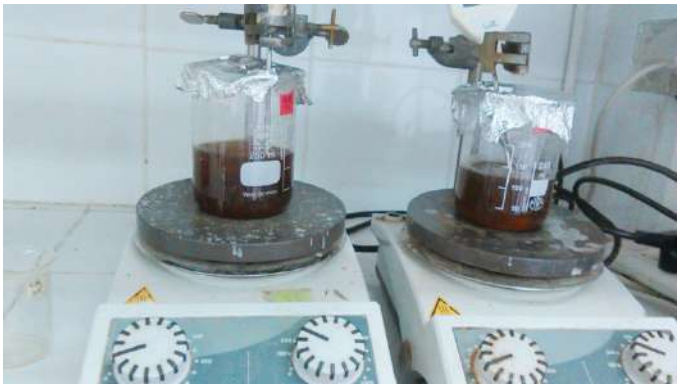


Figure IV.11: Photographie d'un échantillon de lixiviat prise après atteindre une concentration C=5 V

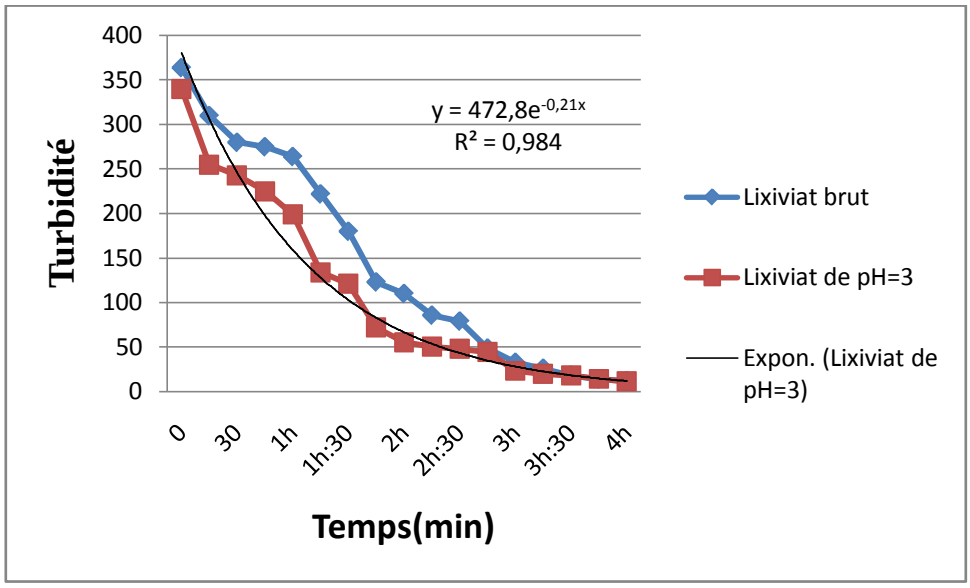


Figure IV.12: Influence de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation d'une solution de Lixiviat

Cette figure rassemble deux courbes dont la première représente le lixiviat brut ayant un pH = 7 et la deuxième représente le lixiviat traité en diminuant le pH à 3.

Les courbes sont nettement claires qu'il y a une décroissance de la turbidité en fonction du temps. Ceci, est assuré par l'ajout de H_2O_2 dont la concentration est égale à 5V à une température de 70 °C.

Cette étude nous a motivée de proposer une équation analytique expérimentale qui est donnée avec un pourcentage d'erreur de 1,6%.

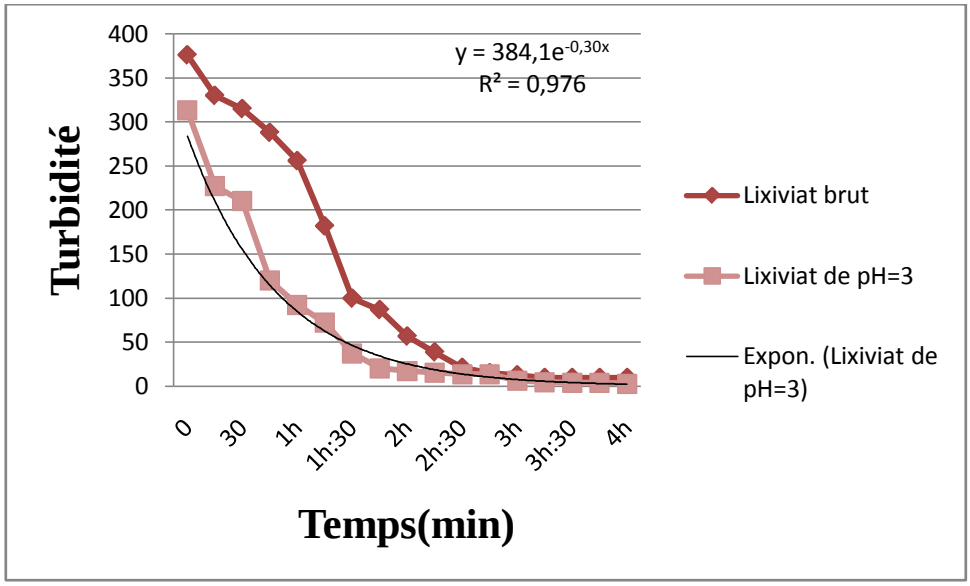
L'utilité de ce modèle est de prévoir le résultat avant de lancer la manipulation. $y=472,8e^{-0.21x}$

Tableau IV-9: représenté la turbidité de lixiviats en fonction de tempe à la T°=70C et $V_{H_2O_2}$=10ml et C_{H2O2}=10V

Tempe (min)	Lixiviat brut (NTU)	Lixiviat de pH= 3
0	376	313
15	330	227
30	315	210
45	288	120
60	256	92,4
75	182	72,2
90	100	37,4
105	87	20,3
120	57	17,3
135	39	15,7
150	21,5	14
165	15,4	14
180	13	6,55
195	10	4,74
210	10	3,94
225	10	3,93
240	10	3



FigureIV.13: Photographie d'un échantillon de lixiviat prise après atteindre une concentration C=10 V



FigureIV.14: Influence de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation d'une solution de Lixiviat

Cette figure rassemble deux courbes dont la première représente le lixiviat brut ayant un pH = 7 et la deuxième représente le lixiviat traité en diminuant le pH à 3.

Les courbes sont nettement claires qu'il y a une décroissance de la turbidité en fonction du temps. Ceci, est assuré par l'ajout de H_2O_2 dont la concentration est égale à 10V à une température de 70 °C.

Cette étude nous a motivée de proposer une équation analytique expérimentale qui est donnée avec un pourcentage d'erreur de 2,4%.

L'utilité de ce modèle est de prévoir le résultat avant de lancer la manipulation, $y=384{,}1e^{-0.30x}$.

Tableau IV-10: représenté la turbidité de lixiviats en fonction de tempe à la T°=70C et $V_{H_2O_2}$=10ml et C_{H2O2}= 20V

Tempe (min)	**Lixiviat brut (NTU)**	**Lixiviat de pH=3 (NTU)**
0	312	305
15	245	246
30	183	208
45	152	150
60	138	123
75	105	100
90	88	67,4
105	53	44,6
120	49	26,2
135	39	17
150	20	15,9
165	17	15,6
180	14	12,3
195	13,3	11,8
210	12,1	11
225	12	8
240	7	5



Figure IV.15 : Photographie d'un échantillon de lixiviat prise après atteindre une concentration C=20 V

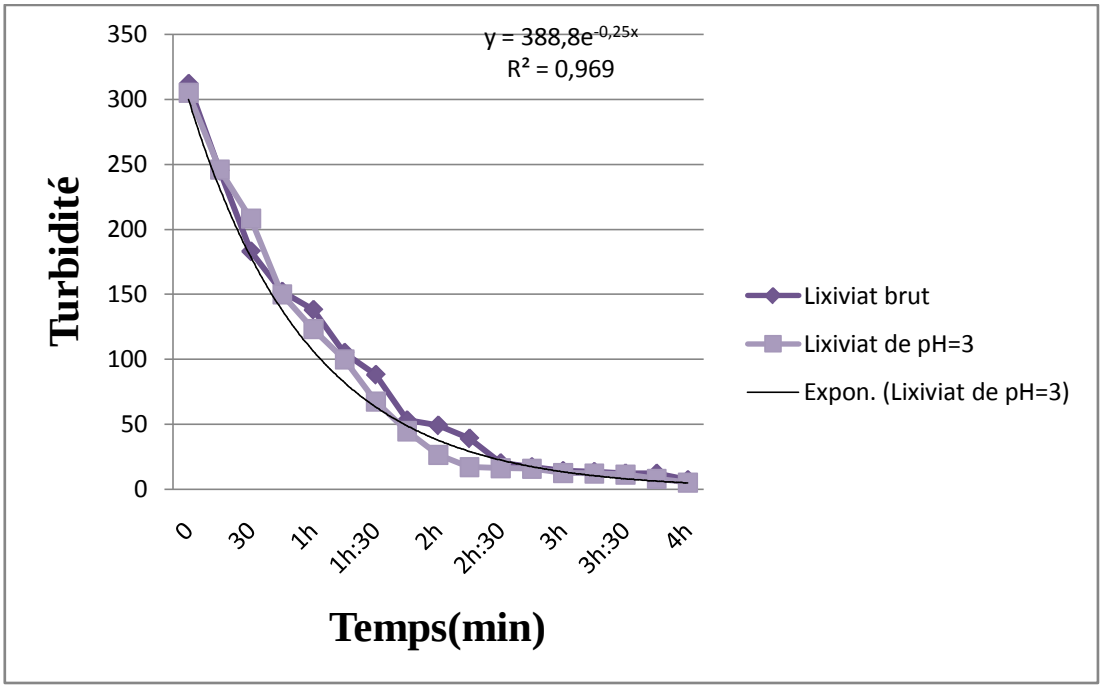


Figure IV.16 : Influence de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation d'une solution de Lixiviat

Cette figure rassemble deux courbes dont la première représente le lixiviat brut ayant un pH = 7 et la deuxième représente le lixiviat traité en diminuant le pH à 3.

Les courbes sont nettement claires qu'il y a une décroissance de la turbidité en fonction du temps. Ceci, est assuré par l'ajout de H_2O_2 dont la concentration est égale à 20V à une température de 70 °C.

Cette étude nous a motivée de proposer une équation analytique expérimentale qui est donnée avec un pourcentage d'erreur de 3,1%.

L'utilité de ce modèle est de prévoir le résultat avant de lancer la manipulation, $y=388,8e^{-0.25x}$.

Tableau IV-11 : représenté la turbidité de lixiviats en fonction de tempe à la T°=70C et $V_{H_2O_2}$=10ml et C_{H2O2}= 40V.

Temps (min)	**Lixiviat brut (NTU)**	**Lixiviat de pH=3**
0	283	281
15	221	229
30	184	152
45	146	127
60	138	101
75	117	85,4
90	88	52
105	67,9	51
120	55,9	17,1
135	38,7	11
150	28,9	10,2
165	28,1	10
180	20	6,9
195	13,4	6,31
210	13	5
225	13	2
240	13	2



FigureIV.17 : Photographie d'un échantillon de lixiviat prise après atteindre une concentration C=40 V

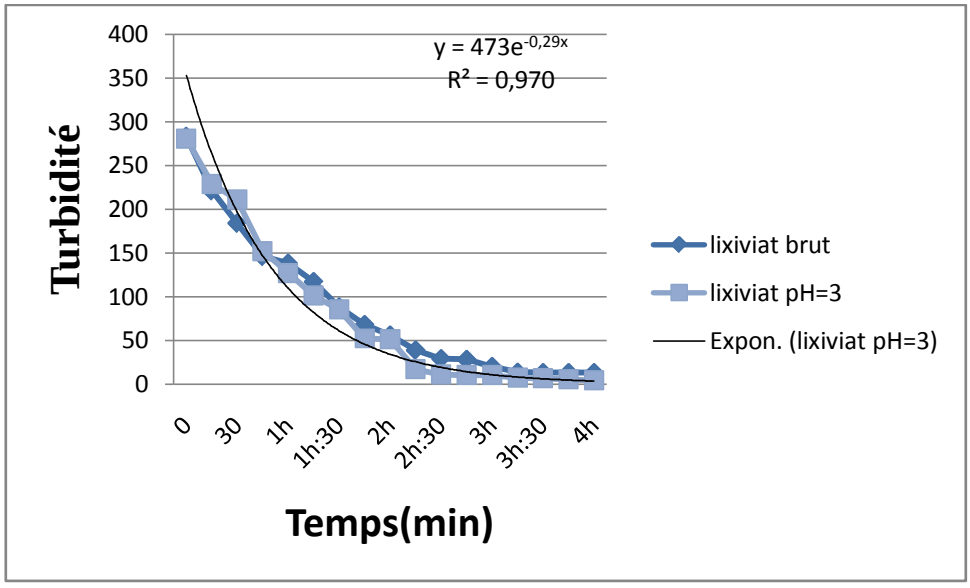


Figure 37: Influence de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation d'une solution de Lixiviat

Cette figure rassemble deux courbes dont la première représente le lixiviat brut ayant un pH = 7 et la deuxième représente le lixiviat traité en diminuant le pH à 3.

Les courbes sont nettement claires qu'il y a une décroissance de la turbidité en fonction du temps. Ceci, est assuré par l'ajout de H_2O_2 dont la concentration est égale à 40V à une température de 70 °C.

Cette étude nous a motivée de proposer une équation analytique expérimentale qui est donnée avec un pourcentage d'erreur de 3%.

L'utilité de ce modèle est de prévoir le résultat avant de lancer la manipulation,$y=473e^{-0,29x}$.

Tableau IV-18: représenté la turbidité de lixiviats en fonction de tempe à la $T^{\circ}=70C^{\circ}$ et $V_{H_2O_2}$=10ml et C_{H2O2}= 60V

Tempe (min)	Lixiviat brut (NTU)	Lixiviat de pH=3(NTU)
0	234	278
15	203	200
30	202	175
45	176	130
60	171	119
75	170	80
90	165	79,5
105	159	43,5
120	132	37,6
135	126	25,6
150	99,9	21
165	67,7	11,3
180	30,7	10,5
195	21	10,2
210	15,5	10
225	11	8,6
240	8	6,7

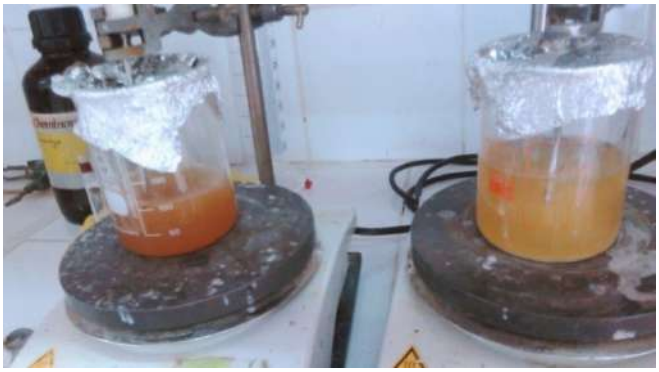


Figure IV.19: Photographie d'un échantillon de lixiviat prise après atteindre une concentration C=60 V

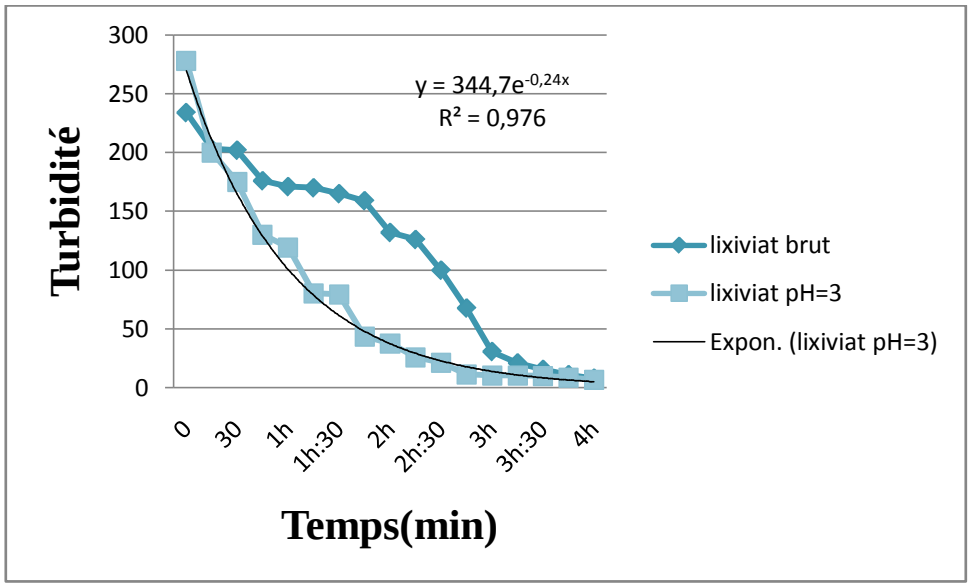


Figure IV.20 : Influence de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation d'une solution de Lixiviat

Cette figure rassemble deux courbes dont la première représente le lixiviat brut ayant un pH = 7 et la deuxième représente le lixiviat traité en diminuant le pH à 3.

Les courbes sont nettement claires qu'il y a une décroissance de la turbidité en fonction du temps. Ceci, est assuré par l'ajout de H_2O_2 dont la concentration est égale à 60V à une température de 70 °C.

Cette étude nous a motivée de proposer une équation analytique expérimentale qui est donnée avec un pourcentage d'erreur de 2,4%.

L'utilité de ce modèle est de prévoir le résultat avant de lancer la manipulation, $y=344,7e^{-0.24x}$.

Tableau IV-13: représenté la turbidité de lixiviats en fonction de tempe à la $T^{\circ}=70C^{\circ}$ et $V_{H_2O_2}$=10ml et C_{H2O2}= 80V

Temps (min)	Lixiviat brut (NTU)	Lixiviat de pH=3(NTU)
0	172	226
15	170	194
30	142	130
45	124	95,5
60	121	85,1
75	120	82,2
90	118	61
105	82	46 ,7
120	75	34
135	65	25,3
150	42,8	24
165	37	17,3
180	25	14,9
195	20	12,1
210	17	12
225	14,7	8
240	12	7

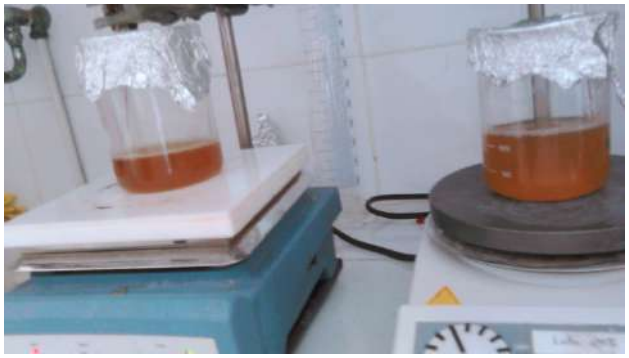


Figure IV.21 : Photographie d'un échantillon de lixiviat prise après atteindre une concentration C=80 V

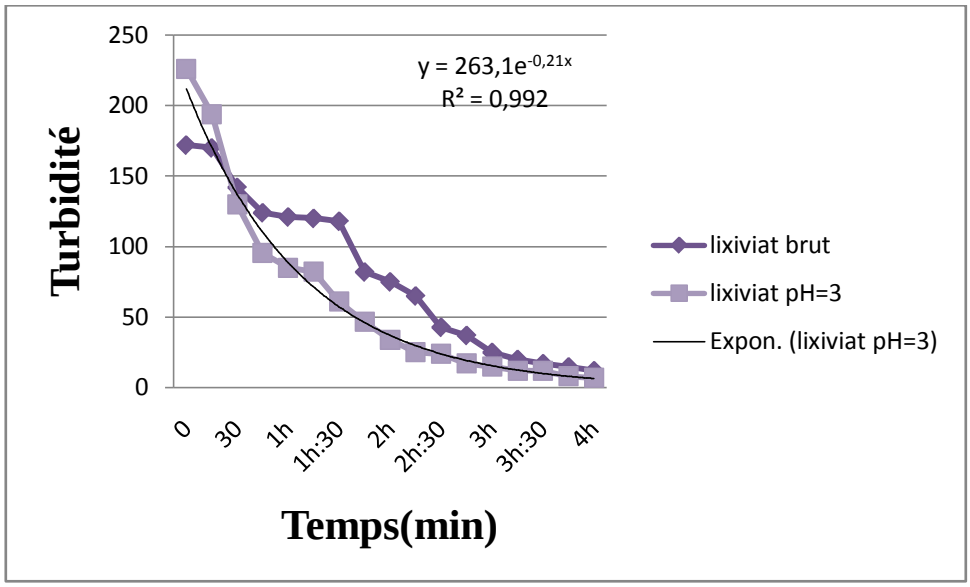


Figure IV.22 : Influence de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation d'une solution de Lixiviat

Cette figure rassemble deux courbes dont la première représente le lixiviat brut ayant un pH = 7 et la deuxième représente le lixiviat traité en diminuant le pH à 3.

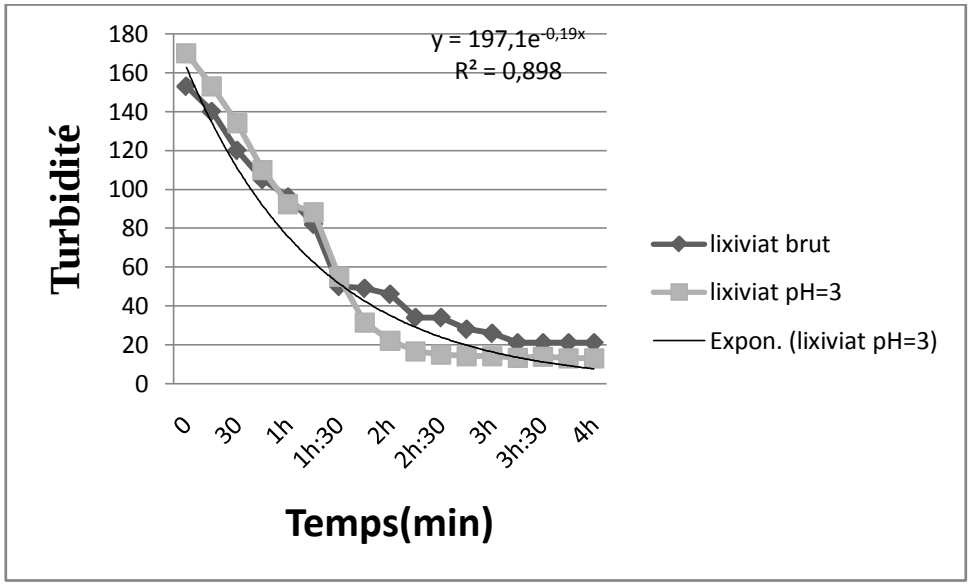
Les courbes sont nettement claires qu'il y a une décroissance de la turbidité en fonction du temps. Ceci, est assuré par l'ajout de H_2O_2 dont la concentration est égale à 80V à une température de 70 °C.

Cette étude nous a motivée de proposer une équation analytique expérimentale qui est donnée avec un pourcentage d'erreur de 0,8%.

L'utilité de ce modèle est de prévoir le résultat avant de lancer la manipulation, $y=263,1e^{-0,21x}$.

Tableau IV-14 : représenté la turbidité de lixiviats en fonction de tempe à la $T^{\circ}=70C^{\circ}$ et $V_{H_2O_2}=10ml$ et $C_{H2O2}=100$ V

Tempe (min)	Lixiviat brut (NTU)	Lixiviat pH= 3 (NTU)
0	153	170
15	140	153
30	120	134
45	105	110
60	96	92,2
75	82	88,3
90	50	55
105	49	31,5
120	46	22
135	34	16,6
150	34	15
165	28	14
180	25,9	14
195	21	13,3
210	21	13,8
225	21	13
240	21	13



FigureIV.23 : Influence de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation d'une solution de Lixiviat

Cette figure rassemble deux courbes dont la première représente le lixiviat brut ayant un pH = 7 et la deuxième représente le lixiviat traité en diminuant le pH à 3.

Les courbes sont nettement claires qu'il y a une décroissance de la turbidité en fonction du temps. Ceci, est assuré par l'ajout de H_2O_2 dont la concentration est égale à 100V à une température de 70 °C.

Cette étude nous a motivée de proposer une équation analytique expérimentale qui est donnée avec un pourcentage d'erreur de 10,2%.

L'utilité de ce modèle est de prévoir le résultat avant de lancer la manipulation, $y=197,1e^{-0.19x}$.

Tableau IV-15 : représenté la turbidité de lixiviats en fonction de tempe à la T°=70C° et $V_{H_2O_2}$=10ml et C_{H2O2}=110 V

Tempe (min)	Lixiviat brut (NTU)	Lixiviat pH=3 (NTU)
0	206	211
15	190	201
30	174	180
45	163	171
60	160	163
75	155	140
190	132	101
105	124	92,8
120	111	87
135	98	81
150	80	68
165	73	55,2
180	55	44,1
195	51	23
210	23	17,1
225	24	12,4
240	18,2	12

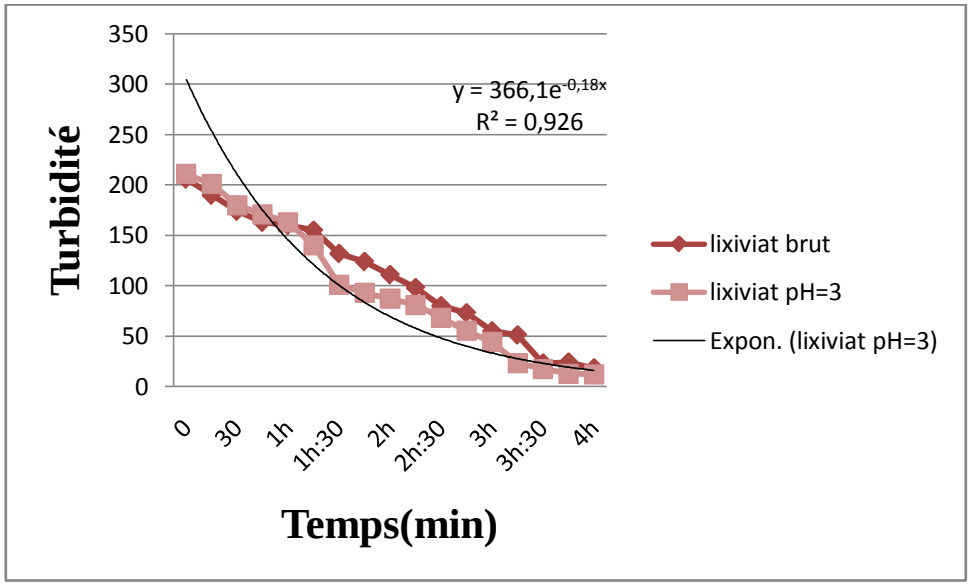


Figure IV.25: Influence de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation d'une solution de Lixiviat

Cette figure rassemble deux courbes dont la première représente le lixiviat brut ayant un pH = 7 et la deuxième représente le lixiviat traité en diminuant le pH à 3.

Les courbes sont nettement claires qu'il y a une décroissance de la turbidité en fonction du temps. Ceci, est assuré par l'ajout de H_2O_2 dont la concentration est égale à 110V à une température de 70 °C.

Cette étude nous a motivée de proposer une équation analytique expérimentale qui est donnée avec un pourcentage d'erreur de7,4 %.

L'utilité de ce modèle est de prévoir le résultat avant de lancer la manipulation, $y=366,1e^{-0,18x}$.

Lixiviat Brut :

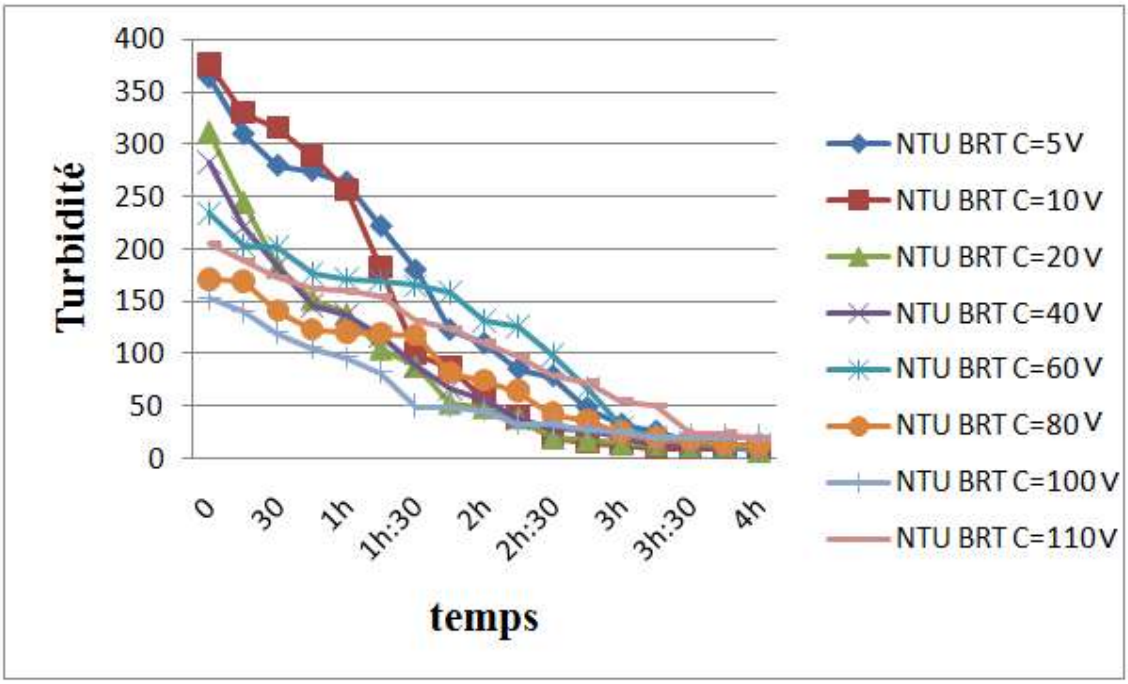


Figure IV.26 : Influence de déférent concentration de H_2O_2 sur la dégradation d'une solution de lixiviat brut

Cette figure rassemble huit courbes qui représentent la variation de la turbidité en fonction du temps relatives au lixiviat brut.Les courbes sont nettement claires qu'il y a une décroissance de la turbidité en fonction du temps et elles montrent une bonne reproductibilité des résultats obtenus au cours de la présente étude. Ceci, est assuré par l'ajout de H_2O_2 dont les concentrations sont (5v, 10v, 20v, 40v, 60v, 80v, 100v, 110v) à une température de 70 °C

•lixiviats pH=3 :

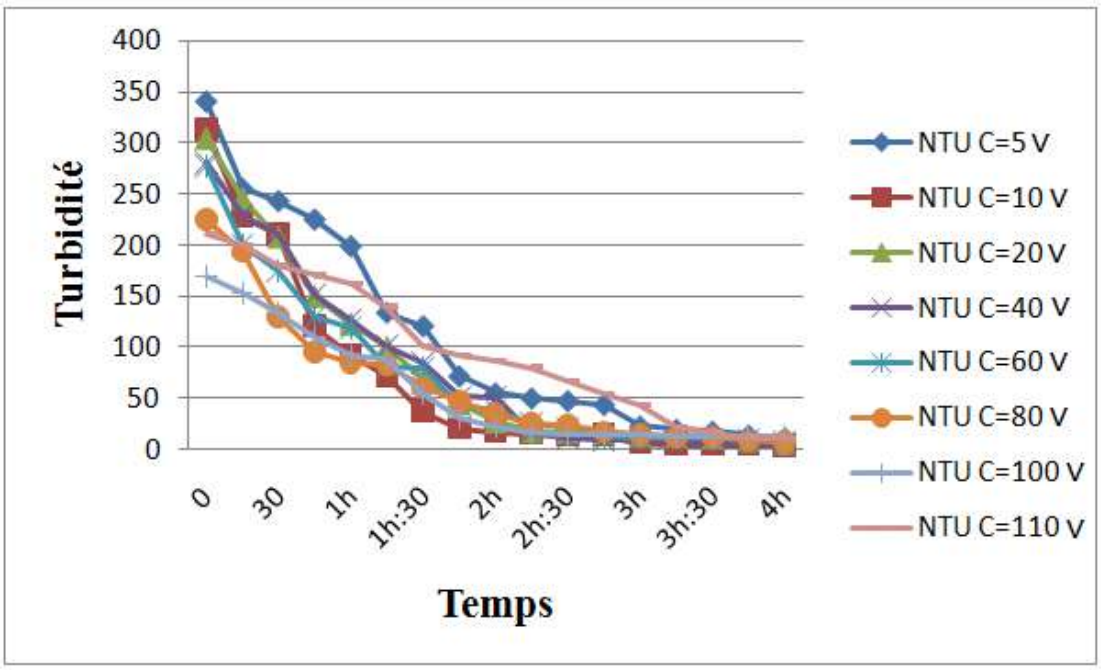


Figure IV.27 : Influence de déférent concentration de H_2O_2 sur la dégradation d'une solution de lixiviat de pH=3

Cette figure rassemble huit courbes qui représentent la variation de la turbidité en fonction du temps relatives au lixiviat de pH=3.Les courbes sont nettement claires qu'il y a une décroissance de la turbidité en fonction du temps et elles montrent une bonne reproductibilité des résultats obtenus au cours de la présente étude. Ceci, est assuré par l'ajout de H_2O_2 dont les concentrations sont (5v, 10v, 20v, 40v, 60v, 80v, 100v, 110v) à une température de 70 °C.

VI.3 Analyse des spectrophotomètres FTIR du lixiviat brut et le lixiviat traité :

L'analyse du spectre FTIR de la solution du lixiviat brut montre la présence des groupements fonctionnelles ou la région 4000-1300 cm^{-1} : appelée région des groupes fonctionnels, les bandes d'élongations caractéristiques des groupes fonctionnels se situent dans ce domaine : O-H (3500 cm-1), C=O (1700 cm-1)……. Une absorbance entre 900-650 cm^{-1} : de la région caractérise le squelette de la molécule, les composés aromatiques montrent des bandes intenses dans cette région, et une absorbance entre 1300-900cm^{-1} dans la région de l'empreinte digitale, cette zone est unique pour espèce moléculaire

Dans l'IR les mouvements les plus connus sont les vibrations d'élongation (symétrique et asymétrique) et les vibrations de déformation angulaires.

Les bandes observées sur le spectre FTIR de lixiviat brut voir tableau VI-16 :

Tableau VI-16 : quelques bandes sur le spectre FTIR de lixiviat brut

Nombre d'onde cm^{-1}	**Nombre d'onde cm^{-1}**	**Liaison**	**Groupement**	**Observations**
3325.39 cm^{-1}	3300-3400	O-H	R-CO-OH	En solution, en solide
	3300-3350	N-H	R_1R_2-NH	
2090.91cm^{-1}	2100-2258	C≡C	R-C≡CH	
1627.97cm^{-1}	1620-1665	C═C	R_1R_2C═CH2	
	1625-1645	C═C	R-CH═CH2	
	1610-1650	NH_2	R-CO-NH2	
1355.66cm^{-1}	1330-1390	C═O	Ar-OH	
	1310-1360	C-N		Amine aromatique
1286.35cm^{-1}	1210-1320	C-O	R-CO-OH	
	1200-1275	C-O-C	Vinyle-O-R	
1087.89cm^{-1}	1080-1120	C-OH	R_1R_2CH-OH	
702.11cm^{-1}	720-740	CH	CH_2	Alcanes
	700-740	NH	R_1R_2-NH	
588.38 cm^{-1}	580-680	-C≡C-H	RC≡CH	

Les liaisons des groupements trouvés entre [3400-1310 cm^{-1}] pour le lixiviat brut sont des liaisons O-H N-H, C≡C, NH_2, C═O et C-N.

Les plus intéressantes parmi eux, sont C≡C, N-H_2 et C═O des composés aromatiques, ces trois montre la présence des composés azotés et des cycles aromatique ou amine aromatique plus des instaurations (liaison triple), ci qui indique une richesse en matière organique et azoté source de pollution dans le lixiviat.

L'oxydation de le lixiviat brut dans les conditions pH=3 et concentration de H_2O_2 =40 vol nous donne un changement dans le spectre FTIR de le lixiviat traité ce qui indique un changement dans les groupements fonctionnelles de le lixiviat brute et formation des nouveaux groupements fonctionnelles.

L'analyse du spectre FTIR du le lixiviat traité présente la formation d'une nouvelle bande à 3410.25 cm^{-1} d'une liaison NH, NH_2 portée sur un groupement R-CO-NH_2-R ou R-CO-NH_2 et l'absence de la bande 3325.39 cm^{-1} , plus présence de deux nouvelles bandes en 2924.18 cm^{-1} et 2098.62cm^{-1} des liaisons CH d'un alcane et une bande en 1643.4 cm^{-1} du groupement R-CO-NR_1R_2 et absence de la bande 2090.91cm^{-1} ce qui signifie la réduction de cette liaison par des H libre ou oxydation de la triple liaison qui donne naissance à des composés carbonyles plus simple au dégradation, en admire aussi des liaisons simple CH_2 et CH_3 en 1458.22 cm^{-1} des alcanes ce qui indiques la transformation des composés aromatiques en 1286.35 cm^{-1} et autres composés non saturées à des composés simples et saturées.A la fin l'analyse des deux spectres nécessite des analyses complémentaires pour pouvoir avoir une aide sur la composition de le lixiviat à l'état Brut et à l'état oxydé.

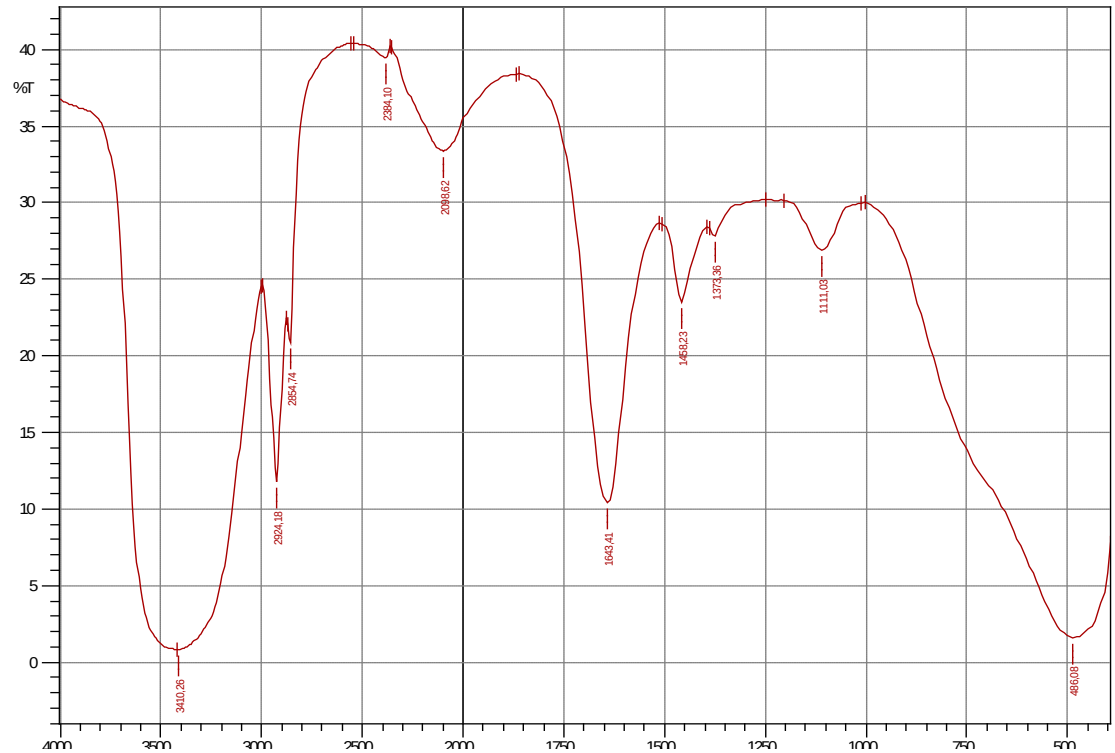


Figure IV.28 : spectrophotomètre FTIR du le lixiviat brut

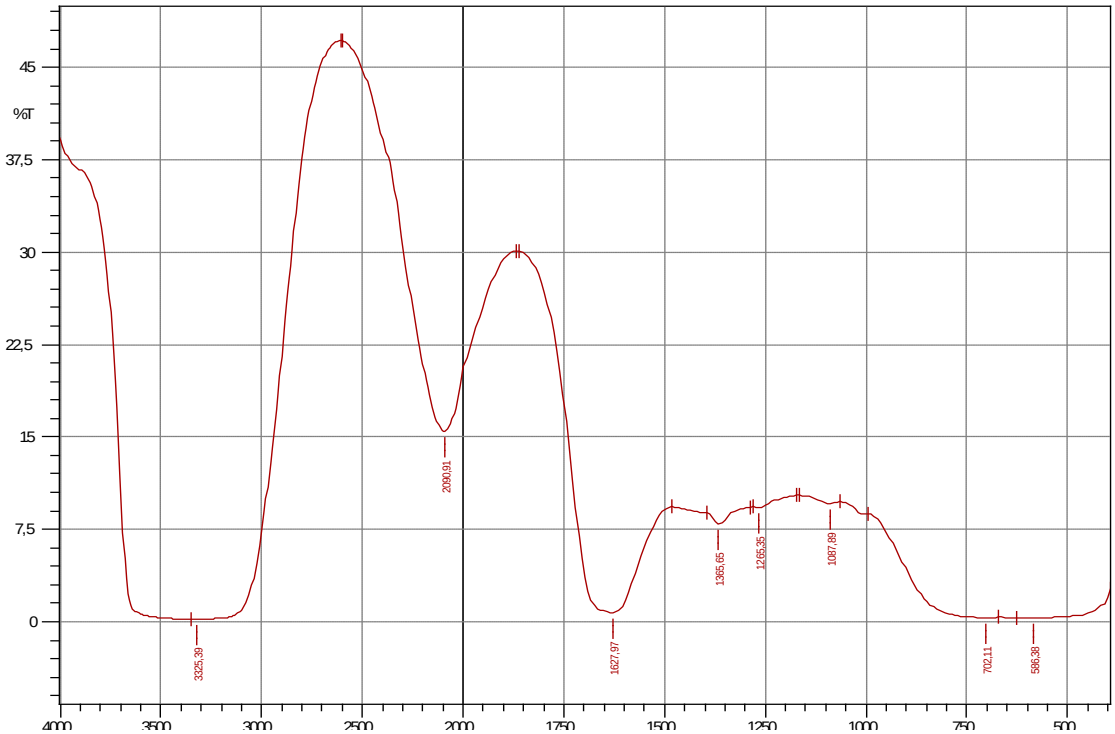


Figure IV.29 : spectrophotomètre FTIR de le lixiviat traité

IV.4. Les caractéristique chimique et physique de lixiviat traité :

Le tableau ci-dessous présente quelques caractéristiques physiques et chimiques de lixiviats traité de la décharge d'Ain dafla

Tableau IV-17 : Récapitulatifs des résultats obtenu lors du traitement des lixiviats de CET Ain Defla

Paramètre	Valeur
DBO_5 mg. L^{-1}	0
DCO mg. L^{-1}	2000
Nitrate mg. L^{-1}	4,5
Phosphate mg. L^{-1}	1,8
Ammonium mg. L^{-1}	8,8
Conductivité électrique $ms.cm^{-1}$	0

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a été effectué dans le domaine de la dépollution des eaux par les procédés d'oxydation avancés, en particulier le réactif de fenton en milieu aqueuse. Les procédés d'oxydation avancés sont définis comme des procédés mettant en jeu la formation des radicaux hydroxyles $OH^{\bullet}$ en quantité suffisante et à température optimale. Le procédé utilisé au cours de notre étude est d'avantage d'oxyder les polluants en particulier se trouvant dans les lixiviats des ordures ménagers ou autres. En conséquence, nous avons pu traiter nos échantillons de lixiviats pris du centre d'enfouissement technique d'Ain Defla.

Plusieurs types de méthodes du procède d'oxydation avancé ont été choisis dans notre sujet. Nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de la température, l'eau oxygénée, le fer et la concentration en ions H_3O^+ sur le traitement des lixiviats qui ont servis au présent travail.

Nos résultats obtenus sont fiables et qui sont très rentables à savoir, la température optimale du traitement qui vaut de 70 °C. Cette température est déterminée expérimentalement et sous la quelle nous avons constaté que la dégradation des matières en suspensions et organiques est meilleure.

Aussi, nous avons révélé une valeur optimale du pH. Cette valeur est ajustée par l'acide sulfurique dont la concentration est 5M. Pareil, pour la concentration optimale de l'eau oxygénée déduite expérimentalement qui vaut 40v. Également, notre procédé nous a mené à prouver une bonne filtration et ce, en raison de la diminution de la conductivité électrique du lixiviat brut ayant une valeur de 13 jusqu'à une valeur nulle.

Les résultats obtenus de DBO_5 sont très satisfaisant en raison de réduire sa valeur jusqu'à zéro. Néanmoins, pour la demande chimique en oxygène "DCO" a été augmentée. Ce résultat est non adéquat à raison l'H_2O_2 a invoqué une augmentation des matières oxydable dans nos échantillons. Ceci a été confirmé par la mesure de DCO d'une solution préparée par l'ajout de H_2O_2 dont la concentration est 40v, à une solution d'eau distillée ajustée par H_2SO_4 à pH = 3.

A propos des mesures des taux de nitrates, phosphates et ammonium nous avons trouvés des résultats très intéressants par la décroissance de leur taux dans nos produits de lixiviats traités. Parallèlement, la turbidité diminue au fur et à mesure en utilisant le procédé d'oxydation avancé.

[1] Kulikowska D., Klimiuk E., The effect of landfill age on municipal leachate composition, Bioresource. Technol. 99 (2008) 5981-5985.

[2] Colin F., Étude des mécanismes de la genèse des lixiviats. Inventaire et examen critique des tests de laboratoire, Nancy IRH (1984).- Rapport RH84-136.

[3] Gettinby J.H., Sarsby R.W., Nedwell J., The composition of leachate from landfilled refuse, Proc. Inst. Civ. Eng. Mun. Eng. 115 (1996) 47–59.

[4] Aguilar A.J., Aran C., Haoui D., Effects of landfill operations on temperature rise, Proceeding Sardenia, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium.Cagliari, Italy (1999).

[5] Chen P.H., Assessment of leachates from sanitary landfills: impact of age, rainfall and treatment,Environ. Int. 22 (1996) 225–237.

[6] Kurniawan T. A,Lo W.H, Chan G.Y.S, Degradation of recalcitrant compounds from stabilized landfill leachate using a combination ofozone-GAC adsorption treatment, J. Hazard. Mater.137 (2006) 433-455.

[7] Wu J., Zhang H., He P.J., Shao L.M., Insight intothe heavy metal binding potential of dissolved organic matter in MSW leachate using EEM combined with PARAFAC analysis, Water Res. 45 (2011) 1711-1719.

[8] Woese C.R., Bacterial evolution, Microbiol. Rev. 51(1987) 221-271.

[9] Ross W.R., Factor influencing the chemical caracté
ristics of landfill leachate, Water SA. 16 (1990) 275-280.

[10] Christensen T.H., Kjeldsen P., Basic biochemical process in landfills, sanitary landfilling: Process, Technology and environemental impact. Academic press, New York (1989) 29-49.

[11] Fraquar G.J., Rovers S.A., Gaz production during refuse composition. Water, Air and SoilPollut. 2 (1973) 83-495.

[12] Graindorge P., Contribution á l'étude du traitement des déchets urbains par fermentation méthanique. Thèse de Doctorat, Université de Sciences et techniques du Languedoc, Montpellier. France (1990).

[13] El-Fadel M., Massoud M., Methaneemissionsfrom landfills: amethodology comparative assessment, Environ. Technol. 21 (2000) 965 975.

[14] Institut de Veille Sanitaire, Stockage des Déchetset santé publique. Synthèse et recommandation. Rapport rédigé à la demande des ministères respectivement chargés de l'environnement et de la santé Françaises (2004).

[15] Chang J.E., Treatment of landfill leachate with anupflow anaerobic reactor combining a sludge bed and a filter, Water. Sci. Technol. 21 (1989) 133–143.

[16] El-Fadel M., Bou-Zeid E., Chahine W., Alayli B., Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content, Waste. Manage. 22 (2002) 269-282.

[17] Kanga K H., Shinb H.S., Parka H., Characterizationof humic substances present in landfill leachates with different landfill ages andits implications, Water Res. 36 (2002) 4023–4032.

[18] Mansouri L., Caractérisation et dégradation des contaminants organiques dans les lixiviats par photolyse, Laboratoire de traitement et recyclage des eaux usées, Tunisie (2006).

[19] Pronost R., Matejka G., Les lixiviats de décharges d'ordures ménagères. Production, Caractérisation, traitement, Environnement & Technique. 196 (2000) 25-29.

[20] Xu Y.D., Yue D.B., Zhu Y., Nie Y.F., Fractionationof dissolved organic matter in mature landfill leachate and its recycling by ultrafiltration and evaporation combined processes,Chemosphere. 64 (2006) 903-911.

[21] A.A., Royer S., Coque Y., Thomas O., Les lixiviats de décharges d'ordures ménagères : genèse, composition et traitement, Déchets Sciences & Techniques. 22 (2001) 7-11.

[22] Öman C.B., Junestedt C., Chemical characterizationof landfill leachates – 400 parameters and compounds, Waste. Manage. 28 (2008) 1876-1891.

[23] Öman C.B., Hynning P.A., Identification of organiccompounds in municipal landfill leachates, Environ.Pollut. 80 (1993) 265-271.

[24] ADEME (2000). In : Déchets municipaux. ADEME (Ed),2ème édition, Paris, p 11.

[25] Bauer M.J., Herrmann R., Estimation of the environmental contamination by phthalic acid esters leaching from household wastes, Sci.Total.Environ. 208 (1997) 49-57.

[26] Möder M., Popp P., Pawliszyn J., Characterization of water-soluble components of slurries using solid-phase microextraction coupled to liquidchromatography mass spectrometry, J. Sep. 10 (1998) 225–234.

[27] Gonzalez-Vila F.J., Saiz-Jimenez C., and Martin F., Identification of free organic-chemicals found in composted municipal refuse, J. Environ. Qual. 11 (1982) 251– 254.

[28] Jianlong W., Lujun C., Hanchang S., Yi Q., Microbial degradation of phthalic acid esters under anaerobic digestion of sludge, Chemosphere 41
(2000) 1245-1248.

[29] Grandou P., Pastour P., Peintures et vernis, Edition HERMANN. Paris (1997) 710-713.

[30] Li X., Lin L., Zou S., Lan C., Luan T., Determination of Bisphenol A in Landfill Leachate by Solid Phase Microextraction with Headspace Derivatization and Gas Chromatography-Mass Spectrophotometry Chinese. J. Anal. Chem. 34 (2006) 325-328.

[31] Reitzel L.A., Ledin A., Determination of phenols in landfill leachate-contaminated groundwaters by solid-phase extraction, J. Chromatogr. A. 972 (2002) 175-182.

[32] Baun A., Ledin A., Reitzel L.A., Bjerg P.L., Christensen T.H.Xenobiotic organic compounds in leachates from ten Danish MSW landfills—chemical analysis and toxicity tests, Water Res. 38 (2004) 3845-3858.

[33] Jensen D.L., Ledin A., Christensen T.H., Speciation of heavy metals in landfill-leachatepolluted groundwater, Water Res. 33 (1999) 2642-2650.

[34] Christensen J.B., Jensen D.L., Christensen T.H., Effect of dissolved organic carbon on the mobility of cadmium, nickel and zinc in leachate po
lluted groundwater, Water Res. 30 (1996) 3037–3049.

[35] Gounaris V., Anderson P.R., Holsen T.M., Characteristics and environmental significance of colloids in landfill leachate, Environ. Sci. Technol. 27 (1993) 1381–1387.

[36] Kjeldsen P., Barlaz M.A., Rooker A.P., Baun A., LedinA.,Christensen T.H, Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. Crit.Rev, Environ. Sci. Technol. 32 (2002) 297-336.

[37] Kehila Y., Aina M., Mezouari F., Matejka G., MammaD., Quelles perspectives pour l'enfouissement technique et le stockage éco-compatible des résidus solides dans les ped vis-à-vis des impacts sur l'hydrosphère urbaine ? Actes des JSIRAUF, Hanoi, 6-9 novembre 2007.

[38]Christensen T.H., KjeldsenP.,BjergP.L., JensenD.L.,ChristensenJ.B.,BaunA., Albrechtsen H.G.,Heron G.,Biogeochemistry of landfillleachate plumes. Appl.Geochem. 16 (2001) 659-718.

[39] Lagier., Étude des macromolécules de lixiviat : Caractérisation et comportement vis-à-vis des métaux. Thèse de Doctorat. Université de Limoges. France (2000) .

[40] Foo K.Y., Hameed B.H., An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process, J. Hazard .Mater. 171 (2009) 54-60

[47] USEPA (1997). Special report on environmental endocrine disruption: An effect assessment and analysis. U. S. Environnemental Protection Agency, EPA/630/R-96/012, Washington, D.C.

[48] AURIOL M., Y. FILALI-MEKNASSI et R.D. TYAGI (2007). Présence et devenir des hormones stéroïdiennes dans les stations de traitement des eaux usées. *Rêve. SCI. Eau*, 20, 89-108.

[49] SERVOS M.R., D.T. BENNIE, B.K. BURNISON, A. JURKOVIC, R. MCINNIS, T. NEHELI, A. SCHNELL, S.A. SMYTH et T.A. TERNES (2005). Distribution of estrogens, 17β-estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants. *Sci. Tot. Environ*., 336, 155-170.

[50] SUTY H., C. DE TRAVERSAY et M. COSTE (2003). Application of advanced oxidation processes: Present andfuture. Dans: *Proceedings of the 3rd Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment*, 18 au 22 mai, Goslar, Allemagne, pp. 8.

[51] PARSONS S. (2004). *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. IWA Publishing, Alliance House,Londres, Angleterre, 356 p.

[52] GOGATE P.R. et A.B. PANDIT (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.*, 8,501-551

[53] BHOWMICK M. et M.J. SEMMENS (1994).Ultraviolet photo-oxidation for the destruction of VOCs in air. *WaterRes*, 28, 2407-2415.

[54] Kargi F., Pamukoglu M.Y., Aerobic biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed-batch operation, Enzyme. Microb.Tech. 33 (2003) 588-595

[55] Ehrig H.J., Treatment of sanitary landfill leachate: Biological treatment, Waste. Manage. Res. 2 (1984) 131-152.

[56] Gálvez A., Giusti L., Zamorano M., Ramos-Ridao A.F., Stability and efficiency of biofilms for landfill leachate treatment, Bioresource. Technol. 100 (2009) 4895-4898.

[57] Lema J.M., Mendez R., Blazquez R., Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: a review, Water. Air.Soil.Pollut. 40 (1988) 223-250.

[58] Mehmood M.K, Adetutu E., Nedwell D.B, Ball A.S., In situ microbial treatment of landfill leachate using aerated lagoons, Bioresource. Technol. 100 (2009) 2741-2744.

[59] Bae B.U., Jung E.S., Kim W.R., Shin H. S., Treatment of landfill leachate using activated sludge process and electron-beam radiation, Water Res. 33 (1999) 2669-2673.

[60] Kornaros M., Lyberatos G., Biological treatment of wastewaters from a dye manufacturing company using a trickling filter, J. Hazard. Mater. 136 (2006) 95-102.

[61] Loukidou M.X., Zouboulis A.I., Comparaison of two biological treatment process using attached-growth biomass for sanitary landfill leachate treatment, Environ. Pollut. 111 (2001) 273–281.

[62] Hoilijoki T.H., Kettunen R.H., Rintala J.A., Nitrification of anaerobically pretreated municipal landfill leachate at low temperature, Water Res. 34 (2000) 1435-1446.

[63] Sung Sung M., Chang D., Lee H.Y., Performance improvement of an unstable anaerobic leachate treatment system in an industrial waste landfill, Water. Sci. Technol. 36 (1997) 333–340.

[64] Rubio J., Souza M.L., Smith R.W., Overview of flotation as a wastewater treatment technique, Miner. Eng. 15 (2002) 139–155.

[65] Zouboulis A., Jun W., Katsoyiannis A., Removal of humic acids by flotation, Colloids Surf.A, Physicochem. Eng. Aspects.231 (2003) 181–193.

[66] Silva A.C., Dezotti M., Sant'AnnaJr G.L., Treatment and detoxication of a sanitary landfill leachate, Chemosphere. 55 (2004) 207–214.

[67] Amokrane A., Comel C., Veron J., Landfill leachates pretreatment by coagulationflocculation, Water Res. 31 (1997) 2775-2782.

[68] Ozturk I., Altinbas M., Koyuncu I., Arikan O., Gomec-Yangin C., Advanced physicochemical treatment experiences on young municipal landfill leachates, Waste. Manage. 23 (2003) 441–446.

[69] Li X.Z., Zhao Q.L., Efficiency of biological treatment affected by high strength of ammonium–nitrogen as pretreatment, Chemosphere. 44 (2001) 37–43.

[70] Çeçen F., Gürsoy G., Characterization of landfill leachates and studies on heavy metal removal, J. Environ. Monit. 2 (2000) 436–442.

[71] Kurniawan T.A., Lo W.H., Chan G.YS, Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate, J. Hazard.Mater. 28 (2006) 80-100.

[72] Lim Y.N., GhazalyShaaban M., Yin C.Y., Treatment of landfill leachate using palm shellactivated carbon column: Axial dispersion modeling and treatment profile, J. Chem. Eng. 146 (2009) 86-89.

[73] Agha mohammadi N., bin Abdul Aziz H., Isa M.A., Zinatizadeh A.A., Powdered activated carbon augmented activated sludge process for treatment of semi-aerobic landfill leachate using response surface methodology, Bioresource. Technol. 98 (2007) 3570-3578.

[74] Li W., Hua T., Zhou Q., Zhang S., Li F., Treatment of stabilized landfill leachate by the combined process of coagulation/flocculation and powder activated carbon adsorption, Desalination. 264 (2010) 56-62.

[75] Morawe B., Ramteke D.S., Vogelpohl A., Activated carbon column performance studies of biologically treated landfill leachate, Chem. Eng. Process. 34 (1995) 299–303.

[76] Bu L., Wang K., Zhao Q.L., Wei L.L., Zhang J., Yang J.C., Characterization of dissolved organic matter during landfill leachate treatment by sequencing batch reactor, aeration corrosive cell-Fenton, and granular activated carbon in series, J. Hazard .Mater. 179 (2010) 1096-1105.

[77] Rodriguez J., Castrillon L., Maranon E., Sastre H., Fernandez E., Removal of non biodegradable organic matter from landfill leachates by adsorption, Water Res. 38 (2004) 3297–3303.

[78] Renou S., Givaudan J.G., Poulain S., Dirassouyan F., Moulin P., Landfill leachate treatment: Review and opportunity, J. Hazard.Mater. 150 (2008) 468-493.

[79] Linde K., Jönsson A.S., Nanofiltration of salt solution and landfil leachate, Desalination. 103 (1995) 223–232

[80] Chaudhari L .B .Murthy Z.V.P., Treatment of landfill leachates by nanofiltration, J. Environ. Manage. 91 (2010) 1209-1217.

[81] Trebouet D., Schlumpf J.P., Jaouen P., Quemeneur F., Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical–nanofiltration process, Water Res. 35 (2001) 2935–2942.

[82] Linde K., Jönsson A.S., Wimmerstedt R., Treatment of three types of landfill leachate with reverse osmosis, Desalination. 101 (1995) 21-30.

[83] Ushikoshi K., Kobayashi T., Uematsu K., Toji A., Kojima D., Matsumoto K., Leachate treatment by the reverse osmosis system, Desalination. 150 (2002) 121-129.

[84] Choo K.H., Lee C.H., Membrane fouling mechanism in the membrane-coupled anaerobicbioreactor, Water Res. 30 (1996) 771–1780.

[85] Peters T.A., Past and future of membrane filtration for the purification of landfill leachate, Proceedings of the 7th International Landfill Symposium Sardinia, Italy (1999) 335–344.

[86] Peters T.A., Past and future of membrane filtration for the purification of landfill leachate, Proceedings of the 7th International Landfill Symposium Sardinia, Italy (1999) 335–344

[87] LIN S.H. et C.C. LO (1997). Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Res.*, 31, 2050-2056.

[88] HABER P. et J. WEISS (1934). The catalytiquedécomposition of hydrogen by iron salts. *Proc. Royal Soc*., A147, 332-351.

[89] DENG Y. et J.D. ENGLEHARDT (2006). Treatment of landfill leachate by Fenton process. *Water RES*, 403683‑3694,

[90] COLOBERT L., B. MONTAGNON. et C. NOFRE (1962). Effet microbicide sur *Escherichia coli* de systèmes chimiques générateurs du radical libre hydroxyle. Mécanisme de l'activité bactéricide du peroxyde d'hydrogène et de l'acide ascorbique. *Ann. Inst. Pasteur*, 102, 278-291.

[91]MAESTRE P. (1991). *Radical hydroxyle et métaux redox : application à la toxicité des quinones*. Thèse de Doctorat,Université de Toulouse, Toulouse, France, 237 p.

[92]BARB G., J. BAXENDALE et R. HARGRAVE (1951). Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide.*Trans. Faraday Soc*., 47, 462-500, 591-615.

[93]GOEL R.K., J.R.V. FLORA et J. FERRY (2003). Mechanisms for naphthalene removal during electrolytic aeration.*WaterRes*, 37 , 891-901.

[94] KUO W.G. (1992). Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent.*Water RES*., 26, 881 886

[95] LI Z.M., P.J. SHEA et S.D. COMFORT (1997a). Fenton oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene in contaminated soil slurries. *Environ. Eng. SCI*., 14, 55-66.

[96] KANG S.F., C.H. LIAO et H.P. HUNG (1999). Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewaters in the presence of ultraviolet light and ferrous ions.*J. Hazard. Mater . B*., 65, 317-333.

[97]WANG T.H, S.F. KANG et Y.H. LIN (1999). Comparison among Fenton-related processes to remove 2, 4-dinitrophenol. *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/ Hasard. Subst. Environ. Eng*., A34, 1267-1281

[98]WATTS R.J., A.P. JONES, P.H. CHEN et A. KENNY (1997).Mineral-catalyzed Fenton-like oxidation of sorbedchlorobenzenes. *Water Environ. RES*., 69, 269-275.

[99] YOSHIDA M., B.D. LEE et M. HOSOMI (2000).Decomposition of aqueous tetrachloroethylene by Fenton oxidation treatment.*Water Sci. Technol.*, 42 , 203-208.

[100] BARBENI M., C. MINERO et L. PELLIZZETTI (1987). Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent.*Chemosphere*,16 , 2225-2232.

[101] POTTER F.J. et J.A. ROTH (1993). Oxidation of chlorinated phenols using Fenton's reagent.Hazard.*Waste Hazard.Mater*.,10 , 157-170.

[102]WATTS R.J., M.D. UDELL et P.A. RAUCH (1990).Treatment of pentachlorophenol-contaminated soils using Fenton's reagent. *Hazard. Waste Hazard. Mater.*, 7, 335‑345.

[103]TANG W.Z. et S. TASSOS (1997). Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent.*Water*
RES., 31, 1117-1125.

[104] BRILLAS E. et J. CASADO (2002).Aniline degradation by electro-Fenton and proxi-coagulation processes using a flow reactor wastewater treatment.*Chemosphere*, 47, 241‑248.

[105] BRILLAS E., J.C. CALPE et J. CASADO (1999).Mineralization of 2 ,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Water Res*., 34, 2253-2262.

[106] DURAN MORENO A., B.A. FONTANA-URIBE et R.M. RAMIREZ ZAMORA (2004). Electro-Fenton as a feasibleadvanced treatment process to produce reclaimed water*Water Sci. Technol.*, 50, 83-90.

[107] OTURAN M.A., J.J. AARON, N. OTURAN et J. PINSON (1999).Degradation of chlorophenoxy acid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical method.*Pestic. Sci*., 55, 558-562.

[108] MATSUE T., M. FUJIHIRA et T. OSA (1981).Oxidation of alkylbenzenes by electrogenerated hydroxyl radicals. *J.Electrochem. Soc.*, 128, 2565-2569.

[109] OTURAN N.M et J. PINSON (1992). Polyhydroxylation of salicylic acid by electrochemically generated HOo radicals.

New J. Chem., 16, 705-710.

[110]BRILLAS E., R.M. BASTIDA, E.F. LLOSA et J. CASADO(1995). Electrochemical destruction of aniline and

4- chloroaniline for wastewater treatment using a carbon- PTFE O2-Fed cathode.*Electrochem.Sci.* Technol., 142, 1733-1741.

[111]GÖZMEN B., M.A. OTURAN, N. OTURAN et O. ERBATUR (2003). Indirect electrochemical treatment of biphenol A in water via electrochemical generated Fenton's reagent. *Environ. Sci. Technol*., 37, 3716-3723.

[112] OTURAN M.A., N. OTURAN, C. LAHITTE et S. TRÉV (2001). Production of hydroxyl radical by electrochemically assisted Fenton's reagent application to the mineralization of an organic micropollutant: pentachlorophenol. *J.*

Electroanal. Chem., 507, 96-102.

[113] MILLS A. et S. LE HUNTE (1997).An overview of semiconductor photocatalysis.*J. Photochem. Photobiol. A:*

Chem., 108, 1-35.

[114]Haddou M., Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et

1photocatalyse, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III, France (2010).

[115] Glaze W. H., Kang J. W., Chapin D. H., "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, Ozone Sci. Eng. 9 (1987) 335-352.

[116] Robert D., Malato S., Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification, Sci. Total. Environ. 291 (2002) 85-97.

[117] Choi K., Ghosh S., Lim J., Lee C. M., Removal efficiency of organic contaminants on Si wafer by dry cleaning using UV/O3 and ECR plasma, Appl. Surf. Sci. 206 (2003) 355-364.

[118] Schrank S.G., Ribeiro dos Santos J.N., Santos Souza D.Santos Souza E.E.,

Decolourisation effects of Vat Green 01 textile dye and textile wastewater using H2O2/UV process, J. Photochem. Photobio A: Chem. 186 (2007) 125-129.

[119] Oturan N., Trajkovska S., Oturan M.A., Couderchet M., Aaron J.J., Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process "electro-Fenton", Chemosphere. 73 (2008)1550-1556.

[120] KesraouiAbdessalem A., Bellakhal N., Oturan N., Dachraoui M., Oturan M.A., Treatment Of a mixture of three pesticides by photo- and electro-Fenton processes, Desalination. 250 (2010) 450-455.

[121] GEBHARDT W. et H.F. SCHROEDER (2007).Liquid chromatography-(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewatertreatment and advanced oxidation.*J. Chromatography*, 1160, 34-43.

[122] LAFI W.K. et Z. AL-QODAH (2006). Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, 137, 489-497.

[123**]** Colin F., Étude des mécanismes de la genèse des lixiviats. Inventaire et examen critique des tests de laboratoire, Nancy IRH (1984).- Rapport RH 84-136.