



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département de Génie des Procédés



Faculté des sciences et de la technologie Université  
Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem

Thèse présentée pour l'obtention du  
**DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES**  
**SPECIALITE : Génie des procédés**  
**PAR**  
**Zohra BOURECHECH**

Etude et traitement des lixiviats issus des  
déchets ménagers

Date de soutenance : 07/ 05/2018

Devant la commission de jury composée de :

Président:	Ahmed ADDOU	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur:	Baghdad OUDDANE	Professeur	Université Lille 1
Examineur:	Abdelhamid BOUKEROUI	M.C.A	Université de Bejaia
Directrice de thèse:	Fatiha ABDELMALEK	Professeur	Université de Mostaganem

**ANNÉE UNIVERSITAIRE: 2017/2018**

## **REMERCIEMENTS**

---

Tout d'abord je me fais un agréable devoir de remercier Dieu qui m'a donné la force pour élaborer ce travail.

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse a été effectué à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem au laboratoire de recherche des Sciences et Techniques de l'Environnement et de la Valorisation (S.T.E.V.A) dirigé par Mme La professeure **Fatiha ABDELMALEK** de l'université de Mostaganem.

**Je** tiens à lui exprimer mes sincères remerciements pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et m'avoir permis d'effectuer mon travail de recherche et je la remercie une deuxième fois d'avoir dirigé cette thèse avec toute ma reconnaissance et ma gratitude.

**Je** tiens à remercier vivement le Professeur **Ahmed ADDOU** de l'université de Mostaganem, je lui exprime mon profond respect, ma gratitude pour l'intérêt qu'il a témoigné envers ce thème de recherche et pour avoir accepté de le juger en tant que président de jury.

**Mes** sincères remerciements au Professeur **Baghdad OUDANNE** de l'université de Lille 1 pour sa disponibilité, ses compétences et d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

**J'**adresse mes remerciements les plus sincères à Monsieur **Abdelhamid BOUKEROUI**, enseignant à l'université de Bejaia pour l'intérêt qu'il accorde à mon travail, qu'il trouve ici l'expression de mes remerciements les meilleurs.

**Je** remercie très sincèrement Monsieur **Redouane Mouffok GHEZZAR**, Professeur à l'université de Mostaganem, pour sa contribution à ce travail, ses conseils et ces encouragements. Je lui témoigne ma profonde reconnaissance pour son soutien indéfectible qui a permis l'aboutissement de cette thèse.

**Mes** remerciements les plus vifs vont tout particulièrement à mes parents surtout mon père pour le soutien et l'aide inconditionnel qu'il m'a apporté durant mes études

**Merci** beaucoup à mon mari, pour le soutien moral qu'il m'a apporté durant la rédaction de cette thèse et pour ses encouragements, ainsi que mes très chers enfants : Mohamed et Ibtissam.

**Je** remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin, à la réalisation de cette thèse de doctorat.

**Merci** à tous les membres du laboratoire STEVA, pour leurs encouragements et leur aide.

## Summary

Algerian cities generate significant quantities of waste; this production is growing substantially, due to population growth and significant urbanization. Complex phenomena take place from the interactions between the waste components and the penetrating waters. In this case, physico-chemical and biological reactions take place, involving the decomposition of organic matter. The direct consequences of these transformations are the formation of leachates, which must be treated.

The aim of this work is to propose a plan for the choice of a suitable process for the treatment of a young leachate from municipal solid waste. Classical processes were applied: Fenton process, the coupling coagulation-Fenton process and the adsorption on powdered activated carbon (PAC). The study involves synthesised leachates from three types of wastes collected from sanitary landfill (SL): leachate of putrescible fraction (Lp), paper-cardboard (Lpc), sawdust (Ls) and the one of landfill (Lsl). The optimal operating conditions have been determined for the three processes: Fenton:  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6.8 \text{ g L}^{-1}$  and  $[\text{Fe}^{2+}] = 2.8 \text{ g L}^{-1}$ , coagulation:  $[\text{Fe}^{3+}] = 0.3 \text{ g L}^{-1}$  and adsorption:  $[\text{PAC}] = 60 \text{ g L}^{-1}$ . The three processes gave reduction rates of chemical oxygen demand ranging from 50% to 85% for Lp, 87% to 97% for Lpc and 61% to 87% for Ls. Whereas for Lsl, it was of 45%, 56% and 80% for the Fenton, coagulation-Fenton and adsorption processes, respectively. A modelling study was conducted to calculate the chemical oxygen demand of leachate produced during 25 years for different thicknesses of waste. This predicted value is used to advise for the process treatment to apply and to assess the environmental impacts in the long term.

## *Résumé de la thèse*

Les villes algériennes génèrent des quantités importantes de déchets, cette production connaît une progression substantielle, due à une croissance démographique et une urbanisation importante. Des phénomènes complexes ont lieu à partir des interactions entre les composants des déchets et les eaux pénétrantes. Dans ce cas, des réactions physico-chimiques et biologiques ont lieu, impliquant la décomposition de la matière organique. Les conséquences directes de ces transformations sont la formation de lixiviats, qui doivent être traités.

Le but de ce travail est de proposer un procédé approprié pour le traitement d'un jeune lixiviat provenant de déchets solides municipaux. Des procédés ont été appliqués tels que : le procédé de Fenton, le procédé de coagulation, couplage coagulation-Fenton et l'adsorption sur charbon actif en poudre (CAP). L'étude concerne des lixiviats synthétisés à partir de trois types de déchets collectés dans des décharges sanitaires (SL): le lixiviat de la fraction putrescible (Lp), du papier-carton (Lpc), de la sciure de bois (Ls) et le lixiviat réel de la décharge (Lsl). Les conditions de fonctionnement optimales ont été déterminées pour les trois processus: Fenton:  $[H_2O_2] = 6,8 \text{ g L}^{-1}$  et  $[Fe^{2+}] = 2,8 \text{ g L}^{-1}$ , coagulation:  $[Fe^{3+}] = 0,3 \text{ g L}^{-1}$  et adsorption:  $[CAP] = 60 \text{ g L}^{-1}$ . Les trois processus ont donné des taux de dégradation exprimés par la demande chimique en oxygène allant de 50% à 85% pour Lp, 87% à 97% pour Lpc et 61% à 87% pour Ls. Alors que pour Lsl, il était de 45%, 56% et 80% pour le Fenton, coagulation-Fenton et les processus d'adsorption, respectivement. Une étude de modélisation a été menée pour calculer la demande chimique en oxygène du lixiviat produit pendant 25 ans pour différentes épaisseurs de déchets. Cette valeur prédite est utilisée pour conseiller le traitement de processus à appliquer et évaluer les impacts environnementaux à long terme.

## الملخص

تنتج المدن الجزائرية كميات كبيرة من النفايات، وهذا الإنتاج ينمو بشكل كبير، بسبب النمو السكاني والتحضر الكبير. تحدث التفاعلات بين مكونات النفايات والمياه المتسربة ظواهر معقدة. في هذه الحالة، تؤدي التفاعلات الفيزيائية، الكيميائية والبيولوجية، إلى تحلل المادة العضوية. العواقب المباشرة لهذه التحولات هي تكوين المرشحات التي يجب معالجتها. الهدف من هذا العمل هو اقتراح خطة لاختيار عملية مناسبة لعلاج مرشح النفايات الصلبة الجديدة. تم تطبيق العمليات الكلاسيكية: عملية فانتون، عملية تخثر، اقتران تخثر- فانتون والامتصاص على مسحوق الكربون المنشط (CAP).

تتضمن دراسة المرشحات المجمعة من ثلاثة أنواع من النفايات الصلبة من مركز الردم التقني لولاية مستغانم: مرشح من النفايات المتعفنة (Lp)، الورق المقوى (Lpc)، شارة الخشب (Ls) و مرشح النفايات الصلبة لمركز الردم التقني لولاية مستغانم (Lsl).

تم تحديد الشروط المثلى لتشغيل العمليات الثلاثة: فانتون:  $[H_2O_2] = 6,8$  غ/ل و  $[Fe^{2+}] = 2,8$  غ/ل ، تخثر:  $[Fe^{3+}] = 0,3$  غ/ل و الامتصاص  $[CAP] = 60$  غ/ل.

أعطت العمليات الثلاثة سبب تحطيم المواد العضوية من 50% إلى 85% ل (Lp)، 87% إلى 97% ل (Lpc) و 61% إلى 87% ل (Ls). أما من أجل (Lsl)، فكانت سبب تحطيم المواد العضوية 45%، 56% و 80% لفانتون، تخثر- فنتون وعملية الامتصاص على التوالي.

وقد أجريت دراسة مبدئية لحساب سبب تحطيم المواد العضوية لمرشح النفايات الصلبة الناتج خلال 25 سنة من أجل ارتفاعات مختلفة. هذه القيمة المتوقعة تستخدم لتقديم المشورة حول طريقة المعالجة المطبقة وتقييم الآثار البيئية على المدى الطويل.

## ***TABLE DES MATIÈRES***

**Remerciements**

**Summary**

**Résumé de la Thèse**

**المخلص**

**Liste des Figures**

**Liste des Tableaux**

**Liste des Abréviations**

**Introduction générale** 16

### **Chapitre I : Étude bibliographique**

I.1. Définition du terme « déchet »	19
I.2. Nature des déchets ménagers	19
I.3. Définition d'une décharge	21
I.4. Centre d'enfouissement technique	23
I.4.1. Définition	23
I.4.2. CET de Mostaganem	23
I.4.3. Composition des déchets ménagers dans le CET et dans la ville de Mostaganem	23
I.5. Les lixiviats de décharge	25
I.5.1. Définition	26
I.5.2. Types de Lixiviats	26
I.5.2.1. Les lixiviats jeunes	26
I.5.2.2. Les lixiviats intermédiaires	26
I.5.2.3. Les lixiviats stabilisés (> 10 ans)	26
I.5.3. Principaux facteurs influençant la production des lixiviats	27
I.5.4. Genèse des lixiviats	27
I.5.5. Composition de lixiviat	28
I.6. Effets potentiels du lixiviat sur la santé	31
I.7. Méthodes de traitements de lixiviats	33
I.7.1. Les méthodes biologiques	33
I.7.1.1. Traitement aérobie	33

I.7.1.2. Traitement anaérobie	34
I.7.2. Les méthodes physico-chimiques	34
I.7.2.1. Flottation	34
I.7.2.2. Coagulation-Floculation	35
I.7.2.3. Précipitation chimique	35
I.7.2.4. L'adsorption	35
I.7.3. Méthode membranaires	36
I.7.3.1. La nano-filtration	36
I.7.3.2. L'osmose inverse	36
I.7.4. Comparaison des procédés classiques de traitement	37
I.7.5. Procédés d'oxydation avancée	37
I.7.5.1. Types de procédé d'oxydation avancée	39
I.7.5.1.1. Procédés basés sur la photolyse	39
I.7.5.1.2. Procédés basés sur l'ozonation	40
I.7.5.1.3. Procédés basés sur le réactif de Fenton	40
I.7.5.1.4. Procédés basés sur l'utilisation de semi-conducteurs	46
I.7.5.2. Comparaison des différents procédés	47
<b>Références bibliographiques</b>	49

## **Chapitre II : Matériel et méthodes**

<b>II.1. Méthodologie analytique</b>	59
II.1.1. Mesure de pH	60
II.1.2. Mesure de température	60
II.1.3. Mesure de Turbidité	60
II.1.4. Mesure de conductivité	60
II.1.5. Spectrophotométrie UV/Visible	60
II.1.6. La Spectrométrie d'Emission Atomique	61
II.1.7. Mesure de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)	61
II.1.8. Mesure de la demande biologique en oxygène (DBO <sub>5</sub> )	63
II.1.9. Dosage des chlorures	63
II.1.10. Dosage des nitrates	64
II.1.11. Dosage des nitrites	65
II.1.12. Dosage des sulfates	66

II.1.13. Dosage de fer	67
II.1.14. Dosage du peroxyde d'hydrogène	68
II.1.15. Dosage de l'azote (azote kjeldahl NTK)	69
II.1.16. L'appareil de Jar-Test	70
<b>Références bibliographiques</b>	72

## **Chapitre III : Traitement de lixiviat du CET de Mostaganem**

<b>III.1. Caractérisation de lixiviat</b>	74
III.1.2. Résultat d'analyse des paramètres physico-chimiques	74
<b>III.2. Dégradation de lixiviat par Fenton</b>	76
III.2.1. Montage utilisé pour le traitement de lixiviat	76
III.2.2. Etude de l'influence des concentrations en réactifs pour le traitement des lixiviats	77
III.2.2.a. Optimisation de la concentration de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	77
III.2.2.b. Optimisation de la concentration de Fe <sup>2+</sup>	79
<b>III.3. Etude de la cinétique de dégradation</b>	81
III.3.1. Etude des cinétiques de disparition de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et des Fe <sup>2+</sup> au cours du traitement par Fenton	83
<b>III.4. Traitement de lixiviat par coagulation</b>	83
III.4.1. Effet du pH sur la coagulation de lixiviat	84
III.4.2. Effet de la dose du coagulant FeCl <sub>3</sub> sur le lixiviat	84
<b>III.5. Effet de procédé Fenton sur le lixiviat traité par coagulation</b>	85
<b>III.6. Traitement de lixiviat par adsorption</b>	86
III.6.1. Généralité sur l'adsorption	87
III.6.1.1. Définition	87
III.6.1.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)	87
III.6.1.3. Adsorption physique (ou physisorption)	87
III.6.1.4. Facteurs influençant l'adsorption	87
III.6.1.4.1. Concentration	87
III.6.1.4.2. Température	88
III.6.1.4.3. Vitesse d'adsorption	88
III.6.1.4.4. Nature de l'adsorbat	88
III.6.1.4.5. Effet du pH	88

III.6.1.5. Cinétique d'adsorption	88
III.6.1.6. Modèles d'isothermes	89
III.6.1.6.1. Isotherme de Langmuir	89
III.6.1.6.2. Isotherme de Freundlich	90
III.6.2. Etude de l'adsorption de lixiviat par un charbon actif en poudre	90
III.6.2.1. Effet du temps de contact du CAP	90
III. 6.2.2. Effet de la dose du CAP	91
III. 6.2.3. Effet du pH sur l'adsorption	92
III .6.2.4. Effet de la température sur l'adsorption de lixiviat	94
III. 6.3. Isotherme d'adsorption du lixiviat par CAP	95
III. 6.4. Modèles cinétiques de l'adsorption	97
III. 6.4.1. Rappel théorique de la loi cinétique d'adsorption	97
III. 6.4.2. Etude de la cinétique d'adsorption du lixiviat par CAP	99
<b>III.7. Récapitulatif des résultats après traitements</b>	100
<b>Références bibliographiques</b>	102

## **Chapitre IV : Modélisation de la lixiviation en mode Batch**

<b>IV.1. Les solutions lixiviantes utilisées</b>	108
<b>IV.2. Tests de lixiviation-Approche expérimentale</b>	108
IV.2.1. Lixiviation dans l'eau distillée	109
IV.2.2. Lixiviation dans lixiviat	111
<b>IV.3. Lixiviation des différentes catégories de déchets avec renouvellement de l'eau distillée</b>	113
<b>IV.4. Traitement des lixiviats relargués</b>	115
IV.4.1. Traitement des lixiviats relargués par procédé Fenton	115
IV.4.2. Traitement des lixiviats relargués par coagulation	116
IV.4.3. Traitement des lixiviats relargués par couplage coagulation-Fenton	117
IV.4.5. Traitement de lixiviat relargué par adsorption	118
<b>IV.5. Lixiviation : Approche de modélisation</b>	119
<b>IV.6. Aide à la décision pour conseiller un traitement</b>	125
<b>Références bibliographiques</b>	128
<b>Conclusion générale</b>	130
<b>Annexes</b>	

## ***LISTE DES ABRÉVIATIONS***

<b>CET</b>	Centre d'enfouissement technique
<b>AGV</b>	Acides Gras Volatils
<b>COV</b>	Composés organiques volatiles
<b>DBO<sub>5</sub></b>	Demande Biologique en Oxygène au bout de 5 jours
<b>DCO</b>	Demande Chimique en Oxygène
<b>POA</b>	Procédés d'Oxydation Avancée
<b>MES</b>	Matière en suspension
<b>MAP</b>	Phosphate d'ammonium magnésien
<b>DT-module</b>	Disque-tube-module
<b>HO<sup>·</sup></b>	Hydroxyle
<b>UV</b>	Ultra Violet
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Dioxyde de Titane
<b>ICP-AES</b>	Spectrométrie d'Emission Atomique
<b>NTK</b>	Azote kjeldahl
<b>NTU</b>	Turbidité
<b>CAP</b>	Charbon actif en poudre
<b>Ls</b>	Lixiviat de sciure de bois
<b>Lpc</b>	Lixiviat de papier-carton
<b>Lp</b>	Lixiviat de déchets putrescibles
<b>Lsl</b>	Lixiviat de Centre d'enfouissement technique

## *Liste des tableaux*

### **Chapitre I : Etude bibliographique**

Tableau I.1.	Evolution de la composition des déchets ménagers de la ville de Mostaganem et du CET	24
Tableau I.2.	Composition type de lixiviat donnée dans différentes recherches	30
Tableau I.3.	Composés organiques du lixiviat émanant de lieux d'enfouissement sanitaire, leurs effets toxiques et les concentrations maximales admissibles dans l'eau potable	32
Tableau I.4.	Présente une comparaison de quelques procédés classiques de traitement des eaux	37
Tableau I.5.	Les procédés d'oxydation avancée et leurs réactions d'initiation	48

### **Chapitre II : Matériel et méthodes**

Tableau II.1.	Volume de la prise d'essai	63
---------------	----------------------------	----

### **Chapitre III : Traitement de lixiviat du CET de Mostaganem**

Tableau III.1.	Les caractéristiques physico-chimiques de lixiviat	75
Tableau III.2.	Influence de la concentration de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur le taux de dégradation lixiviats par le procédé Fenton	78
Tableau III.3.	Influence de la concentration de Fe <sup>2+</sup> sur le taux de dégradation de lixiviat par procédé Fenton	80
Tableau III.4.	Evolution des taux de dégradation du lixiviat traité par procédé Fenton	82
Tableau III.5.	Evolution de la [Fe <sup>2+</sup> ] en fonction de temps de traitement de lixiviat	83
Tableau III.6.	Evolution de la [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] en fonction de temps de traitement de lixiviat	83
Tableau III.7.	Temps d'équilibre pour l'adsorption du lixiviat par CAP	91
Tableau III.8.	Influence de la concentration de CAP sur le taux d'abattement de la DCO de lixiviat	92
Tableau III.9.	Effet du pH sur l'adsorption du lixiviat par CAP	93
Tableau III.10.	Effet de la température sur l'adsorption du lixiviat par CAP	94

Tableau III.11.	Quantité adsorbée du lixiviat par CAP à pH naturel et à température ambiante	95
-----------------	--	----

## **Chapitre IV : Modélisation de la lixiviation en mode**

### **Batch**

Tableau IV.1.	Les caractéristiques physico-chimiques de lixiviat	112
Tableau IV.2.	Aide à la décision pour conseiller un traitement de processus	127

## ***LISTE DES FIGURES***

### **Chapitre I : Etude bibliographique**

Figure I.1a.	Une décharge contrôlée	21
Figure I.1b.	Une décharge sauvage	22
Figure I.2.	La composition des déchets ménagers du CET de la ville de Mostaganem	25
Figure I.3.	Réactions se produisant dans le système photo-Fenton	43

### **Chapitre II : Matériel et méthodes**

Figure II.1.	Courbe d'étalonnage des nitrates	65
Figure II.2.	Courbe d'étalonnage des nitrites	66
Figure II.3.	Courbe d'étalonnage des ions sulfates	67
Figure II.4.	Courbe d'étalonnage de $\text{Fe}^{2+}$	68

### **Chapitre III : Traitement de lixiviat du CET de Mostaganem**

Figure III.1.	Schéma du montage utilisé pour le procédé Fenton	76
Figure III.2.	Effet de la concentration de $\text{H}_2\text{O}_2$ sur le taux de dégradation de lixiviat par procédé Fenton ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2800 \text{ mg L}^{-1}$ ; $\text{pH} = 2,8$ ; $T = 20^\circ\text{C}$ )	79
Figure III.3.	Effet de la concentration de $\text{Fe}^{2+}$ sur le taux de dégradation de lixiviat par Fenton ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6800 \text{ mg L}^{-1}$ ; $\text{pH} = 2,8$ ; $T = 20^\circ\text{C}$ )	80
Figure III.4.	Evolution du taux d'abattement de la DCO de lixiviat par procédé Fenton ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6800 \text{ mg.L}^{-1}$ , $[\text{Fe}^{2+}] = 2800 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{pH} = 2,8$ , $T = 20^\circ\text{C}$ )	82
Figure III.5.	Effet du pH sur le taux de coagulation de lixiviat ( $[\text{FeCl}_3] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ; $T = 20^\circ\text{C}$ )	84
Figure III.6.	Effet de la concentration de $\text{FeCl}_3$ sur le taux de coagulation de lixiviats ( $\text{pH} = 5,5$ ; $T = 20^\circ\text{C}$ )	85

Figure III.7.	Cinétique de la dégradation de lixiviat traité par couplage coagulation- Fenton ( $[FeCl_3] = 0,3 \text{ g L}^{-1}$ ; $pH = 2,8$ ; $T = 20^\circ C$ )	86
Figure III.8.	Temps d'équilibre pour l'adsorption du lixiviat par charbon actif	91
Figure III.9.	Effet de la dose de charbon actif sur le pourcentage d'adsorption de lixiviat	92
Figure III.10.	Effet du pH sur l'adsorption du lixiviat par charbon actif	93
Figure III.11.	Taux d'élimination de la DCO de lixiviat sur le charbon actif en fonction de la température	94
Figure III.12.	Quantité adsorbée du lixiviat par le charbon actif en poudre	96
Figure III.13.	Représentation linéaire de modèle de Freundlich pour l'adsorption du lixiviat par charbon actif	96
Figure III.14.	Représentation linéaire de modèle de Langmuir pour l'adsorption du lixiviat par charbon actif	97
Figure III.15.	Représentation graphique de l'adsorption selon le modèle de Lagergren d'ordre 2	99
Figure III.16.	Représentation graphique de l'adsorption selon le modèle de Lagergren d'ordre 1	100

## **Chapitre IV : Modélisation de la lixiviation en mode**

### **Batch**

Figure IV.1.	Le potentiel de relargage en DCO déchet /eau	109
Figure IV.2.	Evolution de la conductivité de trois catégories de déchets en fonction de temps de lixiviation	110
Figure IV.3.	Evolution du pH de trois catégories de déchets en fonction de temps de lixiviation	111
Figure IV.4.	Le potentiel de relargage en DCO déchet /lixiviat	112
Figure IV.5.	Evolution de la conductivité des trois catégories de déchets en fonction de temps de lixiviation	113
Figure IV.6.	Evolution du pH des trois catégories de déchets en fonction de temps de lixiviation	113
Figure IV.7.	Quantité de DCO relargué par différents catégories déchet dans l'eau distillée en fonction du nombre de renouvellements	114

Figure IV.8.	Evolution de la conductivité relargué par différents catégories déchet dans l'eau distillée en fonction du nombre de renouvellement	115
Figure IV.9.	Cinétique de la dégradation de lixiviat relargué par procédé Fenton ([H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 6800 mg L <sup>-1</sup> ; [Fe <sup>2+</sup> ] = 2800 mg L <sup>-1</sup> ; pH = 2,5 ; T = 20°C)	116
Figure IV.10.	Ttraitement des catégories de déchet par coagulation	117
Figure IV.11.	Cinétique de la dégradation de lixiviat prétraité par procédé Fenton ([H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 6800 mg L <sup>-1</sup> ; [Fe <sup>2+</sup> ] = 2800 mg L <sup>-1</sup> ; pH = 2,8 ; T = 20°C)	118
Figure IV.12.	Cinétique de traitement de lixiviat relargué par adsorption sur charbon actif en poudre	119
Figure IV.13.	Flux de lixiviation avec de l'eau non renouvelable de: (■) Putrescibles, (◆) Papier-carton (▲) sciure de bois	121
Figure IV.14.	Lixiviation avec de l'eau non renouvelable de: (a) Putrescibles, (b) papier- carton (c) sciure de bois. (■):expérimental, (—) simulation en utilisant le modèle de diffusion insaturée, et (—) simulation en utilisant le modèle de diffusion saturée	122
Figure IV.15.	Lixiviation avec eau de renouvellement de: (a) Putrescibles, (b) papier-carton(c) sciure de bois. (■):expérimental, (—) simulation en utilisant le modèle de diffusion insaturée, et (—) simulation en utilisant le modèle de diffusion saturée	124
Figure IV.16.	Flux de lixiviation avec renouvellement de l'eau distillée de : (■) Putrescibles, (◆) Papier et (▲) sciure de bois	125
Figure IV.17.	Calcul de la DCO du lixiviat par rapport au temps de lixiviation : $C(x, t) = C_0 \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_e t}}$	126

# Introduction générale

## Introduction

---

Les villes algériennes génèrent des quantités importantes de déchets, cette production connaît une progression substantielle, due à une croissance démographique et une urbanisation importante. Les zones rurales sont aussi concernées que les zones urbaines par cette tendance. Dans ce contexte, l'Algérie a élaboré en 2002 un Plan National d'Actions pour l'Environnement et le Développement Durable (PNAE-DD), qui consiste à engager l'Algérie à s'investir dans le développement écologiquement durable. Deux programmes d'action ont été mis en œuvre : le programme national pour la gestion intégrée des déchets ménagers (PROGDEM) et le deuxième programme «le Plan National de Gestion des déchets spéciaux » PNAGDES.

Pour l'élimination des déchets ménagers, l'Algérie a opté pour la construction des centres d'enfouissement techniques (CET) de classe 2 avec la réalisation de 122 CET. Cette politique permet d'éradiquer dans l'immédiat 4500 décharges anarchiques existantes à l'échelle nationale sur un total de 6000, ce qui a abouti à la récupération de 157.000 hectares de terre à aménager en jardins et espaces verts.

L'élimination non contrôlée des déchets à travers les décharges sauvages crée non seulement de graves problèmes environnementaux affectant l'homme et l'animal, mais entraîne également des dommages socio-économiques et des pertes financières importantes.

L'impact d'une décharge sur l'environnement dépend essentiellement, de la nature des déchets, des propriétés géologiques et hydrogéologiques du site de décharge, des conditions climatiques... Cet impact est également fonction des types de population et d'activité des zones limitrophes du site. Il peut se manifester à différents niveaux, risque d'incendie, odeurs nauséabondes, dégagement de CO<sub>2</sub>, de CH<sub>4</sub>, de COV, prolifération de rongeurs et d'insectes, surpopulation locale d'oiseaux, pollutions éventuelles des eaux de surface et souterraines...

La mise en décharge des déchets dans CET s'est avérée être une pratique alternative, pas cher et écologique. Néanmoins, des phénomènes complexes ont lieu à partir des interactions entre les composants des déchets et les eaux pénétrantes. Dans ce cas, des réactions physico-chimiques et biologiques ont lieu, impliquant la décomposition de la matière organique. Les conséquences directes de ces transformations sont la formation de biogaz et lixiviats, qui doivent être traités. La composition des lixiviats de décharges est très aléatoire et varie en fonction de la nature des déchets, l'âge de la décharge, la technique d'exploitation et les conditions climatiques. Des composés réfractaires sont formés dont l'aromaticité et le poids moléculaire augmentent avec l'âge de l'enfouissement.

Récemment, beaucoup de travaux ont été publiés sur le traitement de lixiviat de décharge, tels que l'adsorption, l'ozonation, la coagulation chimique, les traitements biologiques et

## Introduction

---

processus d'oxydation avancée ( $O_3 / UV$ ,  $H_2O_2 / UV$ ,  $O_3 / H_2O_2 / UV$ ,  $H_2O_2 / Fe(II)$ ,  $TiO_2 / UV$  et  $TiO_2 / H_2O_2 / UV$ ). C'est difficile d'obtenir un traitement efficace avec un seul procédé, qu'il soit physique, chimique ou biologique, souvent le traitement consiste à combiner les procédés.

Le lixiviat non traité de CET dans la ville de Mostaganem est collecté dans des bassins ou rejetés directement dans le milieu naturel, provoquant des dommages sur la santé humaine et les écosystèmes. Dans le CET, il y a une deuxième source de lixiviat liée aux déchets triés (putrescibles, papier-carton, déchets de bois) mal entreposés en attente d'un traitement ou d'un processus de récupération.

Les principaux objectifs de la présente étude sont les suivants.

- (i) Déterminer la capacité maximale de lixiviation de différentes catégories de déchets (putrescibles, papier-carton et sciure de bois (déchets de bois), pour l'évaluation de l'impact environnemental.
- (ii) Etudier différents procédés (oxydation Fenton, coagulation-Fenton, adsorption) comme méthodes de prétraitement pour l'élimination de la pollution due au lixiviat généré dans une décharge.
- (iii) Traiter le lixiviat dans sa phase acidogène, avant de devenir non biodégradable.
- (iv) Eviter les problèmes de stockage de lixiviat dans le CET.
- (v) Prédire la pollution par le lixiviat à long terme, en utilisant la modélisation.
- (vi) Proposer un traitement physico-chimique adéquat sur la base d'un diagramme théorique.

Cette thèse est organisée en quatre chapitres :

Le premier chapitre a été dédié à une synthèse bibliographique où on a défini les déchets, le lixiviat, la décharge, ainsi qu'un aperçu sur différents procédés de dégradation de lixiviat.

Le deuxième chapitre a été consacré à la présentation des méthodes expérimentales ainsi que le matériel utilisé.

Le troisième chapitre a abordé l'interprétation des résultats expérimentaux. Il est subdivisé en trois parties.

Une première partie a été destinée à la dégradation du lixiviat par procédé Fenton. Une deuxième partie consacrée au traitement par coagulation-Fenton. La troisième partie a concerné le traitement par adsorption.

Le quatrième chapitre comprend l'étude du relargage de la matière organique par différentes catégories de déchets et la modélisation de ce phénomène dans le but d'aider les décideurs au niveau local ou régional à choisir le type de traitement pour le lixiviat.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale.

# Chapitre I

## Etude bibliographique

## Introduction

Les villes Algériennes génèrent des quantités très importantes de déchets, cette production connaît une nette progression. Pour y faire face, l'Algérie a élaboré des programmes d'action pour la prise en charge des déchets ménagers. Pour leur élimination, le pays a opté pour la construction des centres d'enfouissement techniques (CET) de classe 2. Cette politique permet d'éradiquer dans l'immédiat un nombre considérable de décharges anarchiques existantes à l'échelle nationale. L'élimination non contrôlée des déchets à travers les décharges sauvages crée non seulement de graves problèmes environnementaux affectant l'homme et l'animal, mais entraîne également des dommages socio-économiques et des coûts de gestion importants. La mise en décharge des déchets dans les CET s'est avérée une alternative pratique, peu coûteuse et dans le respect de l'environnement. Néanmoins, les conséquences directes de transformations de déchets à travers la formation de lixiviats doivent être correctement gérées. La solution réside dans la mise en place de méthodes de traitement appropriées, en choisissant parmi deux catégories, les procédés conventionnels et les procédés d'oxydation avancée.

### I.1. Définition du terme « déchet »

Au sens de la loi en Algérie, un déchet est défini comme :

Tout résidu d'un processus de production, de transformation, ou d'utilisation, toute substance, matériau produit ou plus généralement tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon et qui sont de nature à produire des effets nocifs sur le sol, la flore et la faune, à dégrader les sites ou les paysages, à polluer l'air ou les eaux, à engendrer des bruits ou des odeurs, et d'une façon générale, à porter atteinte à la santé de l'homme et à l'environnement (loi n° 1-19 du 12 décembre 2001) [1].

Déchets ménagers et assimilés : tous déchets issus de ménages ainsi que les déchets similaires provenant des activités industrielles commerciales, artisanales et autres qui, par leur nature et leur composition, sont assimilables aux déchets ménagers.

### I.2. Nature des déchets ménagers

Les déchets ménagers sont générés en quantité croissante avec le développement des modes de vie des différents milieux. Leur composition varie selon les zones géographiques, la classe sociale joue un rôle primordial.

En effet, les facteurs géographique, climatique, économique, culturel, social et démographique ont une influence directe sur la quantité et la composition des déchets générés [2, 3]. Ces variations rendent la définition de la nature des déchets aussi difficile qu'essentielle dans leur gestion.

### **I.3.Définition d'une décharge**

Une décharge est un lieu dans lequel on regroupe traditionnellement les déchets et ordures ménagères; on peut définir aussi comme le site d'enfouissement de déchets inertes et triés, muni de cellules étanches pour récupération et traitement des effluents (lixiviats et biogaz) [4]. Contrairement aux centres d'enfouissement technique (Figure I.1a) qui sont des décharges contrôlées, il existe des décharges sauvages (figure I.1b) au sein desquelles les ordures sont laissées à l'abandon. L'impact d'une décharge sur l'environnement dépend essentiellement :

- de la nature des déchets ;
- des propriétés géologiques et hydrogéologiques du site de décharge ;
- des techniques d'exploitation ;
- des conditions climatiques.

Cet impact est également fonction des types de population et d'activité des zones limitrophes du site. Il peut se manifester à différents niveaux :

- risque d'incendie ;
- odeurs nauséabondes ;
- dégagement de méthane ;
- prolifération de rongeurs et d'insectes ;
- surpopulation locale d'oiseaux ;
- production de lixiviats chargés d'éléments.

On ne dispose pas actuellement en Algérie de moyens techniques suffisants et de procédures d'exploitation aptes à valoriser, éviter ou minimiser la plupart de ces inconvénients.



Figure I.1a. Une décharge contrôlée



**Figure I.1b. Une décharge sauvage**

## **I.4. Centre d'enfouissement technique**

### **I.4.1. Définition**

L'enfouissement technique reste un mode important d'élimination des déchets, il doit permettre non seulement une gestion efficace des déchets mais aussi le traitement après drainage et récupération des deux effluents que sont le biogaz et les lixiviats [5].

### **I.4.2. CET de Mostaganem**

La ville de Mostaganem s'est dotée d'un centre d'enfouissement technique qui est situé dans la municipalité de Sour à 22 kilomètres du chef-lieu de la wilaya. Ce centre a été conçu pour recevoir les déchets ménagers de sept municipalités environnantes : Mostaganem, Sayada, Ain Tedeles, Sour, Ain Boudinar, Kheireddine et Oued El-Kheir. Il a été réalisé sur une superficie de 15 hectares et comprend 2 casiers de 100 000 m<sup>3</sup> et d'une durée de vie de 10 ans. Les équipements et matériel d'exploitation disponibles se composent de :

- Un compacteur à pied de mouton
- 08 camions à benne tasseuses
- Un camion 2,5 tonne
- Un chargeur sur pneus
- Un tracteur a citerne

L'étude de sa réalisation a commencé en 2002 et n'a été livré qu'en novembre 2010 et son exploitation a commencé en novembre 2011. Au démarrage, le CET a connu beaucoup de problèmes et a été fermé à plusieurs reprises à cause des émanations de mauvaises odeurs, l'envole des déchets légers dans l'atmosphère, les débordements du lixiviat pour mauvais dimensionnement des bassins de récupération, le manque d'expérience et de qualification du personnel.

Les déchets sont disposés en alvéoles sur une épaisseur de 1 mètre de hauteur, puis compactés et ensuite recouverts de matériaux isolant (souvent de la terre). Les lixiviats sont drainés par des canalisations adéquates jusqu'aux bassins de décantation [6].

### **I.4.3. Composition des déchets ménagers dans le CET et dans la ville de Mostaganem**

La quantité et la nature des déchets générés sont des facteurs socio-économiques indicateurs du degré du développement national. L'écart de la production des déchets entre les villes des pays développés (1,5 à 2,2 kg/hab/jour) et celle des villes des pays en voie de développement (généralement de moins 1kg/hab/jour) est important. Ce qui s'explique par le mode de vie qui

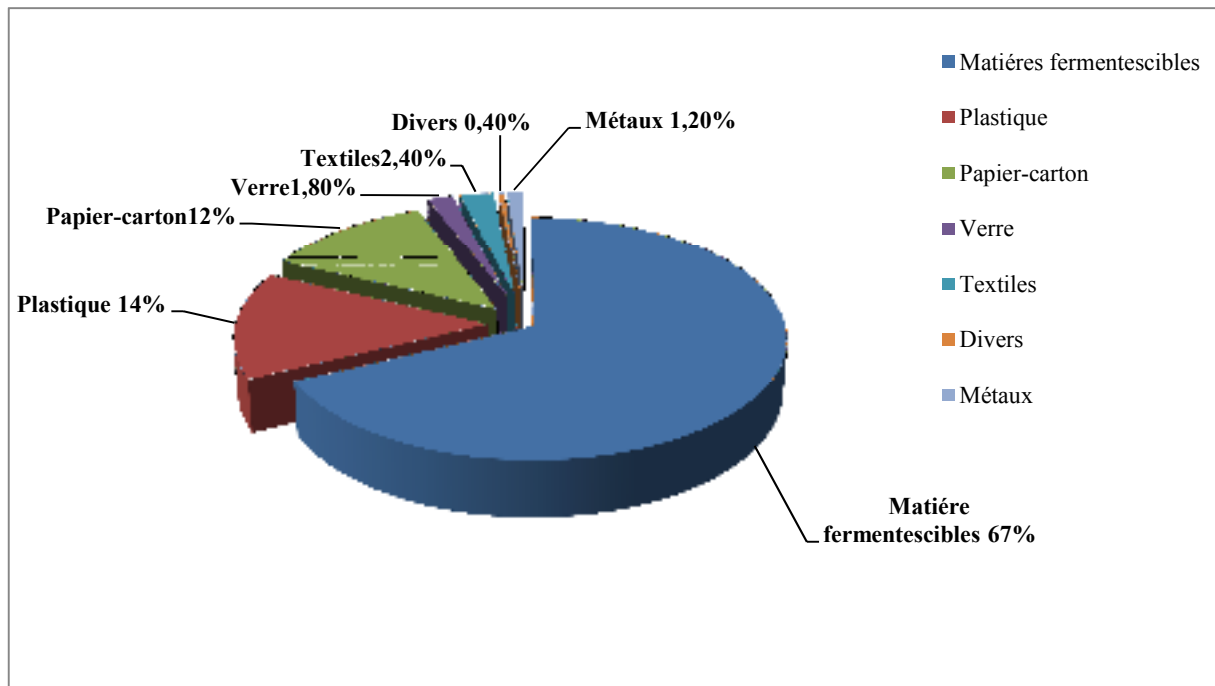
diffère du point de vue alimentaire, social, culturel... Les pays industrialisés consomment plus de produits et utilisent plus d'emballage. Il y a aussi des différences dans la production de déchets entre les villes et les zones rurales dans les pays en voie de développement [7].

Rappelons que les déchets ménagers sont un mélange hétérogène de plusieurs produits dont la composition peut varier avec ses sources de génération, les habitudes alimentaires, le niveau socio-économique, la situation géographique, les flux de population, leurs déplacements [8]. Les sept catégories généralement admises dans la classification des déchets ménagers sont la matière organique, le papier-carton, le plastique, le verre, le métal, le textile et les divers. Le tableau I.1 résume les différentes compositions des déchets ménagers de 1983 à 2013 pour la ville de Mostaganem et pour le CET de 2012 à 2013[6].

**Tableau I.1. Evolution de la composition des déchets ménagers de la ville de Mostaganem et du CET**

Catégories	Mostaganem (%)			CET (%)			
	1983 (ANAT, 2001)[9]	(ANAT, 2001)[9]	(Guermoud et al. 2009)[10]	(AEEC, 2009) [11]	(Abdelli et al) 2013[6]	(Abdelli et al) 2012[6]	(Abdelli et al) 2013[6]
<b>Matière organique</b>	78	77.5	64.6	67.6	67	70	68
<b>Plastique</b>	2,7	7,5	10,5	14,5	14	10,8	11,7
<b>Papier, carton</b>	12	13	15.9	10	12	11.5	12
<b>Verre</b>	1.1	0.5	2.8	1.6	1.8	1.3	1,5
<b>Métal</b>	2.2	1.5	1.9	1.2	1.2	1.5	1,1
<b>Textile</b>	3.4	/	2.3	3.4	2.4	2.7	2,6
<b>Divers</b>	/	/	2	1.7	0.4	2.2	3,1

La composition des déchets de la ville de Mostaganem a été obtenue à partir des déchets générés par le CET de la ville de Mostaganem classée en sept catégories. Elle est présentée dans la figure I.2.



**Figure I.2.** La composition des déchets ménagers de la ville de Mostaganem [6]

La matière fermentescible est prédominante par rapport aux autres catégories de déchets, elle représente 67 % du total de déchets, le taux de papier carton est de 12 %, le taux de plastique est de 14 %. Le taux important de la matière fermentescible peut s'expliquer par le comportement nutritionnel des habitants qui favorisent la consommation des légumes et des fruits et moins de produit en conserve. Le plastique a augmenté ces trois dernières décennies passant de 2,7 à 14% pour la ville de Mostaganem et à 11,7% au niveau du CET, résultat de l'usage important des emballages en plastique au niveau des eaux minérales, les produits laitiers, les produits de nettoyage et d'entretien, contrairement au papier-carton, verre, métaux et textile qui n'ont pas subi de fortes variations pendant ces périodes et qui restent très peu utilisés dans le quotidien des citoyens algériens [6].

### **I.5. Les lixiviats de décharge**

Les eaux de pluie et la fermentation naturelle des déchets produisent un liquide appelée "lixiviats" riches en matière organique et en éléments traces, ces lixiviats ne peuvent être rejetés directement dans le milieu naturel et doivent être soigneusement collectés et traités.

### **I.5.1. Définition**

Le lixiviat est le liquide résiduel qui provient de la percolation de l'eau à travers les déchets. Celle-ci se charge de polluants organiques, minéraux et métalliques, par extraction des composés solubles (lixiviation facilitée par la dégradation biologique des déchets), il s'agit en quelque sorte du jus de poubelle [12].

L'arrêté du 15 février 2016 relatif aux installations de stockage de déchets non dangereux définit le lixiviat comme « tout liquide filtrant par percolation des déchets mis en installation de stockage et s'écoulant d'un casier ou contenu dans celui-ci ».

### **I.5.2. Types de Lixiviats**

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

#### **I.5.2.1. Les lixiviats jeunes**

Ces lixiviats se caractérisent par une charge organique élevée [13] relativement biodégradable (seuil de biodégradabilité  $DBO_5/DCO > 0,3$ ) constituée principalement d'acides gras volatils. Ces lixiviats peuvent être chargés en métaux (jusqu'à  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ), leur pH est relativement bas ( $< 6,5$ ). Ils correspondent aux premières phases non méthanogènes de l'évolution d'une décharge [14].

#### **I.5.2.2. 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 [15].

#### **I.5.2.3. 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  $3000 \text{ mg d'O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ ) [13, 16] qui sont réfractaires à la biodégradation ( $DBO_5/DCO < 0,1$ ). Ces lixiviats stabilisés correspondent à la phase de maturation de la décharge.

### I.5.3. Principaux facteurs influençant la production des lixiviats

Le lixiviat provient de l'eau du déchet, des précipitations météoriques et des eaux provenant de la nappe phréatique [17]. Leur intensité a un effet direct sur le volume du lixiviat produit. La composition qualitative et quantitative du lixiviat dépend des pluies, de la couverture de la décharge, de la topographie du site, du taux de compactage, de la teneur en eau des déchets ou capacité au champ, du mode de comblement et de la température [18]. Cependant, selon Kmet [19], 20 % des précipitations conduisent à la production des lixiviats. Alors que Stegmann [20] a trouvé des pourcentages différents en fonction de l'état de compaction des déchets, 15 à 25 % des pluies forment du lixiviat pour les décharges compactées et 25 à 50 % dans le cas d'une décharge non compactée. Enfin, on notera que généralement l'étude qualitative et quantitative d'une décharge est très délicate et diffère d'une décharge à une autre suite à la présence de plusieurs mécanismes biologiques et physico-chimiques qui conditionne la formation du lixiviat dans d'une décharge [21].

### I.5.4. Genèse des lixiviats

La composition de lixiviat de décharge municipale révèle des variations temporelles liées aux spécificités du site. Pohland et al ont présenté un modèle globale sur l'évolution d'une décharge en cinq phases [22]. Il est basé sur l'évolution biologique de la matière organique fermentescible.

**Phase 1** – Phase initiale ou de latence :

- dépôt des déchets et accumulation d'humidité ; début du tassement et fermeture des alvéoles
- détection des premiers changements des différents paramètres.

**Phase 2** – Phase de transition :

- capacité de rétention en eau des déchets dépassée et formation de lixiviats ;
- passage des conditions aérobies aux conditions anaérobies ; l'accepteur d'électrons passe petit-à-petit de l'oxygène aux nitrates et sulfates (le milieu devient réducteur) ;
- des teneurs mesurables en métabolites intermédiaires tels les AGV (acides gras volatils) commencent à apparaître dans les lixiviats ;
- une tendance nette à des conditions réductrices est observable.

**Phase 3** – Phase de formation acide :

- les AGV deviennent prépondérants ainsi que la fermentation des constituants biodégradables des lixiviats ;

- une diminution du pH se produit avec une mobilisation et une possible complexation des espèces métalliques ;
- la consommation de l'azote et du phosphore pour la croissance de la biomasse augmente ;
- l'hydrogène peut être détecté et affecter la nature et le type des produits intermédiaires formés.

**Phase 4** – Phase de fermentation méthanique :

- les produits intermédiaires apparus pendant la phase acide sont transformés en méthane et en dioxyde de carbone ;
- remontée du pH à une valeur élevée contrôlée par la capacité tampon du système carbonate ;
- le potentiel d'oxydoréduction est au plus bas et les nutriments continuent à être consommés ;
- la complexation et la précipitation des métaux se poursuivent ;
- la charge organique des lixiviats décroît beaucoup et la production de gaz augmente proportionnellement.

• **Phase 5** – Phase de maturation finale :

- stabilisation des constituants organiques disponibles dans les déchets et solubilisés dans les lixiviats ;
- les concentrations en nutriments deviennent limitantes ;
- la production de biogaz chute puis cesse ;
- l'oxygène et les espèces oxydées réapparaissent lentement avec une augmentation du potentiel d'oxydoréduction ;
- les matières organiques plus résistantes à la biodégradation sont converties très lentement en molécules telles les acides humiques et acides fulviques capables de complexer et solubiliser les métaux lourds.

### **I.5.5. Composition de lixiviat**

La composition des lixiviats de décharges est complexe et très variable comprenant des composés inorganiques, organiques et des micro-organismes. Leur composition est difficile à déterminer car les décharges constituent un réacteur complexe évoluant spontanément. En effet, la composition des lixiviat dépend de plusieurs facteurs: la composition et la nature des déchets enfouis, le mode d'exploitation de la décharge, l'épaisseur de la couche de déchets, le bilan hydrique, l'âge de la décharge, la nature de la couverture, etc... [23].

Malgré la diversité des déchets ménagers mis-en décharge, la composition du lixiviat suit quelques grandes constantes liées au fait qu'une grande partie des déchets est constituée de matières putrescibles et biodégradables [15].

➤ **Les polluants inorganiques**

Les polluants inorganiques sont essentiellement des métaux lourds, généralement présents à des faibles concentrations, à l'exception du fer et du manganèse. Ils sont habituellement présents sous forme de sels métalliques peu solubles dans l'eau.

Quelques métaux particulièrement toxiques peuvent représenter un danger s'ils s'infiltrent dans la nappe phréatique servant à l'approvisionnement en eau potable [24].

➤ **Les polluants organiques**

La matière organique qui représente une fraction importante est constituée d'acides gras volatils libres (AGV), d'acides carboxyliques, de molécules de haut poids moléculaires (acides humiques et fulviques, acides aminés, peptides), et de divers autres composés (dérivés phénoliques, produit soufrés, micropolluants...).

On peut distinguer deux catégories de composés organiques [25, 26]:

- 1- Les composés organiques biodégradables telle que les AGV principalement, les alcools aliphatiques et aromatiques, les alkyl benzène...ce sont des composés que l'on trouve majoritairement dans les lixivats de type jeune.
- 2- Les composés organiques non biodégradables concernent les composés réfractaires au traitement biologique, qui constituent donc la DCO résiduelle après ce type de traitement, ou la DCO brute des lixiviats de type stabilisés. Ces composés sont représentés par les acides fulviques de faibles poids moléculaire et les acides humiques de haut poids moléculaire.

La complexité et la variabilité de ces effluents ne permettent pas d'en donner une composition quantitative précise. Cependant, le tableau I. 2 résume les valeurs que l'on peut s'attendre à rencontrer pour certains paramètres des lixiviats.

Tableau I.2. Composition type de lixiviat donnée dans différentes recherches.

paramètres	Unités	Références		
		[25]	[26]	[27]
pH	/	4,5-9	7,2	5,4- 7,2
Conductivité	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	2500- 25000	23000- 62000	480- 72500
DBO <sub>5</sub>	$\text{mgO}_2. \text{L}^{-1}$	20- 57000	352	100- 29200
DCO	$\text{mgO}_2. \text{L}^{-1}$	140- 90000	686	1120- 89000
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$\text{mg.L}^{-1}$	50-1800	220	26- 557
Ca <sup>2+</sup>	/	10- 7200	5- 4080	5- 4080
Mg <sup>2+</sup>		30- 15000	634- 2078	115- 600
K <sup>+</sup>	/	50- 3700	3500- 5600	0.16- 3370
Na <sup>+</sup>	/	70- 7700	2700- 3500	30- 8000
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	/	7- 71	6,62- 761	0- 9,8
Cl <sup>-</sup>	/	150- 4500	2269- 24815	11300
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	/	8- 7750	-	10- 1850
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	/	0,1- 20	-	0,3- 234
Mn	/	0,3- 1400	4100- 7300	0,05- 1400
Cu	/	0,5- 16,5	0,01- 0,24	0- 9,9
Cd	/	0,05- 0,12	0,002- 0,017	0- 1,16
Cr	/	0,1- 2,25	0,07	0- 22,5
Ni	/	0,3- 3,5	0,1	0- 7,5
Pb	/	0,17-0,36	0,3	0- 14,2
Fe	/	1- 5	2,1	2,1- 4200
Zn	/	0,7- 20	0,19	0- 1000
Hg	/	-	-	-
As	/	< 0,7	0,01-1	0- 3,19
Co	/	-	-	-

Dans les lixiviats, on trouve le plus souvent des chlorures, nitrates, sulfates, hydrogénocarbonates, de l'ammoniac, du sodium et du potassium. La charge organique est riche en acides carboxyliques à chaînes courtes (acides gras volatils), en acides organiques de

masse moléculaire élevée (type fulvique dans le cas de vieilles décharges) selon l'âge de la décharge et dans une moindre mesure en détergents et en phénols [28].

Il convient d'ajouter à cela, cas par cas, l'apport spécifique des différents déchets industriels, hospitaliers et d'abattoir susceptibles d'être admis en décharge en mélange avec les ordures ménagères.

### **I.6. Effets potentiels du lixiviat sur la santé [24]**

Les effets du lixiviat découlent d'une contamination potentielle de la nappe phréatique, ou des eaux de surface, à la suite d'une migration latérale; trois classes de contaminants représentent un risque :

#### **✓ Les contaminants inorganiques**

qui sont essentiellement des métaux toxiques n'ayant aucun rôle physiologique : l'arsenic, le cadmium, le plomb et le mercure, ordinairement trouvés dans le lixiviat, représentent le plus grand risque. Le quatrième métal, le mercure inorganique, peut être transformé en une forme organique très toxique, notamment le méthylmercure, qui s'accumule d'abord en érythrocytes et ensuite se répand au foie, aux reins et au cerveau.

#### **✓ Les polluants organiques**

Les composés organiques qui sont très nombreux, certains étant plus fréquents ou en plus grandes concentrations; Le tableau I.3 qui comprend la liste des principaux composés organiques retrouvés dans le lixiviat, présente les effets toxiques et donne les concentrations acceptables dans l'eau potable (selon les recommandations de Santé Canada pour la qualité de l'eau potable) [24].

**Tableau I.3. Composés organiques du lixiviat émanant de centres d'enfouissement technique, leurs effets toxiques et les concentrations maximales admissibles dans l'eau potable [24].**

Composés	Effets toxiques	concentrations admissibles dans l'eau potables
<b>Benzène</b>	anémie, foetotoxique, cancérigène	5 µg/L
<b>Chlorure de vinyle</b>	diminution de la fertilité	2µg/L
<b>Dichlorométhane</b>	neurotoxique	50 µg/L
<b>Tétrachloroéthylène</b>	oedème pulmonaire, dépression du système nerveux central, problèmes hépatiques	50 µg/L
<b>Tétrachlorure de carbone</b>	dépression du système nerveux central, hépatotoxique, néphrotoxique, cancérigène	5 µg/L
<b>Toluène</b>	néphrotoxique, neurotoxique, hépatotoxique, arythmies, diminution des fonctions respiratoires, foetotoxique	24 µg/L (critère esthétique)
<b>Trichloroéthane</b>	dépression du système nerveux central, hépatotoxique, néphrotoxique	aucune
<b>Xylènes</b>	neurotoxique, irritation mucocutanée, tératogène chez les animaux	300 µg/L

✓ **les divers micro-organismes pathogènes**

Les principales bactéries représentant un risque pour la santé sont les coliformes. Elles comprennent essentiellement des organismes de la famille des entérobactéries (*Enterobacter* sp, *Escherichia* sp, *Klebsiella* sp, *Proteus* sp, *Salmonella* sp, *Shigella* sp, *Yersinia* sp et une vingtaine d'autres genres) causant diverses infections affectant surtout le système gastro-intestinal. Plusieurs de ces espèces bactériennes ne survivent pas dans l'environnement ou sont des pathogènes opportunistes, qui déclenchent une infection chez des personnes à risque seulement (celles ayant un système immunitaire déficient, par exemple). La recommandation canadienne des coliformes en eau potable prévoit un maximum de 10 coliformes/100 ml et aucun *Escherichia* [24].

## I.7. Méthodes de traitements de lixiviats

Le traitement des lixiviats est impératif avant le rejet dans le milieu naturel, tous les procédés physico-chimiques ou biologiques utilisés en épuration des effluents urbains et industriels peuvent convenir [33, 34]. Trois stratégies semblent actuellement possibles :

\*Le recyclage des lixiviats [35, 36]: on favorise ainsi l'évaporation d'une fraction de l'eau et on concentre les lixiviats, s'agit-il vraiment d'un traitement?

\*Le stockage et le transport des effluents vers une station d'épuration d'eaux usées urbaines ou industrielles [37, 38]. C'est question d'opportunité locale et de compatibilité qualitative et quantitative entre les effluents.

\*Le traitement in situ: des réalisations existantes qui font appel à toutes les possibilités de traitement physico-chimiques et biologiques [39, 40].

### I.7.1. 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 lixiviat contenant des concentrations élevées de  $DBO_5$  [41- 42]. 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 [43]. 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.

#### I.7.1.1. 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) [44, 45] ou fixées (lit bactérien, filtres plantés, filtres à sable, bio-filtre) [46] 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 [47] ;
- ✓ La haute demande énergétique et l'excès de la production de boues [48] ;
- ✓ Une inhibition microbienne due à la haute teneur en azote ammoniacal [43].

### **I.7.1.2. Traitement anaérobie**

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<sub>4</sub> produit pour réchauffer le digesteur qui travaille habituellement à 35 °C. Le principal inconvénient de ce procédé est sa sensibilité aux substances toxiques [49].

Lors la dégradation des composés organiques d'un lixiviat de type jeune, par traitement biologique, il est possible de distinguer quatre phases. Elles permettent d'expliquer l'augmentation, dans un premier temps, de la quantité de substances humiques, avant leur dégradation en composés de poids intermédiaires et finalement en composés de type fulvique :

**1ère phase** : élimination des hydrates de carbone, substance de haut poids moléculaire, due à l'adsorption sur les floccs bactériens et au couplage de particules simples entraînant un ralentissement dans la filtration de MES.

**2ème phase** : diminution des AGV libres, remarqué par une chute du potentiel redox, de la conductivité, et de la concentration en oxygène dissous.

Accumulation de composés intermédiaires : groupements carbonyles et fonction acide aminé.

**3ème phase** : élimination des intermédiaires. Flocculation bactérienne qui excrète les hydrates de carbone de haut poids moléculaire.

**4ème phase** : élimination de ces hydrates de carbone humiques.

## **I.7.2. Les méthodes physico-chimiques**

### **I.7.2.1. 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 [50]. Cependant, jusqu'à ce jour, très peu d'études ont été consacrées à l'application de la flottation pour le traitement des lixiviats. Récemment, Zouboulis et al [51] 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.

#### **I.7.2.2. Coagulation-Floculation**

La Coagulation floculation peut être utilisée avec succès dans le traitement des vieux lixiviats [52]. Elle est largement utilisée comme un prétraitement [53] 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 [54]. Cependant, Zouboulis et al [55] ont montré que les biofloculants sont plus efficaces que les floculats 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.

#### **I.7.2.3. 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 [56, 57]. 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<sub>3</sub>-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 [58].

#### **I.7.2.4. L'adsorption**

L'adsorption des polluants sur charbon actif, en colonne [59] ou sous forme de poudre [60, 61], 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 [61, 62]. Rodriguez et al [63] 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 [64].

### **I.7.3. Méthode membranaires**

#### **I.7.3.1. 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 [65, 66]. 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 [67]. 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 de 70-80% [68].

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.

#### **I.7.3.2. 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 [69, 70]. 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) [64].

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 [71].

Autre limitation de l'osmose inverse est la forte consommation d'énergie. Peters [72] a précisé que le coût de la consommation d'énergie représentait environ 60-80% du coût de traitement.

#### I.7.4. Comparaison des procédés classiques de traitement

**Tableau I.4. Présente une comparaison de quelques procédés classiques de traitement des eaux.**

Procédés	Caractéristiques	Avantages	Inconvénients
Biologiques	Utilisation de Culture bactérienne	- Peu onéreux - Eliminent $\text{NH}_3$ , $\text{NH}_4^+$ , le fer et la matière organique biodégradable	- Production importante de boue, - Inefficaces en présence de polluants toxiques et non biodégradables
Physiques (filtration sur charbon actif, membranaire)	Non dégradatifs	- Séparation des polluants particulaire ou dissous	- Coût d'investissement et énergétique élevé. - Génération des concentrats
Physico-chimiques	Fixation des polluants par coagulation et séparation des floes formées	- Séparation des polluants en suspension et des particules colloïdales	Utilisation de produits chimiques - Formation de boues
Chimiques	Utilisation d'un oxydant ( $\text{Cl}_2$ , $\text{ClO}_2$ , $\text{O}_3$ )	- Oxydation chimique des polluants - Peu ou pas de déchets - augmentation de la biodégradabilité	- Oxydation partielle (formation d'intermédiaires) - Gestion des oxydants

#### I.7.5. Procédés d'oxydation avancée

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. La dépollution des eaux usées et le lixiviat issue des déchets ménagers sont aujourd'hui une préoccupation majeure.

Plusieurs technologies de traitement ont été alors développées dans le but de faire face à ces problèmes. Parmi ces technologies on note les Procédés d'Oxydation Avancée (POA).

Les procédés d'oxydation avancée (ou POA) ont été développés à l'issue d'un constat : l'ozone montre une certaine sélectivité dans les réactions d'oxydation il est plus ou moins sensible aux composés rencontrés au cours du traitement de l'eau. Il a donc fallu trouver un composé non-sélectif et dont le pouvoir oxydant est plus important que celui de l'ozone. Pour cela les recherches se sont orientées vers un composé issu de la décomposition de l'ozone, le

radical hydroxyle  $HO^\cdot$  [73]. Le pouvoir oxydant de  $HO^\cdot$  est bien supérieur à celui d' $O_3$  [74], respectivement de 2,80 V et 2,07 V. Le principe de base de ces « nouveaux » procédés est donc de produire directement et en quantité significative des radicaux  $HO^\cdot$ , pour cela il existe différents type de production de radicaux [75, 76] : par voie chimique (type procédé fenton, ajout de fer en présence de peroxyde d'hydrogène [77, 78]), physico-chimique (dissociation par rayonnement de  $H_2O_2$  par exemple [79, 80]) ou encore physique (par décharge électrique plasma [74, 81– 84]).

✓ **Réactivité des radicaux  $HO^\cdot$**

Le radical  $HO^\cdot$  est une espèce très réactive et dont le pouvoir oxydant est le plus élevé C'est pourquoi l'oxydation par  $HO^\cdot$  a été l'objet de l'attention de la plupart des développeurs des technologies d'oxydation avancées.

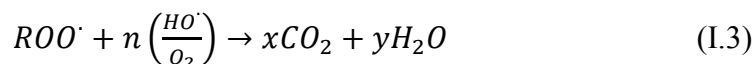
✓ **Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles**

Les POA sont principalement basés sur la chimie des radicaux hydroxyles. Le radical hydroxyle  $HO^\cdot$  est le plus important réactif intermédiaire responsable de l'oxydation des composés organiques. Ces radicaux peuvent dégrader les composés organiques essentiellement par 3 mécanismes différents :

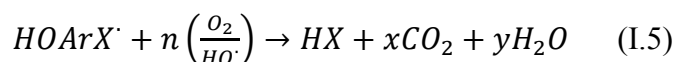
❖ **Par abstraction d'un atome d'hydrogène :**



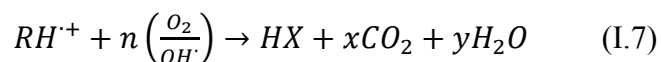
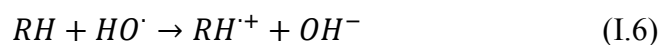
Le radical libre  $R^\cdot$  réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxyde  $ROO^\cdot$  initiant une séquence de réaction de dégradation oxydante conduisant à la minéralisation complète du polluant [85] :



❖ **Par addition électrophile sur la double liaison :**



❖ **Par transfert d'électrons :**



Les radicaux hydroxyles peuvent aussi attaquer les cycles aromatiques dans les positions occupés par des halogènes (attaque *ipso*), conduisant à la génération des phénols correspondant. Atkinson et al [86] ont démontré que la réactivité des radicaux hydroxyles est proportionnelle au nombre de position de site occupé du cycle aromatique. La nature activant ou désactivant des substituants jouent aussi un rôle très important dans la réactivité de ces radicaux.

### **I.7.5.1.Types de procédé d'oxydation avancée**

On peut distinguer quatre types de procédé d'oxydation avancée : (1) POA basés sur la photolyse (i.e. UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), (2) POA basés sur l'ozonation (i.e. O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV), (3) POA basés sur la réaction de Fenton (i.e. Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, électro-Fenton), (4) POA basés sur l'utilisation de semi-conducteurs (ex : TiO<sub>2</sub>/UV) [87- 90]. L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, etc. La composition du milieu doit également être prise en compte.

#### **I.7.5.1.1.Procédés basés sur la photolyse**

Les rayonnements ultraviolets sont très utilisés dans le traitement des eaux, soit seuls, soit combinés avec des systèmes oxydants, principalement le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, ou le réactif de Fenton.

##### **➤ Irradiation UV**

La photolyse simple consiste en l'irradiation de la matrice par une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader. En effet, en raison de leur propriété à absorber la lumière UV, de nombreuses molécules sont, soit directement détruites par photolyse, soit activées par les photons.

##### **➤ UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Une voie d'amélioration de l'efficacité d'oxydation d'un traitement par photolyse consiste en l'ajout de peroxyde d'hydrogène au milieu (on parle alors souvent de photolyse combinée). En effet, il se produit alors une photolyse du peroxyde d'hydrogène, donnant lieu à la formation de radicaux hydroxyles.

Des longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm provoquent la décomposition de  $H_2O_2$ , ce qui génère des radicaux hydroxyles, avec un rendement quantique de deux  $HO^\cdot$  formés par photon absorbé [91, 92].



#### I.7.5.1.2. Procédés basés sur l'ozonation

L'utilisation de l'ozone pour le traitement de l'eau potable date de 1906. Depuis, ce gaz est largement utilisé pour le traitement de l'eau potable ainsi que la détoxification des eaux usées ou encore comme traitement tertiaire de désinfection.

L'oxydation de composés organiques par ozonation peut se faire selon les deux voies suivantes [93- 95]: (1) une oxydation directe par l'ozone moléculaire dissous en solution aqueuse, (2) une oxydation indirecte par les radicaux hydroxyles, générés lors de la décomposition de l'ozone moléculaire. Les réactions directes par  $O_3$  sont hautement sélectives et relativement lentes (de l'ordre de la minute), alors que les réactions radicalaires sont extrêmement rapides (quelques microsecondes) et non sélectives.

#### I.7.5.1.3. Procédés basés sur le réactif de Fenton

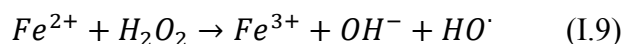
Bien que le réactif de Fenton ait été découvert à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle, son application comme procédé d'oxydation pour détruire des composés toxiques n'a pas été expérimentée avant la fin des années 1960.

L'oxydation homogène avec le réactif de Fenton se produit en présence d'ions ferreux (ou ferrique) et du peroxyde d'hydrogène par l'intermédiaire d'une réaction en chaîne qui amène à la formation des radicaux hydroxyles. Il s'agit d'une réaction d'oxydation catalytique car le fer agit comme catalyseur.

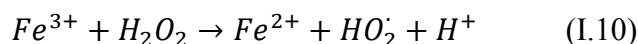
Le système de Fenton classique consiste à un simple mélange de deux réactifs, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène. D'autres systèmes Fenton ont été développés ces dernières années pour améliorer les performances de ce procédé, et réduire le coût d'utilisation dans certains cas. Il s'agit des procédés photo-Fenton et électro-Fenton [96].

##### ➤ $Fe^{2+} / H_2O_2$

La réaction principale, permettant la génération dans le milieu de radicaux hydroxyles et des réactions radicalaires en chaîne, est la suivante :



Le fer ferrique généré peut ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux:



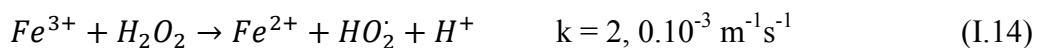
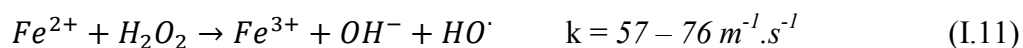
Cette seconde réaction est cinétiquement moins rapide que la première, et présente un optimum en milieu acide. L'étape limitante est la formation initiale d'un complexe hydroperoxyde du fer (III),  $Fe(OOH)^{2+}$ , en milieu très acide, alors qu'en milieu acide dilué ou neutre le fer (III) a tendance à s'hydrolyser.

#### ❖ Mécanisme de la réaction de Fenton

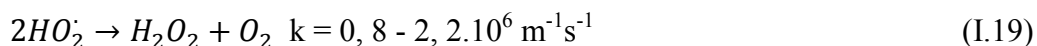
Deux mécanismes réactionnels ont été proposés dans la littérature pour cette expliquer la décomposition de  $H_2O_2$  par les ions ferreux et ferriques [97] : le premier repose sur une réaction radicalaire en chaîne (mécanisme de Haber-Weiss) et le deuxième sur un mécanisme ionique (mécanisme de Kremer-Stein). Après les travaux de Walling et al [98], le mécanisme radicalaire a été largement accepté pour les réactions en milieu acide.

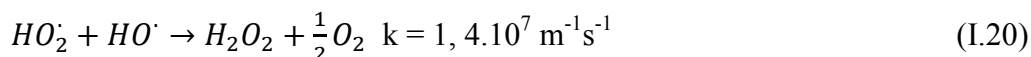
Le mélange de fer ferreux et de peroxyde d'hydrogène est appelé réactif de Fenton. Si le fer ferreux est remplacé par le fer ferrique, on parle de réactif type Fenton (ou « Fenton-like » en anglais). La réaction de Fenton, équation (I.11), a été découverte par H.J.H. Fenton en 1894. Les équations (I.11) à (I.17) représentent l'ensemble des réactions du fer ferreux et ferrique avec le peroxyde d'hydrogène en l'absence d'autres ions interférents et de substances organiques. La régénération du fer ferreux à partir du fer ferrique, représentée par les équations (I.14) à (I.16), est l'étape limitante du cycle catalytique quand le fer est peu concentré.

En particulier, le pH a une influence très importante, car il modifie la constante de vitesse de certaines réactions, du fait de la protonation ou de la dissociation des espèces [99].



De plus, les différents radicaux se recombinaient selon les équations suivantes ;





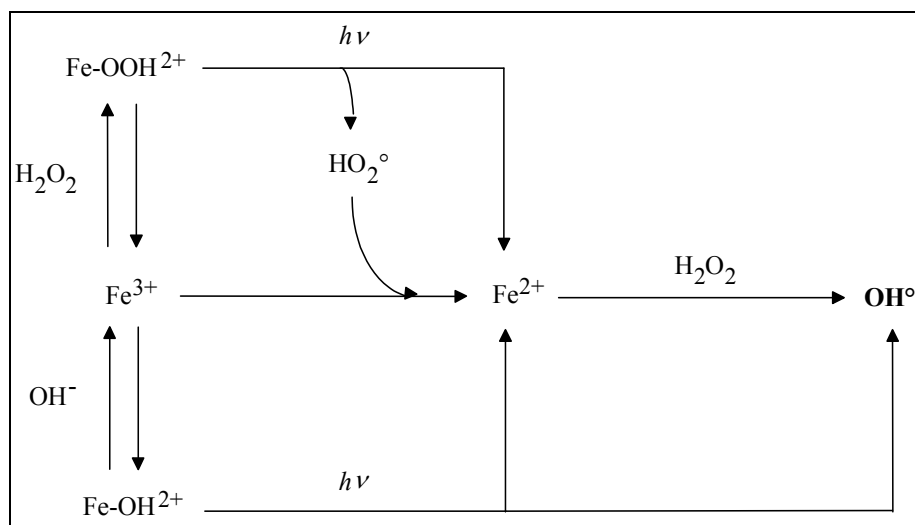
### ❖ Application

De nos jours, le réactif de Fenton est souvent utilisé pour traiter des eaux usées provenant d'industries diverses (colorants, pesticides, additifs du plastique, préservation du bois et du caoutchouc, etc.). En effet, ce réactif a montré des résultats prometteurs pour la dégradation d'une grande variété de contaminants en solutions aqueuses [100- 104]. Il permet en règle générale de dégrader les polluants organiques en composés moins toxiques (et dans certains cas de les minéraliser), et d'augmenter la biodégradabilité. Par conséquent, il peut être considéré, soit comme un traitement unique, soit comme un prétraitement avant une étape de biodégradation. En outre, il peut être appliqué non seulement au traitement des eaux usées, mais aussi à la réhabilitation de matrices solides contaminées, tels que des boues ou des sols [105]. Concernant la réhabilitation de sols contaminés, le réactif de Fenton est probablement plus efficace pour des traitements sur site (par exemple un réacteur ou des unités de traitement) que pour des traitements in situ car la réaction nécessite une agitation vigoureuse des contaminants et des réactifs. Une étude a montré que le coût du peroxyde d'hydrogène représentait seulement 5% environ du coût total, qui inclut les coûts d'excavation, de main d'œuvre, d'ajustement du pH, d'échantillonnage et d'analyse [106]. Cependant, l'application du réactif de Fenton a été avant tout étudiée à l'échelle du laboratoire et son utilisation sur le terrain est relativement limitée.

### ➤ Photo-Fenton

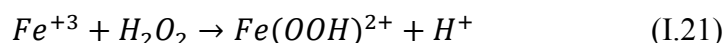
L'irradiation UV d'un système Fenton favorise la régénération du fer (II) à partir du fer (III). C'est pourquoi, dans certains cas, le système de Fenton classique (i.e.  $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) est mis en œuvre en présence de rayonnements UV. Plus souvent, le fer (II) initial est remplacé par du fer (III) en quantités catalytiques. L'irradiation UV ( $\lambda > 300 \text{ nm}$ ) d'un tel système (i.e.  $Fe^{3+}/H_2O_2 / UV$ ) permet de générer in situ le fer(II), qui réagit alors de suite avec le peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux hydroxyles, régénérant ainsi le fer (III) dans le milieu. On parle dans ce cas de procédé photo-Fenton [107]. Ce système présente l'avantage de limiter les réactions de compétition qui consomment des radicaux et du fer (II).

Figure III.3 résume les principales réactions permettant d'initier la production de radicaux hydroxyles dans le système photo-Fenton.

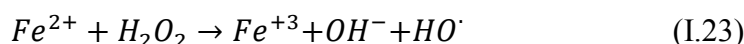
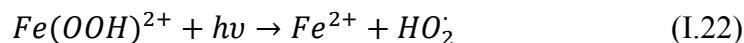


**Figure I.3.** : Réactions se produisant dans le système photo-Fenton.

Le fer(III) en présence de peroxyde d'hydrogène forme un complexe en milieu très acide :



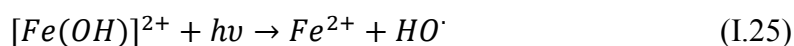
Sous l'effet des photons ce complexe génère dans le milieu du fer (II) qui, par réaction avec le peroxyde d'hydrogène présent, permet la production de radicaux hydroxyles selon les réactions :



Parallèlement, une partie de  $H_2O_2$  peut se photolyse pour générer également des  $HO^\bullet$  dans la solution :



Lorsque le pH de la solution augmente (milieu faiblement acide), le fer (III) s'hydrolyse pour donner principalement  $Fe(OH)^{2+}$  (entre pH 2,5 et 5 environ) [108]. De la même manière, celui-ci assure la formation de fer(II) et de radicaux hydroxyles sous l'effet des rayonnements UV grâce à la réaction :

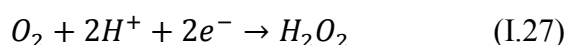


Cette réaction permet d'expliquer la photo-oxydation de composés organiques avec le simple système  $Fe^{3+}/UV$  (i.e. sans ajout de  $H_2O_2$ ). Toutefois, la production de radicaux, et donc la dégradation des polluants, est plus limitée avec un tel système qu'en présence de  $H_2O_2$ . Une fois la production de radicaux initiée, les réactions de propagation et de terminaison sont ensuite similaires à celles du système Fenton. Les contaminants organiques sont dégradés très

majoritairement par réaction avec les radicaux hydroxyles, entités les plus oxydantes et les plus réactives présentes dans le milieu.

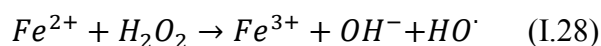
➤ **Electro-Fenton**

Récemment, des procédés électrochimiques (souvent appelés électro-Fenton) ont été développés afin de générer in situ le fer (II) et/ou le peroxyde d'hydrogène dans le milieu, selon les demi-réactions rédox :



En choisissant judicieusement le potentiel imposé à la cathode, il est possible de réduire uniquement le fer (III), le peroxyde d'hydrogène étant alors ajouté au milieu. Pour des potentiels imposés plus réducteurs, à la fois le fer (III) et l'oxygène sont réduits simultanément à la cathode.

Une fois dans le milieu, les réactifs assurent la formation des radicaux hydroxyles selon la réaction de Fenton :



Ce procédé présente donc l'avantage de minimiser en théorie les réactions de compétition qui consomment des radicaux hydroxyles, en produisant dans le milieu en continu les réactifs nécessaires. Plusieurs types d'électrodes ont été utilisés. La réduction du fer (III) a souvent été réalisée sur des cathodes en carbone [109, 110]. Une nappe de mercure a également été mise en œuvre dans certaines applications [111, 112].

❖ **Influence des paramètres opératoires sur l'oxydation Fenton**

L'efficacité du procédé homogène est étroitement liée au pH de la solution, dont les valeurs optimales sont comprises entre 2 et 4, ainsi qu'aux proportions relatives de peroxyde d'hydrogène et de catalyseur par rapport à la DCO de la solution à traiter.

✓ **pH de la solution [99, 113]**

La nécessité d'acidifier le milieu est souvent mentionnée comme un des principaux inconvénients de la réaction de Fenton. Cela signifie non seulement des coûts supplémentaires, provenant de la consommation de réactifs pour l'acidification et la neutralisation ultérieure, mais aussi une augmentation de la charge en sels de l'eau traitée.

De nombreux travaux sur les procédés Fenton ont montré que le pH doit être compris entre 2 et 4 pour une dégradation optimale des polluants organiques.

Les espèces suivantes deviennent dominantes :

- $[Fe(OH)]_2^-$  à pH = 3
- $[Fe(OH)_2]^+$  entre  $4 < \text{pH} < 7$
- $[Fe(OH)_3]$  entre  $7 < \text{pH} < 9$
- $[Fe(OH)_4]^-$  à pH > 9

Le complexe  $[Fe(OH)]^{2+}$  qui prédomine à pH = 3 catalyse la dismutation du peroxyde d'hydrogène, tandis que des valeurs de pH trop acides ( $< 2$ ) favorisent la complexation de  $Fe^{3+}$  et  $Fe^{2+}$  par  $H_2O_2$  et entraînent une diminution de la concentration de ces ions dans le milieu réactionnel.

#### ✓ Concentration de fer et source de fer

En conditions Fenton standards, c'est-à-dire pour une valeur de pH autour de 3 et une concentration en fer dissous inférieure ou égale à 1 mM, les études démontrent que l'augmentation de la concentration en fer conduit toujours à une augmentation de la vitesse de réaction [114 - 117]. Cependant, cette augmentation n'est pas toujours proportionnelle, et la vitesse finit par se stabiliser aux concentrations élevées. Les réactions de Fenton homogènes se produisent entre le peroxyde d'hydrogène et  $Fe^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$  et conduisent à la production de radicaux hydroxyles hautement réactifs qui attaquent et détruisent les molécules organiques. Cependant les valeurs très différentes des constantes associées suggèrent que les vitesses de dégradation des polluants doivent dépendre de la nature du fer introduit.

#### ✓ Concentration d'oxydant

L'influence de la concentration d'oxydant sur la cinétique a été étudiée par plusieurs auteurs et leurs conclusions peuvent se résumer par le fait qu'il existe une plage de concentrations optimales pour le peroxyde d'hydrogène : une concentration trop faible conduit à une réduction de la vitesse de réaction, une concentration trop élevée conduit les radicaux hydroxyles à réagir préférentiellement avec  $H_2O_2$  (équation I.17) plutôt qu'avec le polluant. La connaissance de la quantité de consommée de  $H_2O_2$  doit permettre de prévoir l'évolution de la réaction Fenton [115, 118, 119] et une addition contrôlée de peroxyde d'hydrogène pourrait conduire au degré de minéralisation désiré. L'optimisation de la quantité de peroxyde vis-à-vis de la stœchiométrie théoriquement nécessaire pour la minéralisation du polluant dépend fortement de ce substrat et de sa concentration.

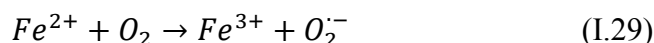
#### ✓ Température

La température améliore la vitesse des réactions impliquées dans le mécanisme d'oxydation Fenton (selon la loi d'Arrhénius), mais elle favorise aussi la décomposition de  $H_2O_2$  en

oxygène et eau, en particulier au-delà de 60°C. Il n'y a pas de consensus sur l'effet de la température (valeur optimale ou valeur la plus haute préférable), mais en général des températures supérieures à 60°C ne sont pas utilisées [120].

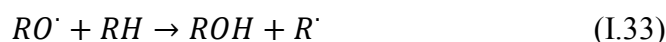
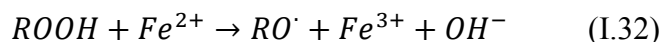
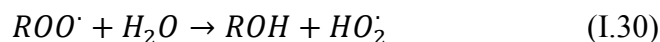
✓ **Effet de l'oxygène dissous**

L'oxygène dissous provoque d'abord une oxydation directe de Fe (II) :



Cependant cette réaction est assez lente en milieu acide [121].

O<sub>2</sub> est aussi à l'origine de la formation de radicaux peroxydes organiques ROO• équation (I.2), à leur tour impliqué dans les réactions suivantes [91, 122] :



Ces radicaux contribuent donc également à l'oxydation de fer (II) et à la formation des radicaux peu actifs HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, mais d'un autre côté ils limitent la réaction de dimérisation des radicaux R<sup>•</sup>.

Ainsi en oxydation Fenton, l'effet net de l'oxygène dissous peut être positif ou négatif selon les conditions opératoires utilisées, mais généralement il ne modifie que peu le plateau de minéralisation atteint [121].

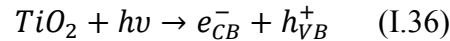
Par ailleurs, certaines réactions, notamment celles mettant en jeu les radicaux HO<sub>2</sub><sup>•</sup> et O<sub>2</sub><sup>•-</sup> produisent de l'oxygène moléculaire avec des constantes de vitesse non négligeables (entre 10<sup>5</sup> et 10<sup>10</sup> mol<sup>-1</sup> L s<sup>-1</sup>) et il est donc difficile de travailler en l'absence totale d'oxygène dissous [123].

#### I.7.5.1.4. Procédés basés sur l'utilisation de semi-conducteurs

L'oxydation de polluants par la photo-catalyse hétérogène, tel le procédé TiO<sub>2</sub>/UV, a été l'objet de nombreuses études depuis quelques années. Une excellente revue bibliographique est d'ailleurs parue concernant les applications des semi-conducteurs en photo-catalyse [124].

### ❖ Formation des espèces réactives

La structure électronique des semi-conducteurs est caractérisée par une bande de valence entièrement remplie, et une bande de conduction complètement vide. Sous l'effet d'une irradiation UV, dont l'énergie des photons est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction, un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction (noté  $e^-_{CB}$ ), laissant un trou dans la bande de valence (noté  $h^+_{VB}$ ) :



L'énergie des photons doit donc être adaptée à l'absorption du semi-conducteur, et non à celle des contaminants à oxyder comme c'est le cas dans un procédé de photolyse homogène. Pour  $TiO_2$ , la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction étant de 3,02 eV, cela impose un rayonnement tel que  $\lambda \leq 400$  nm [125].

Les entités formées peuvent ensuite se recombiner, être piégées, ou réagir à la surface du catalyseur, soit avec un accepteur d'électrons (i.e. oxydant), soit avec un donneur d'électrons (i.e. réducteur).

#### I.7.5.2. Comparaison des différents procédés

Pour les différents POA présentés, les principales réactions d'initiation assurant la production dans le milieu de radicaux hydroxyles sont récapitulées dans le Tableau I.5.

Tableau I.5. Les procédés d'oxydation avancée et leurs réactions d'initiation

Procédé		Réactions d'initiation
Photolyse	UV <i>Photolyse simple</i>	$M + h\nu \rightarrow M^*$ $M^* + O_2 \rightarrow M + 1O_2$ $M^* \rightarrow M^{\cdot+} + e_{aqueux}^-$ $M + O_2 \rightarrow MOO \rightarrow M_{oxydé} + HO^{\cdot}$ $O_2 + e_{aqueux}^- \rightarrow O_2^{\cdot-}$ $O_2^{\cdot-} + H_2O \rightarrow H_2O_2$ $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2HO^{\cdot}$
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - UV <i>Photolyse combinée</i>	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2HO^{\cdot}$
Ozonation	O <sub>3</sub> <i>Ozonation simple</i>	$O_3 + H_2O \rightarrow O_2 + 2HO^{\cdot}$ $O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2$ $O_3 + HO_2^- \rightarrow O_2^{\cdot-} + O_2 + HO^{\cdot}$
	O <sub>3</sub> - UV <i>Ozonation combinée</i>	$O_3 + h\nu \rightarrow O(1D) + O_2$ $O(1D) + H_2O \rightarrow 2HO^{\cdot}$
	O <sub>3</sub> - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <i>Ozonation combinée</i>	$H_2O_2 \leftrightarrow HO_2^- + H^+$ $O_3 + HO_2^- \rightarrow O_2^{\cdot-} + O_2 + HO^{\cdot}$
	O <sub>3</sub> - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - UV <i>Ozonation combinée</i>	$H_2O_2 \leftrightarrow HO_2^- + H^+$ $O_3 + HO_2^- \rightarrow O_2^{\cdot-} + O_2 + HO^{\cdot}$ $O_3 + h\nu \rightarrow O(1D) + O_2$ $O(1D) + H_2O \rightarrow 2HO^{\cdot}$
Fenton	Fe <sup>2+</sup> - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <i>Fenton classique</i>	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO^{\cdot}$
	Fe <sup>3+</sup> - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - UV <i>Photo-Fenton</i>	$Fe^{3+} + H_2O_2 \leftrightarrow FeOOH^{2+} + H^+$ $Fe^{3+} + OH^- \leftrightarrow FeOH^{2+}$ $FeOOH^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\cdot}$ $FeOH^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HO^{\cdot}$ $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO^{\cdot}$
	<i>Electro-Fenton</i>	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO^{\cdot}$
Photocatalyse hétérogène	TiO <sub>2</sub> - UV	$TiO_2 + h\nu \rightarrow e_{CB}^- + h_{VB}^+$ $h_{VB}^+ + OH_{surface}^- \rightarrow HO^{\cdot}$ $h_{VB}^+ + H_2O_{adsorbé} \rightarrow HO^{\cdot} + H^+$ $e_{CB}^- + O_2 \rightarrow O_2^{\cdot-}$ $O_2 + e_{CB}^- + 2H_{aqu}^+ \rightarrow H_2O_2$ $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2HO^{\cdot}$ $H_2O_2 + e_{CB}^- \rightarrow OH^- + HO^{\cdot}$

---

**Références bibliographiques**

- [1] Journal officiel de la république algérienne n° 77 (15 décembre 2001) relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets.
- [2] Mate, Progdem (2003) Programme National pour la gestion des déchets solides en Algérie, Département d'état de l'Environnement, Alger.
- [3] J. Thogersen (1999) Wasteful Food Consumption: Trends in food and packaging waste, Scandinavian Journal of Management, Volume 12, Issue 3, 291 - 304.
- [4] M. Rinke (1992) " pollution engendrée par le stockage d'ordures ménagères : cas du lixiviat de la décharge Crézin (Haute-Vienne)" Rapport D.U.E.S.S. Limoges.
- [5] D. Trebouet (1998) Caractérisation et traitement des lixiviats stabilisés de décharge par des procédés a membrane. Thèse de doctorat, Université de Nantes.
- [6] I.S. Abdelli (2015) Optimisation d'une collecte d'ordures ménagères dans la wilaya de Mostaganem. Thèse de doctorat, Université de Mostaganem.
- [7] S. Ojeda-Benitz, C. Armijo De Vega and M. E. Ramirez-Barreto (2003) Characterization and quantification of household solid waste in a Mexican city. Resources, Conservation and Recycling 39: 211-222.
- [8] V. Ebot Mangaa, O.T. Fortonet and A.D. Readd (2008) Waste management in Cameroon: A new policy perspective. Resources, Conservation and Recycling 52, 592 - 600.
- [9] Anat (2001) MSW Management in Mostaganem. Municipal Environment Department of Mostaganem, Anat, Algeria.
- [10] N. Guermoud, F. Ouadjnia, F. Abdelmalek, F.Taleb and A. Addou (2009) Municipal solid waste in Mostaganem city (Western Algeria). Waste Management 29, 896 – 902.
- [11] Aeec (2009) Etude du schéma directeur de gestion des déchets générés par les activités urbaines de la municipalité de Mostaganem, Algérie.
- [12] Séminaire international (2000) Gestion intégrée des déchets solides, les services de l'environnement du Ministère des travaux publics, de l'Aménagement du Territoire, de l'environnement et de l'Urbanisme, en collaboration avec GTZ, Alger.
- [13] D. Kulikowska and E. Klimiuk (2008) The effect of landfill age on municipal leachate composition, Bioresource. Technol. 99, 5981- 5985.
- [14] Institut de Veille Sanitaire (2004) Stockage des Déchets et santé publique. Synthèse et recommandation. Rapport rédigé à la demande des ministères respectivement chargés de l'environnement et de la santé Françaises.

- [15] S. Trabelsi (2012) Études de traitement des lixiviats des déchets urbains par les Procédés D'Oxydation Avancée photochimiques et électrochimiques. Application aux lixiviats de la décharge tunisienne "Jebel Chakir". Thèse de doctorat, Université Paris-Est et Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie.
- [16] J.E. Chang (1989) Treatment of landfill leachate with an up flow anaerobic reactor combining a sludge bed and a filter. *Water. Sci. Technol.* 21, 133 – 143.
- [17] G. J. Farquhar (1989) Leachate: production and characterization. *Can. J. Eng.*, 16 (3), 317 - 325.
- [18] J. P. Deunevy (1987) Les lixiviats de décharges, Approche méthodologique de leur toxicité aiguë en fonction des différents modes de traitement. Thèse de troisième cycle INSA Lyon. p 333.
- [19] P. Kmet (1982) Environmental Protection Agency's, water balance method, its use and limitations. Guidance Report, Bureau of Solide Waste Management, Wisconsin Department of Natural Resources, Madison.
- [20] R. Stegman and G. Ehrigh (1980) Operation and design of biological leachate treatment plants. *Prog. Wat. Technol.* 12, 919 - 947.
- [21] H. Khattabi (2002) Intérêts de l'étude des paramètres hydrogéologiques et hydrobiologiques pour la compréhension du fonctionnement de la station de traitement des lixiviats de la décharge d'ordures ménagères d'Etuefont (Belfort, France) .Thèse de doctorat, UFR des Sciences et Techniques.
- [22] FG. Pohland and SR. Harper (1985) Critical reviews and summary of leachate and gas production from landfills, EPA Report Number 600/2 - 86/073.
- [23] M. El-Fadel, E. B-Zeid, W. Chahine and B. Alayli (2002) Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content, *Waste. Manage.* 22, 269- 282.
- [24] Guide Canadien d'évaluation des incidences sur la santé (2004) Volume 4 : impact sur la santé par secteur industriel.
- [25] E. Chian and B. Dewalle (1977) characterization of soluble organic matter in leachate. *environmental Sciences and technology*, vol 11, n° 2.
- [26] E. Chian (1975) Stability of organic matter in landfill leachates" *Water research*, vol 11.
- [27] M. El Khamlichi, S. Lakrabni, M. Kabbaj, E. Jarby and M. Kouchen (1997) Etude d'impact de la décharge publique d'Akrach (Rabat) sur la qualité des ressources en eau, *revue Marocaine de génie civil*, n° 68, Avril-Mai, 17 - 31.

- [28] J.S. Hancock, I.R. Philips and M. Seignor (1995) Fate of contaminants deriving from municipal solid wastes in saturated landfills. Proceedings Sardinia, Fifth International Landfill Symposium 3, 611- 620.
- [29] A.N. EL-Fadel, J.O. Findinkakis and Leckie (1997) Modeling leachate generation and transport in solid waste. Environment Technology 18 669- 686.
- [30] N. Millot (1986) Les lixiviats de décharges contrôlées caractérisation analytique et étude des filières de traitements. thèse de doctorat, Lyon:INSA de Lyon, 180p.
- [31] A. MC Bean, F.A. Rovers and G.J. Farquhar (1995). Solid waste landfill Engineering and design. Edition Lavoisier
- [32] Ademe (1999-a) Composition des ordures ménagères en France (données et référence), 60 pages.
- [33] G.C. Pillay (1985) Etude des propriétés d'adsorption des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères. Application à l'épuration des lixiviats de décharge. Thèse de Doctorat, spécialité Gestion et Traitement des déchets, Institut national des sciences appliquées de Lyon.
- [34] W.J. MC Dougal and A.R. Fusco (1980) Containment and treatment of the Love Canal landfill leachate, Journal WPCF 52, pp. 2914-2914.
- [35] F.G. Pohland (1976) Landfill management with leachate recycle and treatment, Proceedings of a research symposium, NB, NJ, EPA/600/9 -76/004.
- [36] F.G. Pohland (1975) accelerated solid waste stabilisation and leachate treatment by recycle through sanitary landfills, Prog. Water Technology 7, pp753-765.
- [37] E.S.K. Chian and F.B. Dewalle (1977) Evaluation of leachate treatment: Biological and physical-chemical process, EPA/600/2 - 77/186b.
- [38] F.B. Dewalle and E.S.K. Chian (1977) Leachate treatment by biological and physical-chemical methods, Proceedings of the 3<sup>th</sup> annual research symposium, SL, EPA/600/9 - 77/026.
- [39] J.D. Keenan, R.L. Steiner and A.A. Fungarol (1984) Landfill leachate treatment, Journal WPCF 56, pp 27 - 33.
- [40] M. Chamalot, P. Courant, N. Millot and C. Granet (1984) Epuration biologique par lagunage aéré d'un effluent de décharge, TSM-L'eau 4, pp 163 - 173.
- [41] F. Kargi and M.Y. Pamukoglu (2003) Aerobic biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed-batch operation, Enzyme. Microb. Tech. 33, 588 - 595.

- [42] A. Galvez, L. Giusti, M. Zamorano and A.F. Ramos-Ridao (2009) Stability and efficiency of biofilms for landfill leachate treatment, *Bioresource. Technol.* 100, 4895 - 4898.
- [43] J.M. Lema, R. Mendez and R. Blazquez (1988) Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: a review, *Water. Air. Soil. Pollut.* 40, 223 - 250.
- [44] M.K. Mehmood, E. Adetutu, D.B. Nedwell and A.S. Ball (2009) In situ microbial treatment of landfill leachate using aerated lagoons, *Bioresource. Technol.* 100, 2741 - 2744.
- [45] B.U. Bae, E.S. Jung, W.R. Kim and H.S. Shin (1999) Treatment of landfill leachate using activated sludge process and electron-beam radiation, *Water Res.* 33, 2669 - 2673.
- [46] M. Kornaros and G. Lyberatos (2006) Biological treatment of wastewaters from a dye manufacturing company using a trickling filter, *J. Hazard. Mater.* 136, 95-102.
- [47] M.X. Loukidou and A.I. Zouboulis (2001) Comparison of two biological treatment process using attached-growth biomass for sanitary landfill leachate treatment, *Environ. Pollut.* 111, 273–281.
- [48] T.H. Hoilijoki, R.H. Kettunen and J.A. Rintala (2000) Nitrification of anaerobically pretreated municipal landfill leachate at low temperature, *Water Res.* 34, 1435-1446.
- [49] M. Sung, D. Chang and H.Y. Lee (1997) Performance improvement of an unstable anaerobic leachate treatment system in an industrial waste landfill, *Water. Sci. Technol.* 36, 333–340.
- [50] J. Rubio, M.L. Souza and R.W. Smith (2002) Overview of flotation as a wastewater treatment technique, *Miner. Eng.* 15, 139 – 155.
- [51] A. Zouboulis, W. Jun and A. Katsoyiannis (2003) Removal of humic acids by flotation, *Colloids Surf. A, Physicochem. Eng. Aspects.* 231, 181 – 193.
- [52] A.C. Silva, M. Dezotti and G.L. Sant'Anna JR (2004) Treatment and detoxication of a sanitary landfill leachate, *Chemosphere.* 55, 207–214.
- [53] A. Amokrane, C. Comel and J. Veron (1997) Landfill leachate pretreatment by coagulation- flocculation, *Water Res.* 31, 2775-2782.
- [54] H.J. Ehrig (1984) Treatment of sanitary landfill leachate: Biological treatment, *Waste. Manage. Res.* 2, 131-152.
- [55] A. Zouboulis, X. Chai and I. Katsoyiannis (2004) The application of bioflocculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachates, *J. Environ. Manage.* 70, 35 – 41.
- [56] I. Ozturk, M. Altinbas, I. Koyuncu, O. Arıkan and C. Gomec-Yangin (2003) Advanced physicochemical treatment experiences on young municipal landfill leachates, *Waste. Manage.* 23, 441 – 446.

- [57] F. Cecen and G. Gursov (2000) Characterization of landfill leachate and studies on heavy metal removal, *J. Environ. Monit.* 2, 436 – 442.
- [58] T.A. Kurniawan, W.H. Lo and G.Y.S. Chan (2006) Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate, *J. Hazard. Mater.* 28, 80 - 100.
- [59] Y.N. Lim, M. Ghazaly Shaaban and C.Y. Yin (2009) Treatment of landfill leachate using palm shell activated carbon column: Axial dispersion modeling and treatment profile, *J. Chem. Eng.* 146, 86 - 89.
- [60] N. Agha Mohammadi, H. Bin Abdul Aziz, M.A. Isa and A.A. Zinatizadeh (2007) Powdered activated carbon augmented activated sludge process for treatment of semi-aerobic landfill leachate using response surface methodology, *Bioresour. Technol.* 98, 3570 - 3578.
- [61] W. Li, T. Hua, Q. Zhou, S. Zhang and F. Li (2010) Treatment of stabilized landfill leachate by the combined process of coagulation/flocculation and powder activated carbon adsorption. *Desalination.* 264, 56 - 62.
- [62] L. Bu, K. Wang, Q.L. Zhao, L.L. Wei, J. Zhang and J.C. Yang (2010) 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, 1096-1105.
- [63] J. Rodriguez, L. Castrillon, E. Marandon, H. Sastre and E. Fernandez (2004) Removal of non biodegradable organic matter from landfill leachate by adsorption. *Water Res.* 38, 3297–3303.
- [64] S. Renou, J.G. Givaudan, S. Poulain, F. Dirassouvan and P. Moulin (2008) Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *J. Hazard. Mater.* 150, 468 - 493.
- [65] K. Linde and A.S. Jonsson (1995) Nanofiltration of salt solution and landfill leachate, *Desalination*, 103, 223 – 232.
- [66] L.B. Chaudhari and Z.V.P. Murthy (2010) Treatment of landfill leachate by nanofiltration, *J. Environ. Manage.* 91, 1209 - 1217.
- [67] R. Pronost and G. Matejka (2000) Les lixiviats de décharges d'ordures ménagères. Production, caractérisation, traitement, *Environnement & Technique.* 196, 25 - 29.
- [68] D. Trebouet, J.P. Schlumpf, P. Jaouen and F. Quemeneur (2001) Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical–nanofiltration process, *Water Res.* 35, 2935 – 2942.
- [69] K. Linde, A.S. Jönsson and R. Wimmerstedt (1995) Treatment of three types of landfill leachate with reverse osmosis, *Desalination.* 101, 21 - 30.

- [70] K. Ushikoshi, T. Kobayashi, K. Uematsu, A. Toji, D. Kojima and K. Matsumoto (2002) Leachate treatment by the reverse osmosis system, *Desalination*. 150, 121-129.
- [71] K.H. Choo and C.H. Lee (1996) Membrane fouling mechanism in the membrane-coupled anaerobic bioreactor, *Water Res.* 30, 771 – 1780.
- [72] T.A. Peters (1999) Past and future of membrane filtration for the purification of landfill leachate. *Proceedings of the 7th International Landfill Symposium Sardinia, Italy*, 335–344.
- [73] B. Pidhatika, M. Rodenstein, Y. Chen, E. Rakhmatullina, A. Mühlebach, C. Acikgöz, M. Textor and R. Konradi (2012) *Biointerphases* 7 (1 - 4), 1-15.
- [74] J. Robertson (2002) *Mat Sci Eng R* 37 (4-6), 129-281.
- [75] G. Dearnaley and J. H. Arps (2005) *Surf Coat Tech* 200 (7), 2518 - 2524.
- [76] G. Chen, Z. Wang, H. Wang, X. Zhao, J. Hu, S. Wang and S. Zhang (2012) *Surface and Coatings Technology* 206 (15), 3386-3392.
- [77] C. Liu, Q. Zhao, Y. Liu, S. Wang and E. W. Abel (2008) *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 61(2), 182 - 187.
- [78] X.-Y. Gao, S.-Y. Wang, J. Li, Y.-X. Zheng, R.-J. Zhang, P. Zhou, Y.-M. Yang and L.-Y. Chen (2004) *Thin Solid Films* 455–456 (0), 438 - 442.
- [79] G. B. Hoflund, Z. F. Hazos and G. N. Salaita (2000) *Phys Rev B* 62 (16), 11126 - 11133.
- [80] J. Liu and R. H. Hurt (2010) *Environmental Science & Technology* 44 (6), 2169 - 2175.
- [81] Z.-m. Xiu, Q.-b. Zhang, H. L. Puppala, V. L. Colvin and P. J. J. Alvarez (2012) *Nano Lett* 12 (8), 4271 - 4275.
- [82] M. Berney, F. Hammes, F. Bosshard, H. U. Weilenmann and T. Egli (2007) *Appl. Environ. Microbiol.* 73 (10) 3283 - 3290.
- [83] H. H. Lara, N. V. Ayala-Nunez, L. D. I. Turrent and C. R. Padilla (2010) *World J Microb Biot* 26(4), 615 - 621.
- [84] Q. L. Feng, J. Wu, G. Q. Chen, F. Z. Cui, T. N. Kim and J. O. Kim (2000) *Journal of biomedical materials research* 52 (4), 662 - 668.
- [85] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman and A.B. Ross (1988) *J Phys Chem Ref Data*, (17) 513 - 886
- [86] R. Atkinson (1987) *Environ Sci Tehnol*, (27): 305.
- [87] M. Cotman and G.A. Zgajnar (2010) Comparison of different physicochemical methods for the removal of toxicants from landfill leachate. *J Hazard Mater* 178: 298 – 305.
- [88] S. Ledakowicz and K. Kaczorek (2004) The effect of advanced oxidation processes on leachate biodegradation in recycling lysimeters. *Waste Manag Res* 22: 149 – 157.

- [89] M.R. Sabour, M.G. Lak and O. Rabbani (2011) Evaluation of the main parameters affecting the fenton oxidation process in municipal landfill leachate treatment. *Waste Management & Research* 29: 397 – 405.
- [90] F.G. Zha, D.X. Yao, Y.B. Hu, et al. (2016) Integration of US/Fe<sup>2+</sup> and photo-Fenton in sequencing for degradation of landfill leachate. *Water Sci Technol* 73: 260–266.
- [91] O. Legrini, E. Oliveros and A.M. Braun (1993) Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev*, 93, 671 - 698.
- [92] R.Venkatadri and R.W. Peters (1993) Chemical oxidation technologies: Ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis. *Hazard.Waste Hazard.Mater*, 10, 107 - 131.
- [93] J. Hoigné and H. Bader (1978) Ozone initiated oxidations of solutes in wastewater: a reaction kinetic approach. *Prog. Wat. Tech.*, 10, 657 - 671.
- [94] J. Hoigné and H. Bader (1979) Ozonation of water: selectivity and rate of oxidation of solutes. *Ozone Sci. Engng*, 1, 73 - 85.
- [95] J. Hoigné and H. Bader (1983) Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I. Non-dissociating organic compounds. *Wat. Res*, 17, 173-183.
- [96] V. Flotron (2004) La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduares. Thèse doctorat, Institut national agronomique Paris-Grignon.
- [97] A.Y. Sychev, V.G. Isaak (1995) Iron compounds and the mechanisms of the homogenous catalysis of the activation of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and of oxidation of organic substrates. *Russ. Chem. Rev.* 64: 1105.
- [98] C. Walling and R.A. Johnson (1975) Fenton's reagent. V. Hydroxylation and side chain cleavage of aromatics. *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 363 - 367.
- [99] H. Gallard, J. DeLaat, B. Legube (1998) Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Mécanismes réactionnels et modélisation. *New J. Chem.* 22: 263 - 268.
- [100] M. Barbeni, C. Minero and E. Pelizzetti (1987) Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent. *Chemosphere*, 16 (10-12), pp. 2225 - 2237.
- [101] D.L. Sedlak, A.W. Andren (1991a) Aqueous-phase oxidation of polychlorinated biphenyls by hydroxyl radicals. *Environ. Sci. Technol.*, 25, pp. 1419 - 1427.

- [102] D.L. Sedlak, A.W. Andren (1991b) Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent. *Environ. Sci. Technol.*, 25, pp. 777 - 782.
- [103] J.J. Pignatello (1992) Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup>-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 26, pp. 944 - 951.
- [104] A.P. Murphy, W.J. Boegli, M.K. Price and C.D. Moody (1989) Fenton-like reaction to neutralize formaldehyde waste solutions. *Environ. Sci. Technol.*, 23, pp. 166 - 169.
- [105] R.J. Watts, M.D. Udell, P.A. Rauch, et S.W. Leung (1990) Treatment of pentachlorophenol contaminated soils using Fenton's reagent. *Hazard.Waste Hazard.Matter*, 7, pp. 335 - 345.
- [106] R.J. Watts (1992) Hydrogen peroxide for physicochemically degrading petroleum-contaminated soils. *Remediation*, 2, pp. 413.
- [107] F. Foil, J.J. Aaron, N. Oturan, A. Chaouch and M.A.Oturan (2003) Dégradation photochimique d'herbicides chlorophénoxyalcanoïques en milieux aqueux. *Rev.Sci. Eau*, 16, pp. 123 - 142.
- [108] W. Feng, D. Nansheng (2000) Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview. *Chemosphere*, 41, pp. 1137-1147.
- [109] E. Brillas, E. Mur and J. Casado (1996) Iron (II) catalysis of the mineralization of aniline using a carbon-PTFE O<sub>2</sub>-fed cathode. *J. Electrochem. Soc.*, 143, pp. 49 - 53.
- [110] M.A. Oturan, J. Peiroten, P. Chartin and A.J. Acher (2000) Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. *Environ. Sci. Technol.*, 34, pp. 3474 - 3479.
- [111] M.A. Oturan, J.J. Aaron, N. Oturan and J. Pinson (1999) Degradation of chlorophenoxyacid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical method. *Pestic. Sci.*, 55, pp. 558 - 562.
- [112] A. Ventura, G. Jacquet, A. Bermond and V. Camel (2002) Electrochemical generation of the Fenton's reagent: application to atrazine degradation. *Wat. Res.*, 36, pp. 3517 - 3522.
- [113] J.J. Pignatello (1992) Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 26, 944 - 951.
- [114] W. Gernjak, T. Krutzler, A. Glaser, S. Malato, J. Cáceres, R. Bauer, A.R. Fernández-Alba(2003) Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. *Chemosphere* 50, 71 - 78.

- [115] W. Gernjak, M. Fuerhacker, P. Fernández-Ibañez, J. Blanco and S. Malato (2006) Solar photo-Fenton treatment - Process parameters and process control. *Appl. Catal. B* 64: 121 - 130.
- [116] T. Krutzler, H. Fallmann, P. Maletzky, R. Bauer, S. Malato, J. Blanco (1999) Solar driven degradation of 4-chlorophenol. *Catal. Today* 54: 321 - 327.
- [117] V. Sarría Muñoz (2003) Coupled Advanced Oxidation and Biological Processes for Wastewater Treatment. Thèse de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- [118] J. Bacardit, J. Stötzner, E. Chamarro, S. Esplugas (2007 a) Effect of Salinity on the Photo-Fenton Process. *Ind. Eng. Chem. Proc.* 46: 7615 - 7619.
- [119] J. Bacardit, I. Oller, I.M. Maldonado, E. Chamarro, S. Malato and S. Esplugas (2007 b) Simple Models for the Control of Photo-Fenton by Monitoring H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *J. Adv. Oxid. Technol.* 10: 219 - 228.
- [120] P.F. Khamaruddin, M.A. Bustam and A.A. Omar (2011) Using Fenton's Reagents for the Degradation of Diisopropanolamine: Effect of Temperature and pH. *International Conference on Environment and Industrial Innovation IPCBEE* 12: 12 - 17.
- [121] M. Haddou (2010) Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène: procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse. Thèse de l'Université Toulouse III - Paul Sabatier.
- [122] I.M. Kolthoff and A.I. Medalia (1949) The reaction between ferrous iron and peroxides. I. Reaction with hydrogen peroxide in the absence of oxygen. *J. Am. Chem. Soc.* 71 (11): 3777 - 3783.
- [123] V. Flotron (2004) La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires. Thèse de l'Institut National Agronomique Paris-Grignon.
- [124] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi and D.W. Bahnemann (1995) Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, 95, 69 - 96.
- [125] J. M. Herrmann (1999) Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today*, 53, 115 - 129.

# Chapitre II

## Matériel et méthodes

## INTRODUCTION

Dans ce chapitre, le matériel et les méthodes utilisées sont présentés. Le matériel concerne les réactifs chimiques employés lors de l'application des méthodes analytiques. Les dispositifs expérimentaux et la méthodologie adoptée pour chaque méthode de traitement a été également décrite.

Les lixiviats sont collectés dans des flacons en polyéthylène et sont ensuite stockés au réfrigérateur à 4°C de manière à limiter toute activité biologique. Les analyses des paramètres globaux sont réalisées sur les échantillons de lixiviats fraîchement prélevés.

La caractérisation du lixiviat nous a permis de connaître les valeurs du pH, de la demande chimique en oxygène (DCO), de la demande biologique en oxygène (DBO<sub>5</sub>), ainsi que la concentration de certains ions (nitrates, nitrites, chlorures, ions ferreux, les métaux lourds...). Pour cela un certain nombre de méthode d'analyse ont été employées dont nous allons présenter le principe.

### II.1.Méthodologie analytique

Les principales techniques analytiques mises en œuvre au cours de cette étude sont :

1. La spectroscopie UV/Vis pour le dosage des anions (nitrates, nitrites, phosphates, sulfates, ions ferreux ...) et le peroxyde d'hydrogène,
2. La Spectrométrie d'Emission Atomique ICP-AES pour le dosage des métaux lourds.
3. La méthode volumétrique pour la détermination de la demande chimique en oxygène (DCO) et des chlorures,
4. La méthode respirométrique pour le suivi de la demande biologique en oxygène (DBO).
5. La méthode électrochimique pour la détermination du pH et la conductivité.
6. La méthode de Kjeldahl pour le dosage de l'azote total.
7. L'appareil jar-test qui permet de déterminer la concentration optimale du coagulant pour le processus de coagulation floculation.

### II.1.1. Mesure de pH

Il est important de connaître le pH des effluents car les autres paramètres physico-chimiques y sont très souvent liés. Le pH doit être impérativement mesuré à l'aide d'un pH-mètre (Universal model Multiline P4) [1].

### II.1.2. Mesure de température

La température doit être mesurée in situ. Les appareils de mesure de la conductivité ou de pH possèdent généralement un thermomètre intégré [2].

### II.1.3. Mesure de Turbidité

La mesure de la turbidité permet de préciser les informations visuelles sur lixiviat. La turbidité traduit la présence de particules en suspension dans lixiviat (débris organique, argile, Organismes microscopique). Cependant une turbidité forte peut permettre à des micro-organismes de se fixer sur des particules en suspension.

La turbidité est en fonction des particules en suspension. Elle se mesure sur le terrain à l'aide d'un turbidimètre [3].

### II.1.4. Mesure de conductivité

La conductivité d'une solution est la mesure de capacité des ions à transporter le courant électrique. Elle est mesurée à l'aide d'un conductimètre et exprimée par  $\mu\text{S/cm}$  [4].

### II.1.5. Spectrophotométrie UV/Visible

Le spectrophotomètre employé dans notre étude est un appareil 'Optizen 2021' équipé d'une lampe au deutérium pour la zone comprise entre 190 et 350 nm, et une lampe halogène pour la zone spectrale comprise entre 350 et 1100 nm, ainsi qu'un détecteur à photodiodes (un pour le faisceau d'échantillon et un pour le faisceau de référence) et d'une cuve en quartz d'épaisseur égale à 1 cm.

La méthode d'analyse quantitative est basée sur la loi de Beer-Lambert [5]:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{II.1})$$

Où,

A: absorbance,

$\varepsilon$ : coefficient d'extinction molaire ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l Cm}^{-1}$ ),

C: concentration de l'échantillon ( $\text{mol/l}$ ),

l: épaisseur de la cuve (Cm),

### II.1.6. La Spectrométrie d'Emission Atomique

#### *Principe*

ICP-AES – La Spectrométrie d'Emission Atomique (Vista pro-Varian) repose sur l'émission de raies lumineuses spécifiques par les atomes et ions excités à haute température (6000 - 10000 K) dans un plasma d'argon. Ces raies sont séparées grâce à une combinaison réseau – prisme puis détectées simultanément par un détecteur CCD (dispositif à couplage de charges) [6].

### II.1.7. Mesure de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) [7]

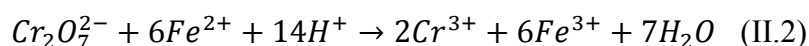
La DCO est la quantité d'oxygène consommé par les matières organiques existantes dans les eaux naturelles ou résiduaires, dans des conditions opératoires définies. Ce test est particulièrement utile pour la caractérisation de toutes les eaux brutes ou traitées par voie biologique ou physico-chimique. Ce dosage n'est significatif et les résultats ne peuvent être comparés que si le mode opératoire suivi est toujours strictement le même.

Les matières oxydables dans l'eau sont oxydées quantitativement par une quantité connue (en excès) de bichromate de potassium en milieu acide fort  $H_2SO_4$  et au reflux pendant 2 heures.

L'excès de bichromate qui en fin de réaction n'a pas réagi est titré par une solution de  $Fe^{2+}$  (solution de sel de Mohr,  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ ). On obtient la DCO en faisant la différence entre la quantité initiale de bichromate et l'excès non consommé par l'oxydation chimique. On opère en présence d'un catalyseur ( $Ag_2SO_4$ ) pour faciliter l'oxydation de certains composés aliphatiques et en présence d'un complexant d'ions  $Cl^-$  (l'ion  $Hg^{2+}$ ) empêchant l'oxydation des ions chlorures en  $Cl_2$  gazeux par le bichromate.

La concentration de la solution de  $Fe^{2+}$  n'étant pas stable (oxydation à l'air), il est indispensable de déterminer le titre de la solution avant chaque dosage. La mesure de DCO doit être faite simultanément sur les échantillons et sur l'eau pure qui est utilisée pour faire les différentes dilutions. Cette mesure constitue ce que l'on appelle un 'blanc'.

Le dosage (oxydoréduction) est suivi selon la réaction (II.2) :



**Prise d'essai :**

Nous introduisons 10 ml de l'échantillon à analyser dilué dans un ballon de 500ml puis 5ml de dichromate de potassium qui contient du sulfate de mercure. Après nous ajoutons lentement et avec précaution 15 ml d'acide sulfurique mélangé avec du sulfate d'argent.

Le ballon est agité soigneusement d'un mouvement circulaire puis il est refroidi sous l'eau courante pour éviter toute perte de substances organiques volatiles. Nous relions le réfrigérant au ballon et nous portons à ébullition sous reflux pendant deux heures. Après cette durée d'ébullition, on laisse le ballon refroidir puis nous lavons la paroi interne du réfrigérant à l'eau distillée en recueillant les eaux de lavage dans le ballon. Nous complétons le volume à 75 ml avec l'eau distillée et nous laissons refroidir à température ambiante. Enfin, quelques gouttes de ferroïne sont ajoutées.

L'excès de dichromate est titré avec une solution de sel de Mohr, la coloration passe du vert au rouge violacé.

**Essai à blanc**

On effectue un essai à blanc pour une série journalière de dosage, en suivant le même mode opératoire que pour l'essai, mais en remplaçant la prise d'essai par 10 ml d'eau distillée.

La valeur de la DCO est calculée à partir de la relation (II.3) :

$$DCO(mgd'O_2L^{-1}) = 8000.C.(V_1 - V_2)/V_0 \quad (II.3)$$

Où,

C : titre de la solution de sel de Mohr (éqg L<sup>-1</sup>),

V<sub>0</sub>: volume de la prise d'essai (ml),

V<sub>1</sub> : volume de sel de Mohr versé pour l'essai à blanc (ml),

V<sub>2</sub> : volume de la solution de sel de Mohr versé pour l'échantillon (ml),

La mesure de la DCO permet d'évaluer la minéralisation des matières organiques due au traitement. Cette méthode permet d'estimer le taux de dégradation de l'échantillon.

La formule utilisée pour ce calcul est la suivante :

$$Taux\ de\ dégradation(\%) = 100.(DCO_0 - DCO_t)/DCO_0 \quad (II.4)$$

Où,

DCO<sub>0</sub>: la demande chimique en oxygène initiale ;

DCO<sub>t</sub>: la demande chimique en oxygène à un temps de traitement donné.

### II.1.8. Mesure de la demande biologique en oxygène (DBO<sub>5</sub>) [8]

La DBO<sub>5</sub> exprime la quantité d'oxygène nécessaire à la destruction ou à la dégradation des matières organiques d'une eau par les micro-organismes du milieu. Pour une eau naturelle superficielle (rivière, étang,...), ce paramètre traduit la consommation d'oxygène relative au phénomène d'auto-épuration.

Le rapport DBO<sub>5</sub>/DCO permet d'évaluer l'aptitude du rejet à se dégrader biologiquement plus ou moins facilement. Pour un rapport DBO<sub>5</sub>/DCO supérieur à 0,33 [9, 10], le rejet peut-être facilement biodégradable

Le volume de l'échantillon à analyser est en relation direct avec la DCO à travers la relation DBO<sub>5</sub>= 80% DCO (tableau III.1). Ce volume est introduit dans un flacon du DBO mètre (WTW *Oxitop* bottles). On place du KOH dans le piège à CO<sub>2</sub>, tout en réglant le zéro du niveau de mercure. Les flacons sont ensuite fermés à l'abri de la lumière. Après cinq jours nous effectuons la lecture sur l'échelle indiquée sur l'appareil.

**Tableau II.1. Volume de la prise d'essai.**

Volume de l'échantillon (ml)	Intervalle de mesure	Taux de conversion
423	0-40	1
365	40-80	2
250	80-200	5
164	200-400	10
97	400-800	20
43,5	800-2000	50
22,7	2000-4000	100

### II.1.9. Dosage des chlorures [11]

La méthode de Mohr est basée sur le titrage des chlorures en milieu neutre par une solution de nitrate d'argent (0,1 N) en présence d'un indicateur qui est le chromate de potassium.

Avant de commencer le dosage, il faut s'assurer du pH de l'échantillon, de telle sorte que l'acidité soit neutralisée par le carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) et la basicité par l'acide nitrique.

A 100 ml de l'échantillon, on ajoute 2 à 3 gouttes de la solution de chromate de potassium (5%), ensuite on dose par une solution d'AgNO<sub>3</sub> (0,1 N). Le virage de la

couleur du jaune au rouge brique indique le point d'équivalence. La concentration en ions chlorures est donnée par la formule suivante :

$$[Cl^-] = 35,5 \cdot V_{AgNO_3} \cdot N_{AgNO_3} (mg \cdot L^{-1}) \quad (II.5)$$

Où

$V_{AgNO_3}$  : Volume d'AgNO<sub>3</sub> versé (ml).

### II.1.10. Dosage des nitrates

#### *Principe*

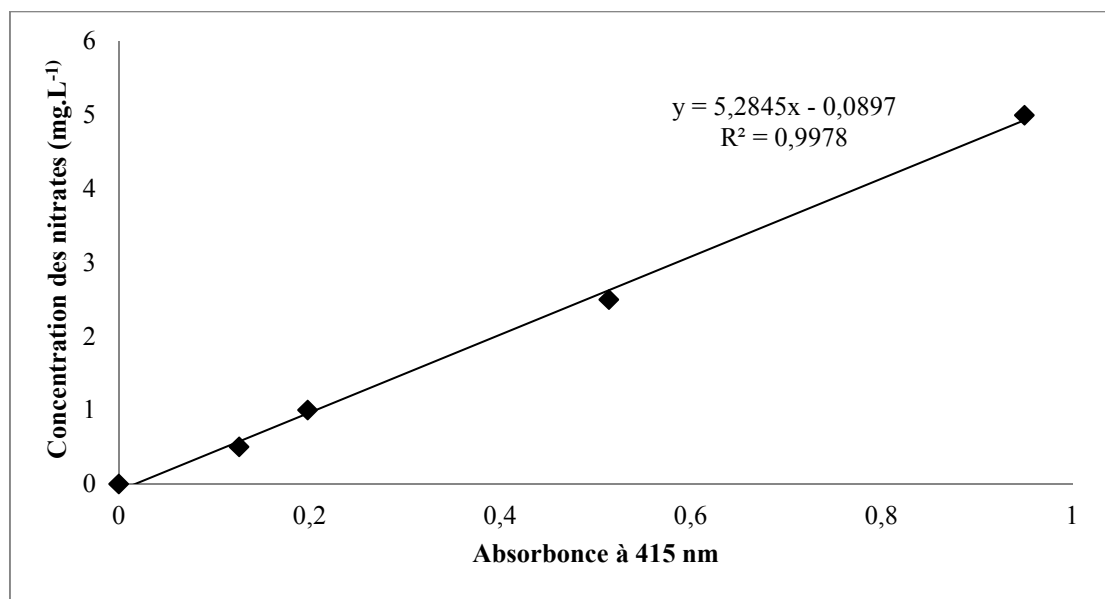
En présence de salicylate de sodium, les nitrates donnent du para salicylate de sodium coloré en jaune et susceptible d'un dosage colorimétrique à la longueur d'onde  $\lambda = 415\text{nm}$  [12].

#### *Courbe d'étalonnage*

Dans une série de fioles jaugées de 50 ml, on introduit successivement un volume de la solution fille, de l'eau distillée et du salicylate de sodium à 5% comme suit :

N° de la fiole	T	I	II	III	IV
<b>Solution fille étalon d'azote à 0,005g/l (ml)</b>	0	1	2	5	10
<b>Eau distillée (ml)</b>	10	9	8	5	0
<b>Salicylate de sodium à 5% (ml)</b>	1	1	1	1	1

Ces échantillons sont évaporés à sec dans un bain de sable à 75 - 80 C°. Après refroidissement, le résidu est traité par 2 ml d'acide sulfurique concentré. Après 10 mn de repos, 15 ml d'eau distillée et 15 ml de la solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate double de sodium et de potassium, qui développe la couleur jaune, sont ajoutés à la solution précédente. La lecture est faite à la longueur d'onde  $\lambda = 415 \text{ nm}$ . Les résultats trouvés sont illustrés dans la figure II.1.



**Figure II.1.** Courbe d'étalonnage des nitrates

### *Dosage de l'effluent*

On prend 10 ml d'échantillon à analyser, on ajoute 1 ml de salicylate de sodium puis on chauffe à 75-80°C dans un bain de sable. Après refroidissement, 2 ml d'acide sulfurique concentré sont additionnés. Ensuite, nous suivons les mêmes étapes que pour l'établissement de la courbe d'étalonnage.

### **II.1.11. Dosage des nitrites**

#### *Principe*

L'acide sulfanilique en milieu chlorhydrique, en présence d'ion ammonium et de phénol, forme avec les ions  $NO_2^-$  un complexe coloré jaune dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en nitrites [12].

#### *Courbe d'étalonnage*

Dans une série des fioles jaugées de 50 ml, on introduit successivement un volume de la solution fille, de l'eau distillée et le réactif de Zambelli comme suit :

N° de la fiole	T	I	II	III	IV
<b>Solution fille étalon à 0.0023g/l de <math>NO_2^-</math> (ml)</b>	0	1	5	10	15
<b>Eau distillée (ml)</b>	50	49	45	40	35
<b>Réactif de Zambelli (ml)</b>	2	2	2	2	2

On attend 10 mn puis on ajoute 2 ml d'ammoniaque pur.

La courbe d'étalonnage des nitrites obtenue est représentée par la figure II.2.

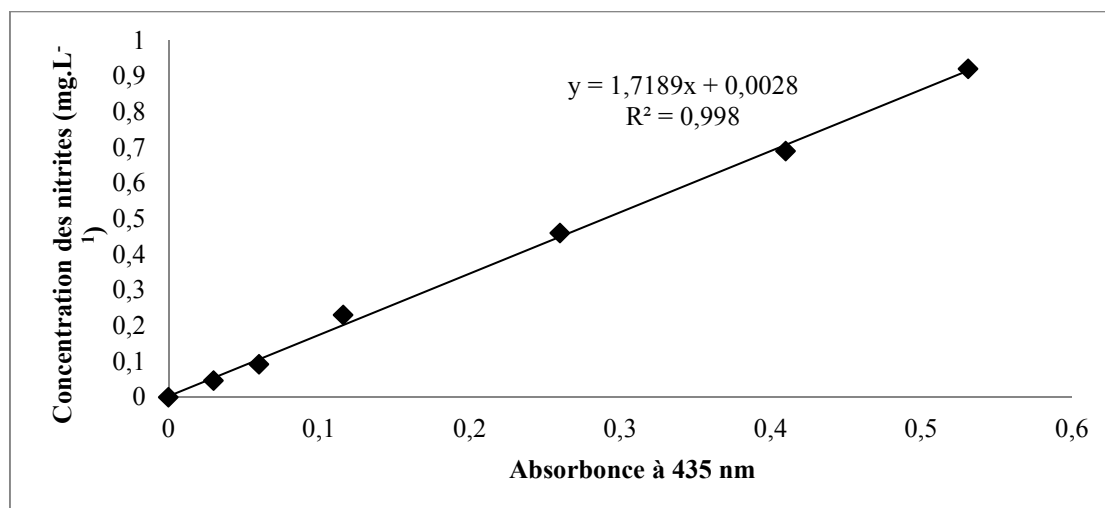


Figure II.2. Courbe d'étalonnage des nitrites

### II.1.12. Dosage des sulfates

#### *Principe*

Les sulfates sont dosés par la méthode néphélométrie par principe de précipitation des ions sulfates, en présence de chlorure de baryum en milieu chlorhydrique, stabilisation de précipité à l'aide d'un agent stabilisant [13].

#### *Réactifs*

1. Solution de chlorure de baryum : dissoudre 10g de chlorure de baryum ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) dans une fiole de 100 ml, ajouté 5ml de solution de polyvinylpyrrolidone ou 20 ml de la solution de Tween 20 puis complété avec l'eau distillée.
2. Solution mère étalon d'ions de sulfates  $[\text{SO}_4^{2-}] = 150\text{mg/l}$  : dissoudre 0,2219 g de sulfate de sodium anhydride  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dans l'eau distillée dans une fiole de 1litre.
3. Acide chlorhydrique 10% (v/v).

#### *Courbe d'étalonnage*

Dans une série de bécher de 100 ml, on introduit successivement :

Numéro de bécher	Témoin	1	2	3	4	5	6
eau distillée (ml)	50	49	47	45	43	41	40
solution $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (ml)	0	1	3	5	7	9	10
Solution HCl (ml)	1	1	1	1	1	1	1
solution $\text{BaCl}_2$ (ml)	5	5	5	5	5	5	5

On agite magnétiquement 1 ou 2 fois puis on laisse reposer pendant 15 minutes et on note la lecture des absorbances à la longueur d'onde  $\lambda = 650 \text{ nm}$ .

### Mesure

50 ml de l'échantillon sur lequel on ajoute 1 ml de l'acide chlorhydrique à 10% et 5 ml de l'agent stabilisant pour suivre de la même manière que pour la courbe d'étalonnage. La courbe d'étalonnage obtenue pour le dosage de sulfates est représentée dans la figure suivante.

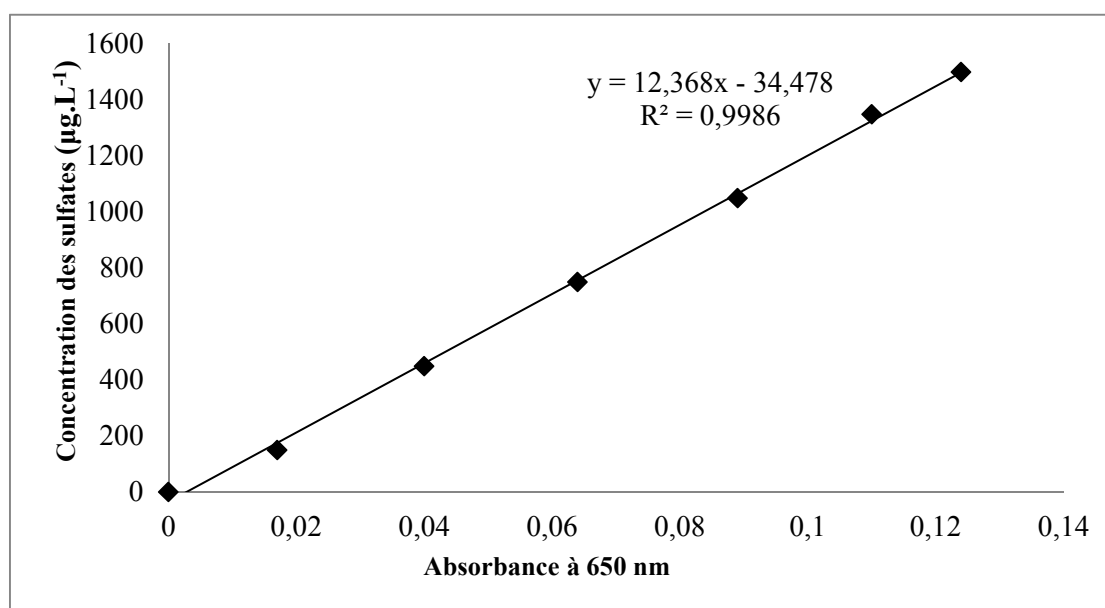


Figure II.3. Courbe d'étalonnage des ions sulfates

### II.1.13. Dosage de fer

#### Principe

En présence de la phénanthroline-1,10, le  $\text{Fe}^{2+}$  donne un complexe rouge orangé, en milieu tamponné et susceptible d'un dosage colorimétrique à une longueur d'onde  $\lambda = 510 \text{ nm}$  [14].

#### Courbe d'étalonnage

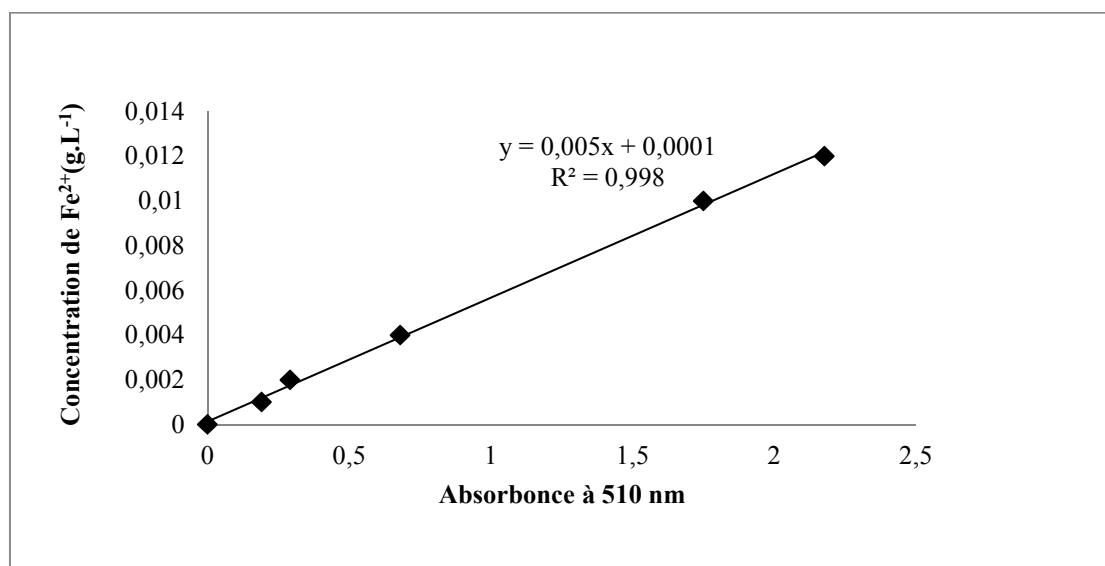
On prépare une série de solutions étalons en diluant des volumes appropriés de la solution étalon de fer à 50 ml, en vue d'obtenir une série de concentrations en fer correspondant à la teneur présumée en fer de l'échantillon. A chaque étalon ainsi préparé, on ajoute 2 ml de la solution d'acétate d'ammonium, l'acide acétique

cristallisable et 1 ml de la solution de chlorhydrate d'hydroxylamine puis on mélange soigneusement. Le pH de la solution doit être compris entre 3,5 et 5,5.

On ajoute 2 ml de la solution de phénanthroline-1,10 à chacune des solutions étalons puis les conserver 15 mn à l'obscurité.

A l'aide du spectromètre, on mesure l'absorbance à 510 nm.

Les résultats trouvés sont illustrés dans la figure II.4.



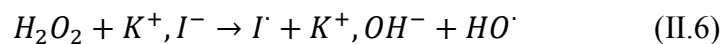
**Figure II.4.** Courbe d'étalonnage de Fe<sup>2+</sup>

#### II.1.14. Dosage du peroxyde d'hydrogène [15]

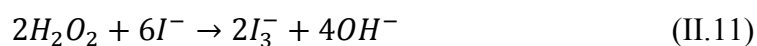
##### *Principe*

Le dosage du peroxyde d'hydrogène est réalisé par mesure spectrophotométrie du diode (I<sub>2</sub>) libéré en milieu acide (condition Fenton).

Le mécanisme suivant libère la diode [I<sub>2</sub>] qui est transformés en ions I<sub>3</sub><sup>-</sup>, ces derniers sont dosés par spectrophotométrie à 350 nm.



##### **Réaction bilan :**



**Conditions opératoires**

Le dosage doit être réalisé immédiatement après le prélèvement si l'on veut éviter la perte de  $H_2O_2$  par décomposition. La réaction se fait directement dans une cellule spectrophotométrie de mesure en quartz Supracil de 1 cm de trajet optique, dans laquelle on introduit 1000  $\mu\text{L}$  de KI à  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  plus  $V \mu\text{L}$  de l'échantillon et 20  $\mu\text{L}$  de  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$  à  $5,10^{-3} \text{ M}$ .

Le volume  $V$  de l'échantillon introduit peut varier de 20 à 200  $\mu\text{L}$ , en fonction de la quantité de  $H_2O_2$  à doser et surtout de la valeur de l'absorbance mesurée, qui doit rester dans le domaine de la validité de Beer-Lambert.

Le contenu de la cellule de référence est établi suivant le même protocole avec l'eau distillée à la place de l'échantillon et la lecture de l'absorbance est effectuée après 5 minutes afin que la réaction bilan (II.6) soit totale.

La concentration en  $H_2O_2$  est calculée à partir de la loi de Beer-Lambert :

$$[H_2O_2] = A/ld\varepsilon \quad (\text{II.12})$$

Où,

$[H_2O_2]$  : concentration de  $H_2O_2$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ),

$A$  : absorbance mesurée à 350 (nm),

$\varepsilon$  : coefficient d'extinction molaire =  $26400 \text{ (mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L)}$ ,

$l$  : trajet optique,

$d$  : facteur de dilution.

**II.1.15. Dosage de l'azote (azote kjeldahl NTK)****Principe**

La méthode de dosage de l'azote kjeldahl permet d'analyser globalement la somme de l'azote organique et de l'azote ammoniacal présent dans l'échantillon [16].

**Mode opératoire**➤ **Minéralisation**

Introduire 100 ml d'échantillon dans un matras kjeldahl, ajouter quelques billes de verre pour réguler l'ébullition. Ajouter 1g de catalyseur de minéralisation et 10 ml d'acide concentré.

Placer dans le bloc de minéralisation (BUCHI Labor Technik AG CH-9230).

Recouvrir par le système d'extraction des fumées et brancher le système d'extraction.

Porter lentement à ébullition et évaporer jusqu'à apparition de fumées blanches. Forcer ensuite le dosage pendant environ 2 heures. Le liquide résiduel doit être limpide, dans le cas contraire, recommencé en diminuant le volume d'échantillon. Laisser refroidir quelques minutes.

➤ **Distillation**

Placer le matras kjeldahl sur le système d'entraînement à la vapeur. Ajouter 50 ml d'hydroxyde de sodium à 400 g L<sup>-1</sup>.

Pour recueillir le distillat, on placera à la sortie de l'appareillage un erlenmeyer de 250 ml contenant 10ml d'acide borique à 10 g L<sup>-1</sup>.

Admettre pendant environ 20 minutes.

➤ **Dosage**

Dans l'erlenmeyer qui a recueilli le distillat, ajouter 2 à 3 gouttes de l'indicateur mixte. Titrer avec la solution titrée d'acide sulfurique à 0,05 mol L<sup>-1</sup>.

$$[NTK] = (2(V_1 - V_0)C \cdot 1000 \cdot 14) / V \quad (\text{II.13})$$

V<sub>1</sub> : volume de l'acide sulfurique utilisé pour le dosage d'échantillon

V<sub>0</sub> : volume de l'acide sulfurique utilisé pour le dosage l'essai à blanc.

V : volume de la prise d'essai.

C : concentration de l'acide sulfurique utilisé pour le dosage.

### II.1.16. L'appareil de Jar-Test

Le jar-test est un appareil qui permet de déterminer la concentration optimale du coagulant pour le processus de coagulation floculation. Toutes les doses sont exprimées en poids de produits commerciaux (solution ou poudre). Le mode de travail de cet appareil se fait selon le Protocole général bien connu du « Jar-test ».

Le matériel d'essai est constitué par un flocculateur à 6 agitateurs (STUART FLOCCULATOR SW6) munis d'une vitesse de rotation individuelle variant entre 0 et 200 tr/min. Cet appareil permet d'agiter simultanément le liquide contenu dans une série de béchers remplis chacun de 500 ml d'eau. Les solutions enrichies en composés organiques et en coagulant sont soumises pendant 3 min à une agitation rapide de 180 tr/min. La vitesse est par la suite réduite à 40 tr/min pour une durée d'une 17 minute.

Après 30 minutes de décantation, le surnageant est récupéré pour être filtré le filtrat est ensuite analysé par la DCO.

Le pourcentage d'abattement de DCO des composés organiques, lors des essais en solutions de lixiviats, est évalué par le rendement [17].

$$\%R = \left( \frac{DCO_0 - DCO_T}{DCO_0} \right) \cdot 100 \quad (\text{II.14})$$

**Les Références bibliographiques**

- [1] P. Mouchet, Traitement des eaux avant utilisation matières particulaires. Techniques d'ingénieur G1 170.
- [2] L. Bouazza (2011) Effet de la coagulation floculation sur la qualité des eaux épurées de la step de ain el houtz , mémoire magister.
- [3] T. Olivier (1995) Métrologie des eaux residuaire.TEC et DOC, paris 7 - 57.
- [4] Détermination de la conductivité dans les effluents; Méthode électrométrique (2002) Centre d'expertise en analyse environnementale du Quebec.
- [5] G.W. Ewing (1975) Instrumental Methods of chemical Analysis, NY:MacGraw-Hill.
- [6] E. Prygiel (2013) Impact des remises en suspension du sédiment liées au trafic fluvial en rivières canalisées sur l'état des masses d'eau. Application au bassin Artois-Picardie. Thèse doctorat L'université Lille 1-Sciences et Technologies.
- [7] Afnor (1998) Le livre de l'eau, NFT 90 - 102.
- [8] Afnor (1998) Le livre de l'eau, NFT 90 - 101.
- [9] H. Chun and W. Yizhong (1999) Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater. Chemosphere. 32 N° 12, pp 2017 - 2115.
- [10] A.R. Torres, V. Sarria, W. Torres, P. Peringer and C.Pulgarin (2003) Electrochemical treatment of industrial wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone: toward an electrochemical-biological coupling'. Water Research 37, pp. 3118 - 3124.
- [11] Afnor (1998) Le livre de l'eau, NFT 90 - 103.
- [12] J. Rodier(1984) Analyse de l'eau, Septième édition, Dunod, Paris.
- [13] Afnor(1999) la qualité de l'eau, Tome III, NFT 90 - 040.
- [14] Dosage de fer (1982).Norme AFNO-T 90 0 - 17.
- [15] C.H. Gimeno (2003) Destruction de polluants organiques réfractaires par des méthodes associant la sonochimie avec la photochimie et l'ozonation. Thèse de doctorat, Université de Savoie.
- [16] J. Rodier (2009) Analyse de l'eau, 9ème édition, Paris.
- [17] S. Achour and N. Guesbaya (2005) Coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium de composés organiques phénoliques et de substances humiques, Larhyss Journal(4), ISSN : P.153 - 168.

## Chapitre III

# Traitement de lixiviat du CET de Mostaganem

## **Introduction**

Le lixiviat est un effluent toxique capable de contaminer les eaux, l'air et le sol. Pour faire face à des enjeux sanitaires, environnementaux et économiques, il importe de mettre en place une stratégie de gestion et de traitement de cet effluent. Le but de notre travail est de tester sur différents lixiviats, des méthodes d'élimination de la matière organique.

Les méthodes de traitements employées sont le procédé Fenton, la coagulation-Fenton et l'adsorption. Le suivi analytique de ces méthodes est effectué par un paramètre indicateur de pollution qui est la DCO.

### **III.1. Caractérisation de lixiviat**

#### **III.1.1. Résultat d'analyse des paramètres physico-chimiques**

Nous avons déterminé les caractéristiques physico-chimiques du lixiviat généré par les ordures ménagères de la ville de Mostaganem. Le lixiviat a été récupéré au niveau de CET du Sour durant la période 2013 - 2014. Les résultats d'analyse obtenus sont regroupés dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Les caractéristiques physico-chimiques de lixiviat

paramètres	Valeurs (mg/l)	Normes	paramètres	valeurs (mg/l)	Normes
T	20°C	30	Zn	2,080	3
pH	4,85 - 5,52	6,5 - 8,5	P	249,500	10
DCO	27400 - 57600	120	S	42,100	-
DBO <sub>5</sub>	9600 - 28000	35	As	<0,250	-
Conductivité	19,5- 22,5 mS/cm	-	Be	<0,010	-
Cl <sup>-</sup>	976 - 1267	-	Bi	<0,100	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	30 - 70	-	Cd	<0,010	0,2
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,20 - 0,60	-	Co	<0,025	-
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1,4 - 2	-	Cu	<0,010	0,5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	750 - 2000	-	Hg	<0,100	0,01
DBO <sub>5</sub> /DCO	0,35 - 0,50	0,3	Mo	<0,100	-
Al	4,040	-	Ni	<0,025	0,5
Cr	0,210	0,5	Pb	<0,050	0,5
Fe	88,200	3	Se	<0,500	-
Mn	0,800	-	V	<0,025	-
Ti	0,152	-	Li	<0,010	2
Turbidité (NTU)	100 - 150	35	Ca <sup>+2</sup>	1700 - 3100	-
NTK	1210	-	Mg <sup>+2</sup>	900 -1500	-
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	482	30			

Les lixiviats étudiés, présentent une couleur brunâtre et une *odeur fécaloïde*. Les analyses physico-chimiques du lixiviat sont résumées dans le tableau III.1. Elles montrent un caractère acide (pH compris entre 4,85 et 5,52), qui prouve que le lixiviat se trouve dans l'étape d'acidification. Cette tendance pourrait aussi être liée à la forte concentration de composés organiques volatiles (COV). En effet, lors de la fermentation acide, première phase de la décomposition anaérobie des déchets, les percolats jeunes sont riches en composés organiques volatiles. Au cours de cette phase, les valeurs de pH enregistrées sont généralement inférieures à 5 [1].

La température est de 20°C, une valeur favorable au maintien de colonies de micro-organismes "mésophiles" qui se développent à une température comprise entre 20 et 40°C [2]. Les valeurs élevées de la conductivité sont expliquées par la dissociation des éléments chimiques en saison pluviale.

L'azote ammoniacal est le principal agent réducteur dans les lixiviats de décharge et il constitue à long terme un polluant important [3]. Sa concentration élevée de 482 mg/L dans le lixiviat prélevé renseigne sur le caractère non biodégradable de l'effluent.

La charge organique est très importante (environ 500 fois supérieure à la norme) et les concentrations en chlorures, nitrates, phosphates, magnésium et calcium sont très élevées. Ceci suppose un début d'une phase instable de fermentation méthanique favorisant ainsi l'anaérobiose. Ces valeurs s'expliquent par une utilisation excessive de détergents, de produits laitiers et dérivés, de fruits et légumes, de déchets hospitaliers et pharmaceutiques. La qualité de lixiviat dépend essentiellement de la composition des déchets et surtout de la partie putrescible. Il est à noter que la présence d'éléments indésirables, tels que les métaux lourds, et en concentration élevée est due à l'absence de tri sélectif au niveau des citoyens.

Le **Décret exécutif n° 06-141** du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 (voir annexe 1) indiquent les valeurs limites de certains paramètres analysés. Il en ressort que la DCO, DBO<sub>5</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, turbidité ..... dépassent les normes du décret.

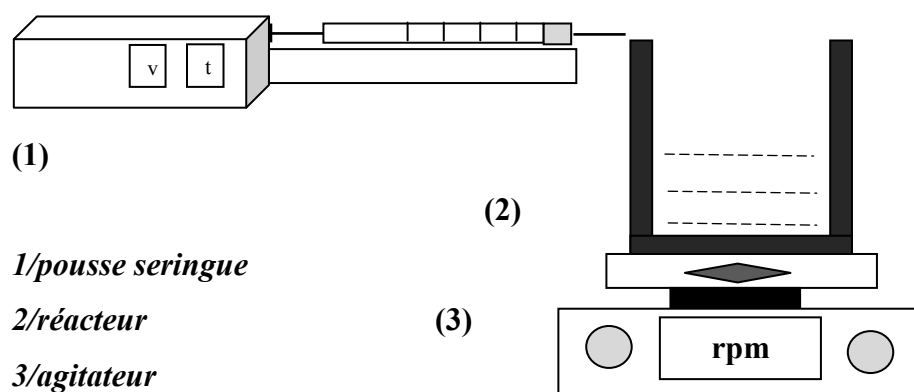
### III.2. Dégradation de lixiviat par procédé Fenton

Certains travaux considèrent les POA comme un moyen de prétraitement en vue d'un traitement biologique [4- 8].

En générale, les POA sont considérés comme de technologies fiables et adéquates pour le traitement de lixiviat [9- 11].

Wu et all [12] ont montré l'efficacité de l'ozone dans l'élimination de la couleur du lixiviat et son influence favorable sur la biodégradabilité. Koh et all [13] ont montré l'intégration des procédés dans une chaîne de traitement pour les lixiviats domestiques et industrielles.

#### III.2.1. Montage utilisé pour le traitement de lixiviat par procédé Fenton



**Figure III.1.** Schéma du montage utilisé pour le procédé Fenton.

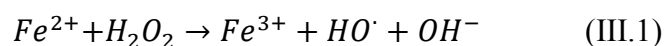
L'étude a été menée dans un réacteur en pyrex relié à une pousse-seringue qui injecte le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ , Panreac Espagne) de façon continue avec un débit de 3,5 ml par heure.

Les traitements oxydatifs ont été effectués en système batch sur le lixiviat de CET de Mostaganem. Le lixiviat a été filtré et acidifié à un pH de  $2,8 \pm 0,2$  avant l'addition des réactifs.

Le temps hydraulique a été fixé à 60 mn. Le fer ferreux ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , Merck) est ajouté au lixiviat au début de l'expérience.

### III.2.2. Etude de l'influence des concentrations en réactifs pour le traitement des lixiviats

Les réactifs mis en œuvre au cours de la réaction de Fenton sont le fer ferreux ( $Fe^{2+}$ ) et le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ). L'oxydation d'ion  $Fe^{2+}$  par le  $H_2O_2$  conduit à la formation des radicaux  $HO\cdot$  suivant la réaction (III.1) (Réaction de Fenton) :



Dans le cas d'excès de  $Fe^{2+}$ , le système  $Fe^{2+}/H_2O_2$  se transforme rapidement en système  $H_2O_2/Fe^{3+}$ .

Une cinétique de catalyseur (renouvellement de  $Fe^{2+}$ ) est alors mise en jeu par réaction du  $H_2O_2$  sur  $Fe^{3+}$  suivant la réaction (III.2) :



Swaminathan et al. [14] ont observé l'influence de la concentration des réactifs sur la cinétique de dégradation dans le cas de quelques colorants : une augmentation de la concentration en  $Fe^{2+}$  accélère principalement la cinétique, celle de  $H_2O_2$  en accroît de plus l'efficacité.

Au regard de ces travaux, nous avons mené nos expériences dans le but d'étudier l'influence des concentrations en réactifs sur le rendement de dégradation des lixiviats en vue d'obtenir les concentrations optimales des réactifs correspondant à un abattement de DCO maximal.

L'application du procédé Fenton a nécessité une optimisation des réactifs qui a été réalisée sur le lixiviat de CET de Mostaganem (Lsl). La concentration des ions  $Fe^{2+}$  a été variée de 560 à 4200  $mg L^{-1}$  et celle de  $H_2O_2$  de 850 à 8500  $mg L^{-1}$ .

#### III.2.2.a. Optimisation de la concentration de $H_2O_2$

Le rapport  $Fe^{2+}/H_2O_2$  est un paramètre très important pour le processus Fenton.

Pour obtenir le rapport optimal, nous avons varié la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 850 à 8500  $\text{mg L}^{-1}$  en fixant la concentration de  $\text{Fe}^{2+}$  à 2800  $\text{mg L}^{-1}$ .

La température et le pH des solutions traitées sont respectivement de  $20 \pm 2$  °C et 2,8 le temps hydraulique est de 60 mn.

Après 3 heures de réaction, nous avons prélevé les échantillons pour la mesure de la DCO résiduelle.

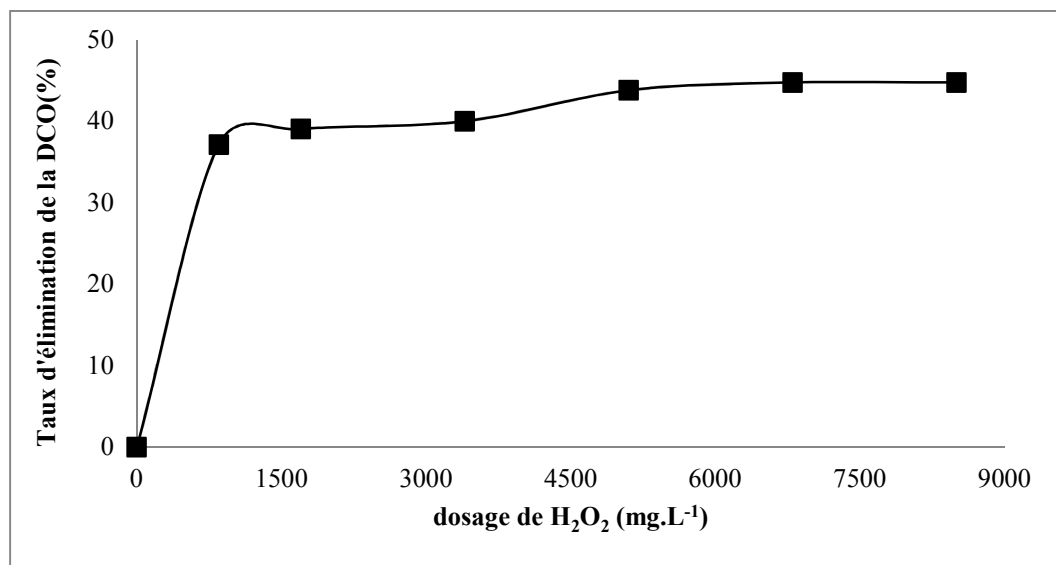
Les résultats sont illustrés dans le tableau suivant

**Tableau III.2. Influence de la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur le taux de dégradation lixiviats par le procédé Fenton**

$[\text{Fe}^{2+}]$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	%dégradation
2800	850	37,14
2800	1700	39,04
2800	3400	40
2800	5100	43,8
2800	6800	44,76
2800	8500	44,76

De ce tableau il ressort qu'une augmentation de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  engendre une élévation du taux d'abattement de la DCO, ce qui correspond au rapport  $R = [\text{H}_2\text{O}_2]/ [\text{Fe}^{+2}]$  variable.

Les résultats ont montré qu'en augmentant la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 850 à 8500  $\text{mg L}^{-1}$  pour un temps de réaction de 3 heures, les taux d'abattement de DCO varient de 37,14 à 44,76%. La mise en œuvre d'une quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  supérieure ne permet pas d'augmenter ces rendements, ceci semble indiquer que l'on a atteint un seuil limite, où le peroxyde d'hydrogène agit comme piège à radicaux [15].



**Figure III.2.** Effet de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur le taux de dégradation de lixiviat par procédé Fenton ([Fe<sup>2+</sup>] = 2800 mg L<sup>-1</sup> ; pH = 2,8 ; T = 20°C)

L'effet de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est montré par la figure III.2, on note que l'élimination de la DCO augmente jusqu'à 45% pour une concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 6800 mg L<sup>-1</sup> et reste constante au de là cette concentration.

Ces résultats sont en accord avec ceux de H. Zhang et al [16], qui ont observé qu'une augmentation de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> accélère principalement l'efficacité du procédé. Il est à noter aussi qu'un trop grand excès de réactifs peut devenir un facteur limitant, le Fe<sup>2+</sup> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pouvant se comporter comme des pièges à radicaux et provoquer le ralentissement de la dégradation par inhibition de la réaction de Fenton [17].

### III.2.2.b. Optimisation de la concentration de Fe<sup>+2</sup>

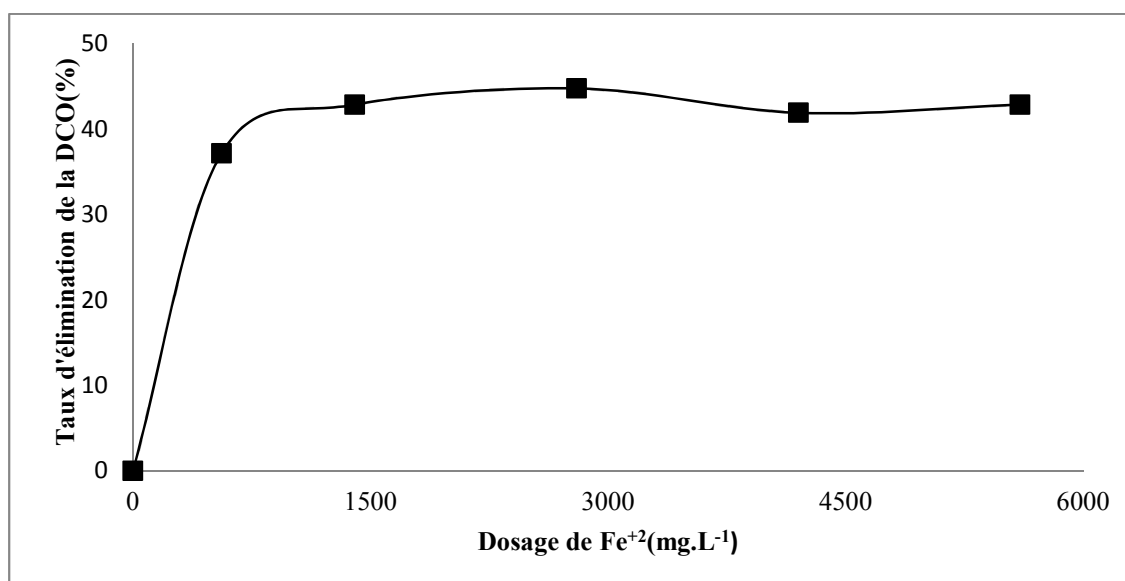
On se propose de montrer l'influence de la concentration de Fe<sup>2+</sup> sur le taux de dégradation de lixiviat pour le procédé Fenton. Nous avons varié la concentration de Fe<sup>2+</sup> de 560 à 5600 mg L<sup>-1</sup> avec la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 6800 mg L<sup>-1</sup> correspondant à la valeur optimale trouvée dans l'expérience précédente, les autres conditions opératoires demeurent inchangées. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau III.3.

**Tableau III.3. Influence de la concentration de  $Fe^{2+}$  sur le taux de dégradation de lixiviat par procédé Fenton**

$[H_2O_2]$ (mg L <sup>-1</sup> )	$[Fe^{2+}]$ (mg L <sup>-1</sup> )	% dégradation
6800	560	37,14
6800	1400	42,85
6800	2800	44,76
6800	4200	41,9
6800	5600	42,85

Dans ce tableau, nous avons fait varier la concentration de  $Fe^{2+}$ , ce qui engendre une augmentation du taux d'abattement de la DCO de 37,14 à 44,76 %. L'augmentation de la concentration de  $Fe^{2+}$  de 560 à 5600 mg L<sup>-1</sup> influe légèrement sur la diminution de pourcentage de dégradation.

Le taux de dégradation est maximal à une concentration de  $Fe^{2+}$  égale à 2800 mg L<sup>-1</sup>.



**Figure III.3.** Effet de la concentration de  $Fe^{2+}$  sur le taux de dégradation de lixiviat par Fenton ( $[H_2O_2] = 6800$  mg L<sup>-1</sup> ; pH = 2,8; T = 20°C)

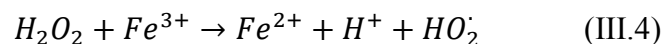
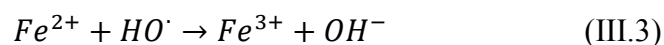
La figure III.3 montre l'effet de la concentration en ions  $Fe^{2+}$  sur l'abattement de la DCO du lixiviat. Le taux maximal est obtenu à 2800 mg L<sup>-1</sup>  $Fe^{2+}$ , au de là de cette valeur, la DCO augmente légèrement.

Nous avons trouvé un rapport molaire optimal  $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$  de 4, ce qui a pour but d'éviter d'utiliser un excès de réactifs ( $H_2O_2$  ou  $Fe^{2+}$ ) qui aurait un effet scavenger sur les radicaux

hydroxyles. Dans le procédé Fenton, l'effet scavenger durant l'oxydation des polluants organiques est signalé par de nombreux auteurs [18 - 20].

M. Rodriguez et al [21], ont observé l'influence de la concentration de  $Fe^{2+}$  sur la cinétique de dégradation de nitrobenzène et phénol et ont montré dans le cas d'un excès de  $Fe^{2+}$ , le système  $H_2O_2/Fe^{2+}$  se transforme rapidement en  $H_2O_2/Fe^{3+}$  et la cinétique de production des  $HO\cdot$  se limite, ce qui influe sur le taux d'abattement.

En effet, nous avons montré que, si aucun intermédiaire ne permettait la régénération du fer ferreux, le rendement de dégradation était limité par la concentration initiale en  $Fe^{2+}$ , sa régénération par la réduction du  $Fe^{3+}$  par le peroxyde d'hydrogène étant très lente. Dans ce cas, on observe une dégradation partielle du lixiviat, ce qui semble montrer que dans l'expérience précédente, la dégradation dépend de la concentration en fer ferreux dans le milieu. En effet, le fer, bien qu'il soit en excès par rapport à la quantité de substrat, peut être consommé par des réactions de compétition, en particulier la réaction avec les radicaux hydroxyles formés (réaction III.3) [22]. Normalement, en présence d'un excès en peroxyde d'hydrogène par rapport au  $Fe^{2+}$ , la réaction de compétition est la consommation des radicaux hydroxyles par  $H_2O_2$  montré dans la réaction (III.4) et (III.5) :



### III.3. Etude de la cinétique de dégradation

Après avoir obtenu le rapport optimal ( $[H_2O_2] / [Fe^{2+}] = 4$ ) pour l'abattement de la DCO de lixiviat, nous avons procédé au traitement du lixiviat pendant 6 heures.

Le pH et la température de la solution traitée ont été fixés à 2,8 et 20 °C respectivement.

Nous avons prélevé les échantillons toute les 60 min pour mesurer la DCO, doser les ions ferreux et le peroxyde d'hydrogène résiduels. Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux III.4, III.5 et III.6.

Tableau III.4. Evolution des taux de dégradation du lixiviat traité par procédé Fenton

Temps (h)	R	% dégradation
1	4	42,85
2	4	43,80
3	4	44,76
4	4	45,71
5	4	46,66
6	4	46,66

Dans ce tableau, les résultats montrent que le lixiviat subit une dégradation progressive en fonction du temps. Pendant la première heure, le taux d'abattement de la DCO a atteint 42,85%. Après 6 heures de traitement, la dégradation atteint un maximum de 46,66 %. Le taux de dégradation obtenu pour le lixiviat n'est pas élevé, ce qui est souvent attribué à sa composition complexe. Ce résultat a été également obtenu par Yilmaz et al qui ont traité un lixiviat jeune par procédé Fenton après l'optimisation des réactifs  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Fe}^{+2}$ , le taux de dégradation trouvé par ces auteurs est de 55,9 % [23].

La figure III.4 exprime les variations des taux de dégradation de lixiviat en fonction de temps de traitement.

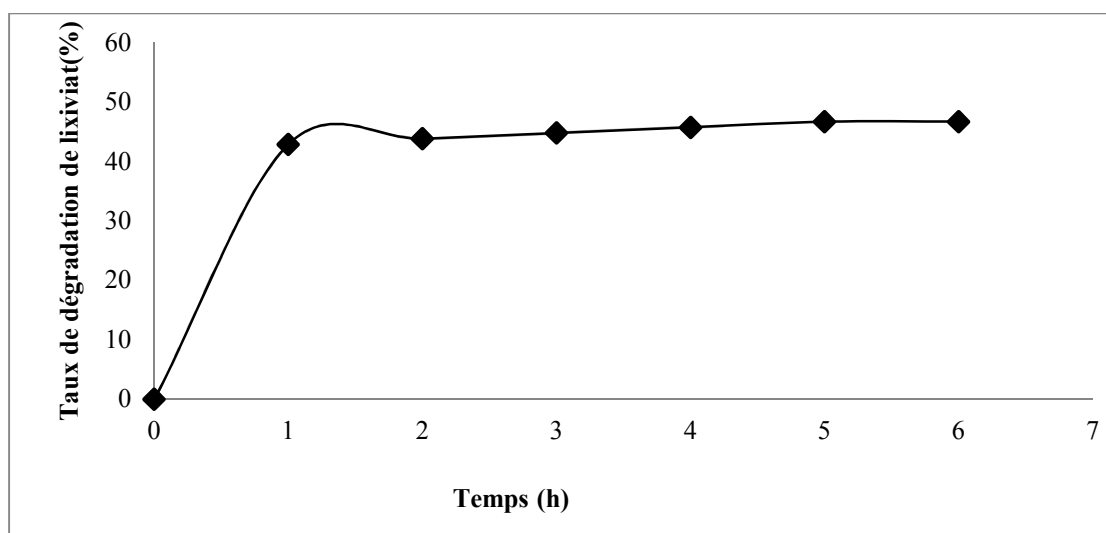


Figure III.4. Evolution du taux d'abattement de la DCO de lixiviat par procédé Fenton

( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6800 \text{ mg L}^{-1}$  ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 2800 \text{ mg L}^{-1}$  ;  $\text{pH} = 2,8$  ;  $T = 20^\circ\text{C}$ )

Le traitement par procédé Fenton de lixiviat présente un profil pseudo exponentiel. Lorsque le temps de réaction augmente, le taux d'abattement de la DCO augmente avec un changement

significatif après 2 heures de réaction. Ces résultats prouvent que les  $HO\cdot$  produits par le procédé Fenton, ce qui est confirmé par Kim et al [24]. H. Zhang et al ont montré que la cinétique de dégradation de la matière organique est de pseudo premier ordre [25].

### III.3.1. Etude des cinétiques de disparition de $H_2O_2$ et des $Fe^{2+}$ au cours du traitement par procédé Fenton

Le procédé de Fenton repose sur la réaction de  $H_2O_2$  avec les ions  $Fe^{2+}$  pour donner les radicaux hydroxyles. Nous avons donc suivi le dosage de ces deux réactifs durant les 6 heures de réaction pour s'assurer de leur consommation au cours du processus. Les résultats sont donnés dans les tableaux ci-dessous.

**Tableau III.5. Evolution de la  $[Fe^{2+}]$  en fonction de temps de traitement de lixiviat**

Temps (h)	1	2	3	4	5	6
$[Fe^{2+}]_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	2800	2800	2800	2800	2800	2800
$[Fe^{2+}]_t$ (mg L <sup>-1</sup> )	8,12	7,84	7,62	7,45	7,28	7,17

**Tableau III.6. Evolution de la  $[H_2O_2]$  en fonction de temps de traitement de lixiviat**

Temps (h)	1	2	3	4	5	6
$[H_2O_2]_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	6800	6800	6800	6800	6800	6800
$[H_2O_2]_t$ (mg L <sup>-1</sup> )	0,15	0,14	0,13	0,12	0,11	0,1

Nous constatons que les réactifs ont été largement consommés et que leurs concentrations résiduelles sont négligeables. La concentration résiduelle de  $H_2O_2$  est seulement 0,10 mg L<sup>-1</sup>, tandis que la concentration des ions ferreux passe de 2800 mg L<sup>-1</sup> à 7,17 mg L<sup>-1</sup>.

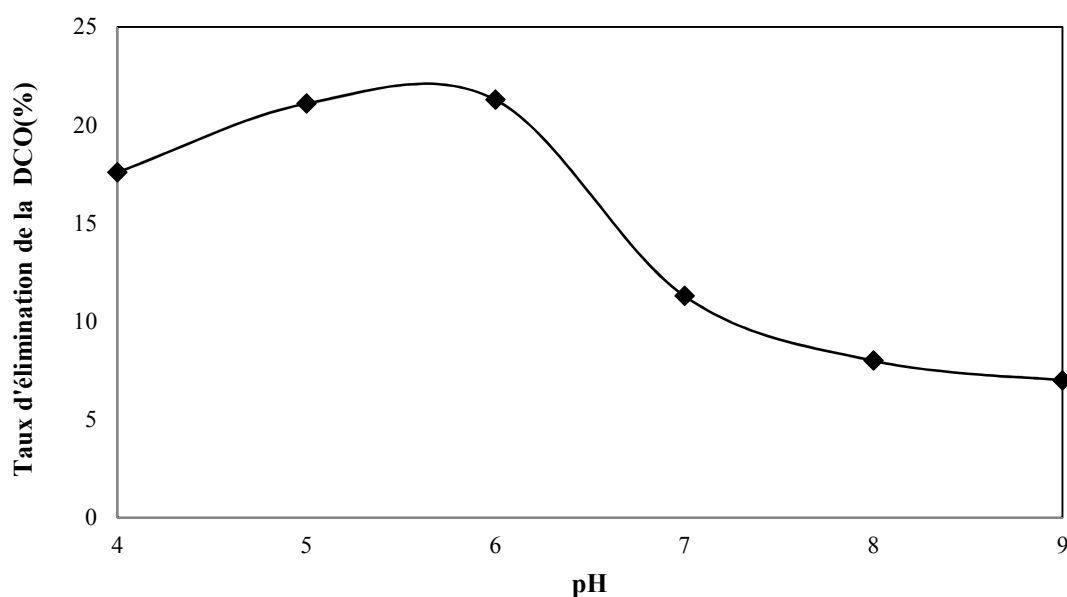
L'étude expérimentale a consisté à la mise en œuvre de l'oxydation du lixiviat par le procédé Fenton (système  $H_2O_2/ Fe^{2+}$ ) dans le but de montrer l'efficacité de ce système sur la dégradation de lixiviat. Dans ce qui suit, nous nous proposons d'étudier un procédé physique qui est la coagulation dans le but de le coupler avec le procédé Fenton en vue d'améliorer nos résultats.

### III.4. Traitement de lixiviat par coagulation

Le traitement d'effluents complexes tels que les lixiviats des déchets ménagers nécessite un prétraitement permettant d'éliminer une partie de la matière organique et minérale. Certains travaux [26 - 28] portent sur l'application de la coagulation dans le traitement de lixiviat soit seule ou comme un prétraitement.

### III.4.1. Effet du pH sur la coagulation de lixiviat

Le pH d'une solution de lixiviat a un effet sur le taux de coagulation. Dans notre travail, nous avons étudiée la coagulation de lixiviat par le chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) pour les valeurs de pH entre 4 et 9 avec une masse de  $0,4 \text{ g L}^{-1}$  de coagulant, le pH est ajusté avec l'hydroxyde de sodium ( $5 \text{ mol L}^{-1}$ ) et de l'acide sulfurique ( $5 \text{ mol L}^{-1}$ ) concentrés.



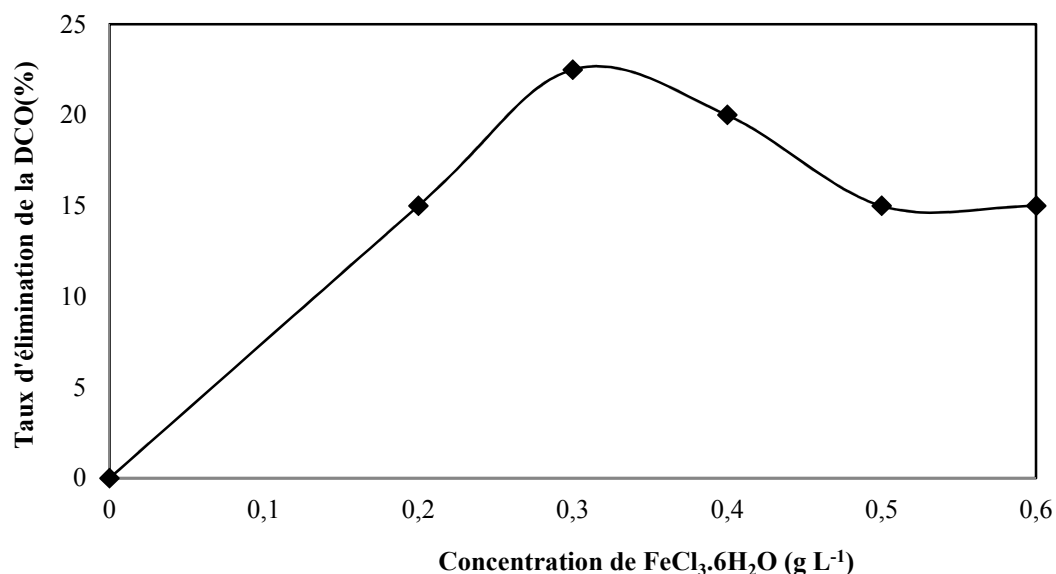
**Figure III.5.** Effet du pH sur le taux de coagulation de lixiviat

$$([\text{FeCl}_3] = 0,4 \text{ g L}^{-1} ; T = 20^\circ\text{C})$$

La figure III.5. montre la variation du pH en fonction du taux de coagulation, on remarque que le taux de coagulation augmente dans le milieu acide pour obtenir un maximum à pH égale à 5,5 puis diminue avec l'augmentation de pH car le milieu devient basique, le ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ) réagit avec les ions hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ) pour donner la forme  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , ce phénomène est expliqué par Li et al (2010) qui ont trouvé le même pH optimal dans le traitement du lixiviat traité par coagulation.

### III.4.2. Effet de la dose du coagulant $\text{FeCl}_3$ sur le lixiviat

La coagulation de lixiviat a été étudiée à différentes concentrations de coagulant  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5$  et  $0,6 \text{ g L}^{-1}$ )



**Figure III.6.** Effet de la concentration de FeCl<sub>3</sub> sur le taux de coagulation de lixiviats (pH = 5,5 ; T = 20°C).

L'élimination de la DCO de lixiviat augmente avec l'augmentation de la concentration de FeCl<sub>3</sub>. La figure III.6 montre que la plus grande valeur (22,5%) d'élimination de la DCO était obtenu en utilisant une dose de Fe<sup>3+</sup> de 0,3 g .L<sup>-1</sup>.

E. Maranon et al ont trouvé que l'élimination de la DCO est entre 9,5% et 11% pour une concentration de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O de 0,5g L<sup>-1</sup> et une DCO initiale de 16600 mg d'O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> [29].

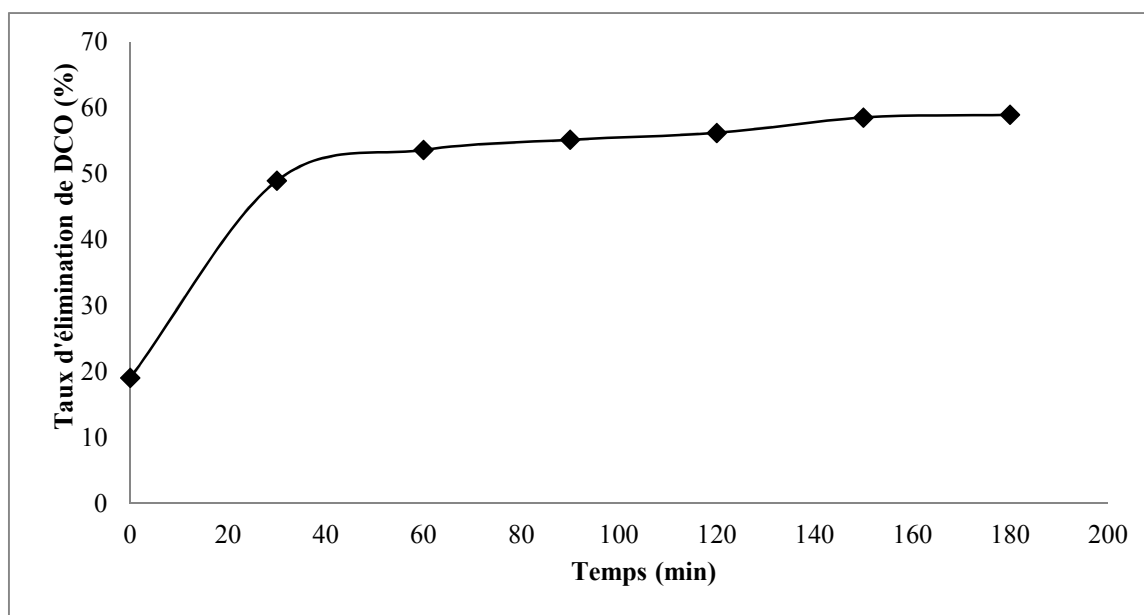
Xianliu et al (2008), ont fait une étude comparative entre deux coagulants FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O et Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.7H<sub>2</sub>O pour le prétraitement de lixiviat caractérisé par une forte valeur de la DCO initial (10623 mg d'O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>), ils ont trouvé que le coagulant FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O est le plus efficace que le deuxième parce que pour 10 g L<sup>-1</sup> de FeCl<sub>3</sub>, le taux d'abattement de la DCO est de 68,65% mais pour Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> il faut 12 g L<sup>-1</sup> pour une élimination de la DCO de 55,87% [30]. La même étude a été faite par Amokrane et al (1997), ils ont trouvé que le coagulant chlorure de fer est meilleur que le sulfate d'aluminium [28].

Nordinadlan et al [31] ont optimisé la concentration de coagulant FeCl<sub>3</sub>, ils ont trouvé que la valeur optimale est d'environ 0,55 g L<sup>-1</sup> donne un taux d'abattement de la DCO maximal de 72%. Ces études justifient le choix de notre coagulant.

### III.5. Effet du procédé Fenton sur le lixiviat traité par coagulation

Le lixiviat traité par coagulation à la concentration optimale de coagulant (0,3 g L<sup>-1</sup> de FeCl<sub>3</sub>) est dégradé par le procédé Fenton à des concentrations optimales des réactifs (Fe<sup>+2</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

La figure III.7. montre la variation de pourcentage de dégradation de lixiviat traité par Fenton.



**Figure III.7.** Cinétique de la dégradation de lixiviat traité par couplage coagulation- Fenton ( $[\text{FeCl}_3] = 0,3 \text{ g L}^{-1}$  ;  $\text{pH} = 2,8$  ;  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

Le taux d'abattement de la DCO de lixiviat traité par le couplage coagulation-Fenton a été nettement amélioré, il est de 59 %. Ce résultat montre que le prétraitement de lixiviat améliore l'oxydation par procédé Fenton.

Ce phénomène est montré par Michel et al [32], qui ont traité le lixiviat par coagulation à des concentrations différentes de coagulant  $\text{FeCl}_3$  (100, 300, 500 et  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ). Ils ont trouvé que la valeur optimale est de  $300 \text{ mg L}^{-1}$  correspondant à un taux d'abattement de la DCO de 17,8% puis ils ont traité le lixiviat par photo Fenton, le taux d'élimination de la DCO devient 63%.

Même résultat a été trouvé par Cheibub et al [33] qui ont traité le lixiviat par couplage coagulation-floculation et POA (Fenton et Photo-Fenton), le taux d'abattement de la DCO a atteint 83,3%.

### III.6. Traitement de lixiviat par adsorption

Le traitement du lixiviat dépend de sa composition et ses caractéristiques, de la nature de la matière organique présente, c'est pourquoi différentes technologies existent comprenant des traitements biologiques, traitements physico-chimiques, osmose inverse et nano-filtration.

Nous nous sommes intéressés particulièrement à l'adsorption sur charbon actif considérée comme un traitement efficace spécialement pour les substances organiques réfractaires qui

résistent à la biodégradabilité [34], il est utilisé comme une méthode standard pour le traitement de lixiviat [35] par rapport aux traitements biologiques [36, 37] et ozonation [38].

En général, l'objectif de l'application de l'adsorption par charbon actif est d'éliminer les composés non biodégradables contenus dans le lixiviat [39].

### **III.6.1. Généralité sur l'adsorption**

#### **III.6.1.1. Définition**

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) appelé " adsorbat " viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé " adsorbant ". Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique ou physisorption et adsorption chimique ou chimisorption.

#### **III.6.1.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)**

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [40]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [41 - 44]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

#### **III.6.1.3. Adsorption physique (ou physisorption)**

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorptions souvent inférieures à 20 Kcal/mole [41 - 44]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waal [45, 46]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

#### **III.6.1.4 Facteurs influençant l'adsorption**

##### **III.6.1.4.1. Concentration**

Le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de « Freundlich » lorsque les concentrations dissoutes sont faibles. On remarque alors que l'adsorption passe fréquemment par un maximum puis décroît [47].

**III.6.1.4.2. Température**

L'adsorption est un processus exothermique et son déroulement doit être favorisé par l'abaissement de la température [48].

**III.6.1.4.3. Vitesse d'adsorption**

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est moins rapide. La viscosité de la solution est un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption [47].

**III.6.1.4.4. Nature de l'adsorbat**

Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface polaire, de même, moins une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire [49].

**III.6.1.4.5. Effet du pH**

Le pH d'une solution a un effet sur le taux d'adsorption. Le pH optimal d'adsorption doit être déterminé expérimentalement.

**III.6.1.5. Cinétique d'adsorption**

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption, ainsi que pour connaître les facteurs conduisant à la cinétique la plus rapide possible [50].

Il est admis, en général, que le processus dynamique de l'adsorption, tant en phase gazeuse qu'en phase liquide d'ailleurs, peut être divisé en trois étapes :

- Le transfert de masse externe, étape qui implique le transfert de l'adsorbat de la phase gazeuse à la surface de la particule d'adsorbant.
- Le transfert de masse interne, impliquant la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant.
- L'adsorption proprement dite, cette dernière étape est considérée comme extrêmement rapide en cas des gaz, et lente en cas des liquides. Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption en faisant intervenir les paramètres classiques du transfert de masse. Cependant, avec des adsorbants poreux, ce

qui est le cas le plus courant, c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption.

### III.6.1.6. Modèles d'isothermes

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat sont multiples. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non...

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

#### III.6.1.6.1. Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques.

A une température constante, la quantité adsorbée  $Q$  est liée à la capacité maximale d'adsorption  $Q_m$ , à la concentration à l'équilibre  $C_e$  du soluté et à la constante d'affinité  $K$  par l'équation:

$$\frac{Q}{Q_m} = KC_e / (1 + KC_e) \quad (\text{III.6})$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation [51]:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_m} + \left( \frac{1}{KQ_m} \right) \left( \frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{III.7})$$

En portant  $1/Q$  en fonction de  $1/C_e$  on obtient une droite de pente  $1/KQ_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/Q_m$ , cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation  $Q_m$  et  $K$ .

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres  $Q_m$  et  $K$  qu'il permet d'évaluer, ont un sens physique. La valeur de  $K$  est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de  $Q_m$  exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée

comme totalement recouverte par une couche mono-moléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle [52].

L'équivalence de tous les sites d'adsorption et la non-dépendance de l'énergie d'adsorption avec le taux de couverture de la surface. Ceci se traduit par l'absence des interactions entre des espèces adsorbées et adjacents sur la surface.

### III.6.1.6.2. Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [53]. Elle se présente sous la forme:

$$Q = K_f C_e^{1/nF} \quad (\text{III.8})$$

Q: Quantité adsorbée par gramme du solide.

Ce: Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

$K_f$  et  $1/nF$ : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique [51]:

$$\ln Q = \ln K_f + (1/nF) \ln C_e \quad (\text{III.9})$$

En traçant  $\ln Q$  en fonction de  $\ln C_e$ , on obtient une droite de pente  $1/nF$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_f$ .

## III.6.2. Etude de l'adsorption de lixiviat par un charbon actif en poudre

Le charbon actif en poudre (CAP) est le major adsorbant utilisé pour le traitement de lixiviat, le pourcentage d'abattement de la DCO entre 50 - 70% [54, 55], c'est pour ça, dans cette partie de travail nous nous intéressons au traitement de lixiviat de l'étude par adsorption.

### III.6.2.1. Effet du temps de contact du CAP

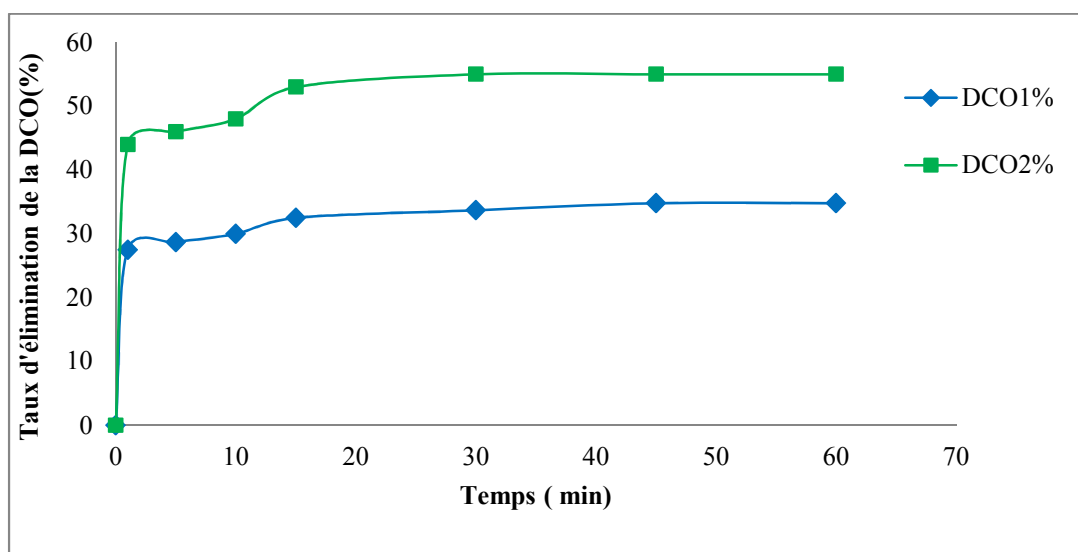
Les expériences ont été menées dans des béchers en verres, Les traitements ont été effectués en système batch pour les échantillons de lixiviat. Les lixiviats ont été dilués avant l'addition de charbon actif. Nous avons introduit 1 g de charbon actif en poudre dans 50 ml de lixiviat de DCO initiale connues soient  $DCO_1 = 1080 \text{ mg d'O}_2 \text{ L}^{-1}$ ,  $DCO_2 = 768 \text{ mg d'O}_2 \text{ L}^{-1}$ . Le mélange est agité pendant 1, 5, 10, 15, 30 et 60 minutes, à l'aide d'un agitateur magnétique.

Les échantillons ont été prélevés puis centrifugés pendant 30 minutes (3000 tours/min) pour éliminer toute trace de CAP, la mesure de la DCO est immédiate.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.7 et représentés sur la figure III.8.

**Tableau III.7. Temps d'équilibre pour l'adsorption du lixiviat par CAP**

Temps (min)	0	1	5	10	15	30	45	60
DCO1%	0	27,5	28,7	30	32,5	33,7	34,8	34,8
DCO2%	0	44	46	48	53	55	55	55



**Figure III.8.** Temps d'équilibre pour l'adsorption du lixiviat par CAP

La figure III.8 montre l'effet de temps de contact sur le pourcentage d'élimination de la DCO de lixiviat. Le taux d'adsorption augmente rapidement avec le temps de contact durant les premières 15 minutes puis atteint un palier. Les molécules de lixiviat sont adsorbées rapidement sur la surface externe de charbon et lorsque la surface est saturée les molécules restent libres dans la solution à cause de la difficulté de pénétrer à la surface du solide, ce qui est montré par la stabilisation du taux d'abattement de la DCO de lixiviat.

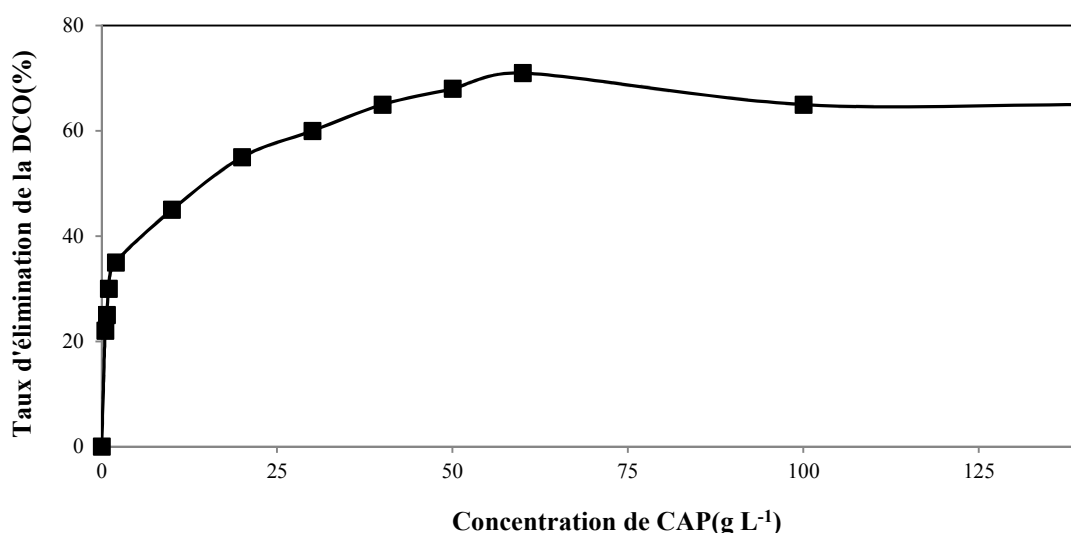
### III. 6.2.2. Effet de la dose du CAP

Parmi les facteurs influençant les propriétés de l'adsorption, la dose du CAP est particulièrement importante parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption. 50 ml d'une solution de DCO initiale connue de lixiviat a été mélangée et agitée pendant 15 minutes respectivement avec 0,025 ; 0,0375 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 5 et 7 g de charbon actif en poudre CAP. Les échantillons ont été prélevés puis centrifugés (3000 tours/min pendant 30 min) pour éliminer toute trace de CAP, la mesure de la DCO est immédiate. Nous avons

mentionné les taux d'abattement de la DCO en fonction de la quantité de charbon actif ajoutée dans la solution de lixiviat dans le tableau III.8. :

**Tableau III.8. Influence de la concentration de CAP sur le taux d'abattement de la DCO de lixiviat**

[CAP] (g.L <sup>-1</sup> )	0	0,5	0,75	1	2	10	20	30	40	50	60	100	140
DCO%	0	22	25	30	35	45	55	60	65	68	71	65	65



**Figure III.9.** Effet de la dose du CAP sur le pourcentage d'adsorption de lixiviat

La figure III.9. montre la variation de pourcentage de réduction de la DCO de lixiviat en fonction de la dose de CAP. Le pourcentage de l'élimination de la DCO augmente avec l'augmentation de la quantité de charbon actif jusqu'à une valeur proche de 60 g L<sup>-1</sup>, après cette valeur le taux d'abattement reste presque stable. Le pourcentage optimal obtenu pour cette valeur est 71%. Ce résultat est en accord avec M.Cotman et al [56], qui ont fait une étude sur le traitement de lixiviat par adsorption sur un CAP aux différentes concentrations en mode batch (0, 5, 10 et 50 g L<sup>-1</sup>), ils ont trouvé que le pourcentage maximal d'élimination de la DCO est entre 63 et 92 % pour une quantité de 50 g L<sup>-1</sup> de CAP.

### III.6.2.3. Effet du pH sur l'adsorption

Le pH de la solution est un facteur qui permet le contrôle de processus d'adsorption [57, 58]. Beaucoup d'études [59, 60] indiquent que le pH de la solution et de l'adsorbant est un facteur

important pour déterminer le potentiel d'adsorption des composés organiques, cationiques et anioniques.

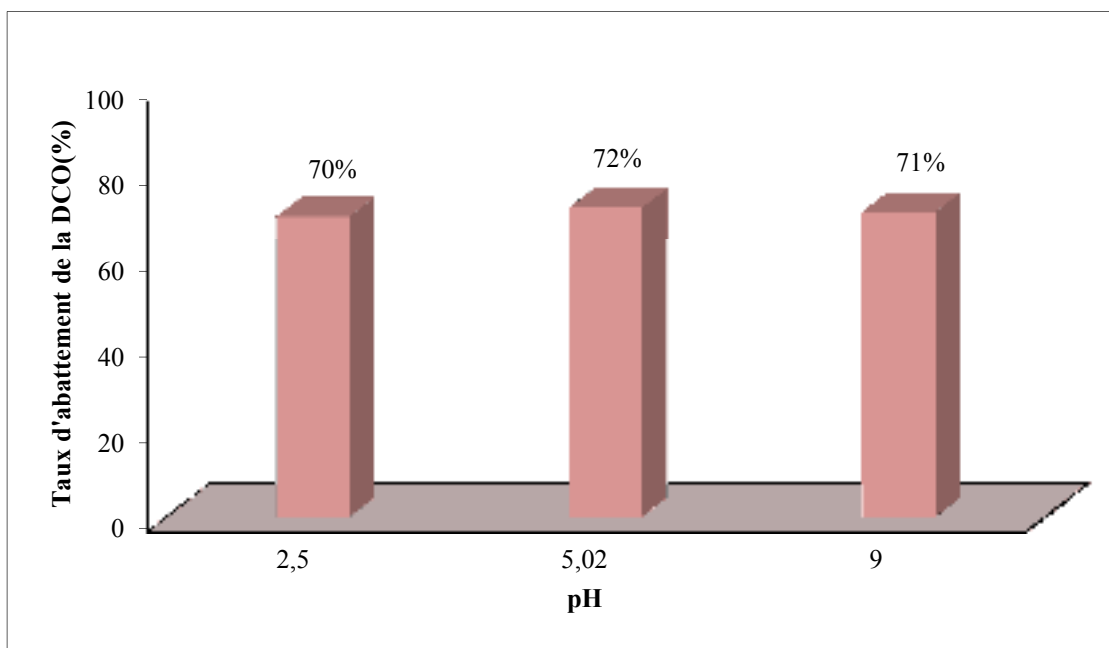
Dans notre travail, l'étude de l'adsorption du lixiviat par CAP est effectuée, pour les valeurs de pH comprises entre 2,5 et 9. Cette gamme a été choisie afin d'examiner l'évolution de l'adsorption de lixiviat à trois pH différents. Ce dernier est ajusté avec l'hydroxyde de sodium et de l'acide sulfurique concentrés.

Dans une série de béchers, on a introduit successivement 50 ml de la solution du lixiviat avec une masse optimale de 3g de CAP correspondant à  $60 \text{ g L}^{-1}$ . Le mélange est agité pendant 15 minutes, puis centrifugé, la mesure de la DCO est immédiate.

Les résultats d'adsorption de lixiviat en fonction du pH sont illustrés dans le tableau III.9. et représentés dans la figure III.10.

**Tableau III.9. Effet du pH sur l'adsorption du lixiviat par CAP**

<b>pH</b>	0	2,5	5,02	9
<b>DCO%</b>	0	70	72	71



**Figure III.10. Effet du pH sur l'adsorption de lixiviat par CAP.**

La figure III.10. montre que le pourcentage d'élimination de la DCO de lixiviat est pratiquement le même pour les trois valeurs de pH (2,5 ; 5 et 9) ce qui implique que le pH de la solution de lixiviat n'influe pas sur l'adsorption de la matière organique par le charbon actif en poudre.

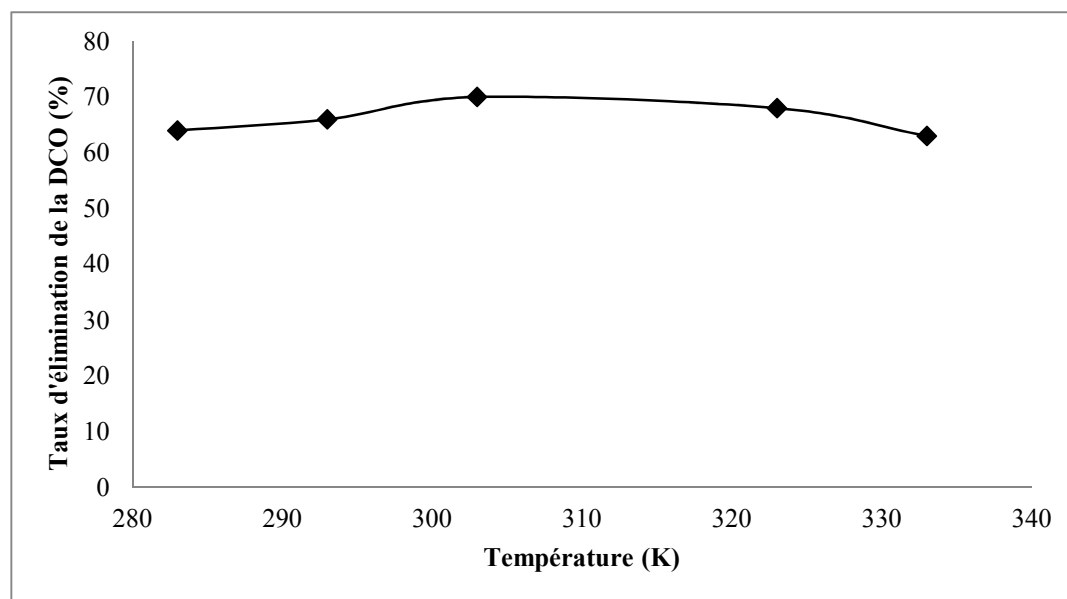
### III.6.2.4. Effet de la température sur l'adsorption de lixiviat

Nous avons étudié l'influence des différentes températures sur l'adsorption du lixiviat. Une masse de 3 g de charbon actif en poudre est mise en suspension dans une solution de 50 ml de lixiviat de DCO initial connue (environ 1000 mg d'O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>). Le bécher contenant le mélange est placé dans un bain thermostat. L'agitation magnétique de la suspension assure d'une part la bonne dispersion de charbon actif dans la solution et l'homogénéité thermique dans la suspension. Le temps de contact (lixiviat-CAP) est fixé de 15 minutes sous des températures de 10, 20, 30, 40 et 50 °C.

Les résultats obtenus à différentes températures sont regroupés dans le tableau III.10.

**Tableau III.10.** Effet de la température sur l'adsorption du lixiviat par CAP.

<b>T (K)</b>	283	293	303	313	323
<b>DCO%</b>	64	66	70	68	63



**Figure III.11.** Taux d'élimination de la DCO du lixiviat par CAP en fonction de la température.

La figure III.11 montre qu'il y a une influence légère de la température sur l'élimination de la matière organique contenue dans le lixiviat, ce qui est expliqué par le fait que l'excitation thermique de la réaction d'adsorption n'a pas amélioré les capacités d'adsorption de CAP.

### III.6.3. Isotherme d'adsorption du lixiviat par CAP

Pour réaliser les isothermes, on fixe une masse de CAP constante pour des concentrations variables du lixiviat.

Dans une série de béchers on a introduit successivement 3 g de CAP avec 50 ml de Lixiviat de DCO initiale allant de 300 à 1500 mg d'O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, le mélange est agité pendant 15 minutes, puis centrifugé et analysé.

On calcule ensuite la quantité  $\frac{x}{m}$  (masse adsorbée par gramme d'adsorbant) déterminée par l'équation suivante :

$$\frac{x}{m} = [(DCO_0 - DCO_{eq})/m].1000.V \quad (mg/g) \quad (III.10)$$

Où

DCO<sub>0</sub> : DCO initiale de l'adsorbat (mg L<sup>-1</sup>);

DCO<sub>eq</sub> : DCO à l'équilibre de l'adsorbat (mg L<sup>-1</sup>);

m : masse de CAP (g);

V : volume d'adsorbat (L).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.11.

**Tableau III.11. Quantité adsorbée du lixiviat par CAP à pH naturel et à température ambiante.**

DCO <sub>0</sub> (mg d'O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	DCO <sub>equ</sub> (mgd'O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	x/m (mg g <sup>-1</sup> )	DCO <sub>eq</sub> /x/m (g L <sup>-1</sup> )
374,4	220,8	2,56	86,25
432	230,4	3,36	68,57
1104	624	8	78
1536	744	13,2	56,36

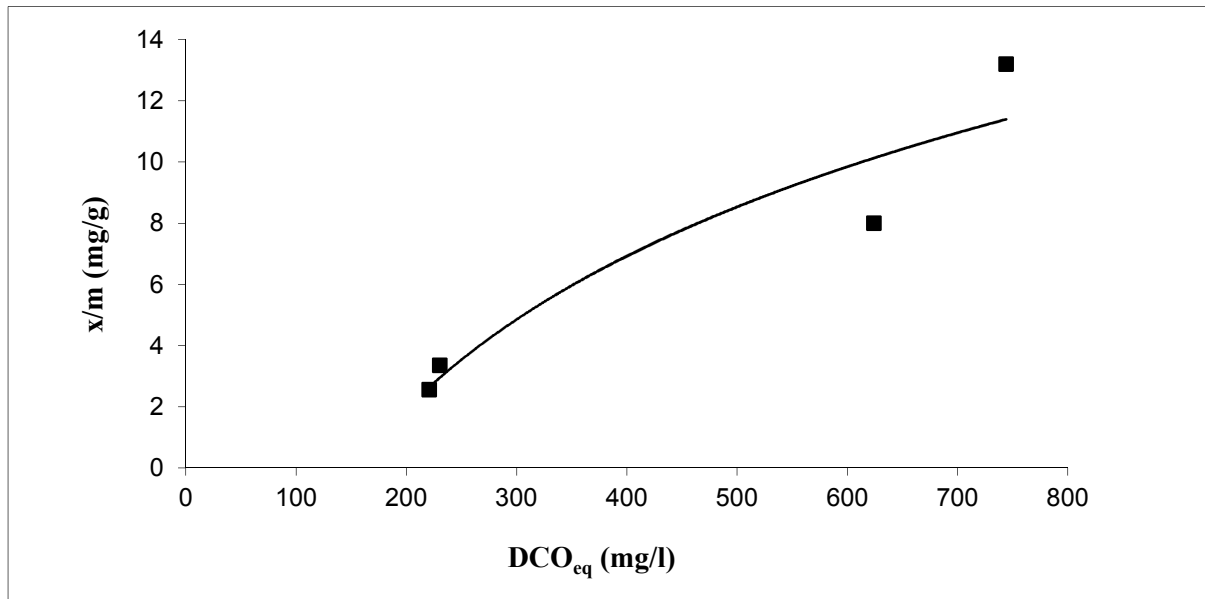


Figure III.12. Quantité adsorbée du lixiviat par CAP

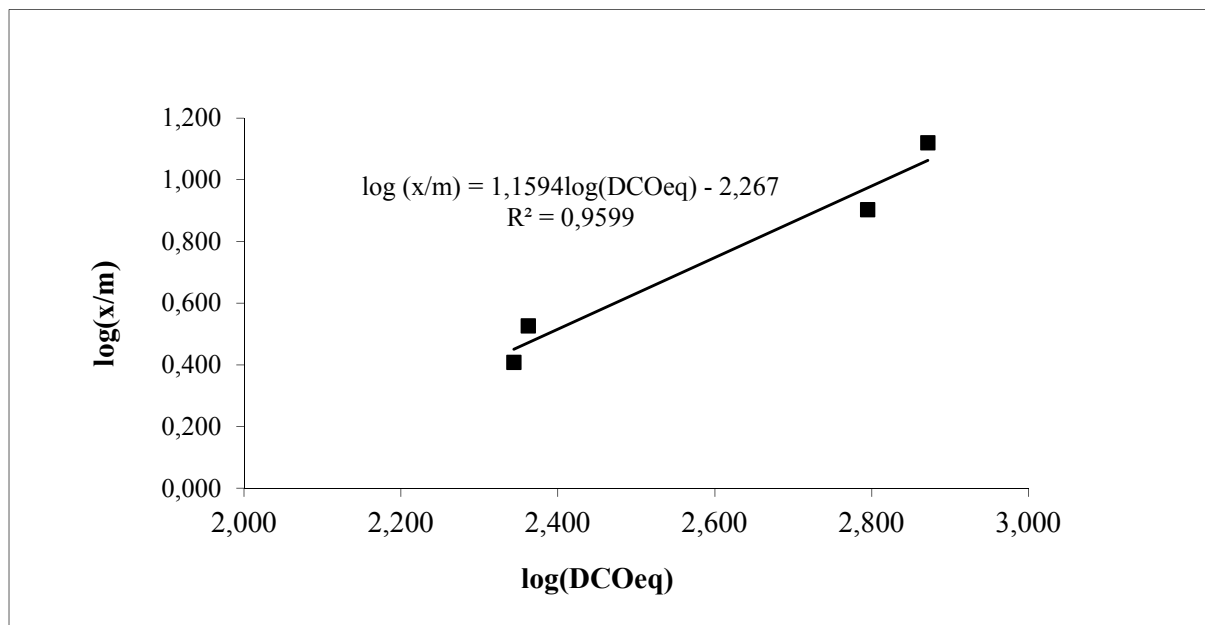
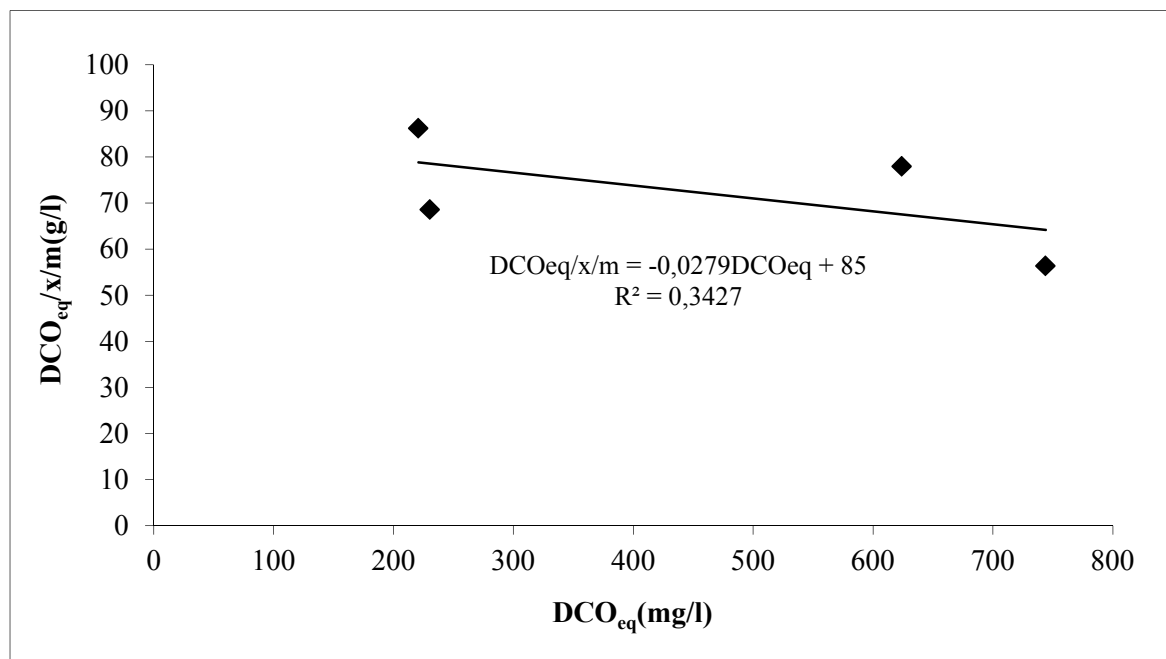


Figure III.13. Représentation linéaire de modèle de Freundlich pour l'adsorption du lixiviat par CAP



**Figure III.14.** Représentation linéaire de modèle de Langmuir pour l'adsorption du lixiviat par CAP

D'après la figure III.12. On constate que la quantité en mg/g d'adsorbat fixée sur la surface du CAP croît en fonction de la concentration du Lixiviat. Pour les figures III.13 et III.14, les coefficients de corrélation des droites obtenues sont  $R^2=0,34$  pour le modèle de Langmuir et 0,95 pour le modèle de Freundlich donc l'adsorption du lixiviat est mieux décrite par le modèle de Freundlich. Ce résultat est trouvé par L.wei et al [61], qui ont traité le lixiviat par adsorption sur un charbon actif en poudre et ont montré que l'adsorption suit le modèle de Freundlich. Le même travail a été fait par E. Diamadopoulos qui a varié la concentration de CAP de 0,2 à 10 g L<sup>-1</sup>, le pourcentage d'abattement de la DCO atteint un maximum de 95% et l'adsorption obéit au modèle de Freundlich avec une DCO initiale de 5690 mg d'O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> [62, 63].

### III.6.4. Modèles cinétiques de l'adsorption

#### III.6.4.1. Rappel théorique de la loi cinétique d'adsorption

- Vitesse d'une réaction chimique

La cinétique chimique a pour objet d'étudier la vitesse de formation, de proposer des mécanismes, donc de définir des chemins réactionnels. La cinétique commence par la cinétique empirique, c'est-à-dire la détermination des relations algébriques entre la concentration et le temps. Soit une réaction dont le bilan global est :



La vitesse de la réaction se définit par :

$$v = -\frac{1d[A]}{adt} = -\frac{1d[B]}{bdt} = \frac{1d[C]}{cdt} = \frac{1d[D]}{adt} \tag{III.12}$$

▪ **Loi de vitesse et constante de vitesse**

La vitesse d'une réaction est souvent proportionnelle à la concentration des réactifs élevée à une certaine puissance :

$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \tag{III.13}$$

k est la constante de vitesse, fonction unique de la température

$\alpha$  et  $\beta$  sont des entiers ou demi-entiers,  $\alpha$  est l'ordre partiel de la réaction par rapport à A,  $\beta$  est l'ordre partiel de la réaction par rapport à B et  $\alpha + \beta$  est l'ordre global de la réaction.

Si  $\alpha = 1$ , on dit que la réaction est du 1<sup>ère</sup> ordre par rapport à A

Si  $\beta = 2$ , on dit que la réaction est du 2<sup>ème</sup> ordre par rapport à B.

▪ **Quelques modèles des cinétiques**

Différents modèles d'études cinétiques sont utilisés pour étudier le processus du mécanisme de l'adsorption tels que les réactions chimiques, parmi ces modèles :

**a) 1<sup>e</sup> modèle de pseudo-premier ordre de Lagergren [64]**

L'équation est donnée

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{III.14}$$

L'intégration de cette équation donne :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 \cdot 2,303t \dots \dots \tag{III.15}$$

Où :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \dots \dots \tag{III.16}$$

Dont :

- $q_e$  : la quantité du lixiviat adsorbé à le temps d'équilibre(mg/g);
- $q_t$  : la quantité du lixiviat adsorbé en temps t (mg/g);
- $k_1$  : la constante de la vitesse du pseudo premier ordre.

**b) le pseudo-deuxième ordre [65]**

L'équation de ce modèle est donnée

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \dots \dots \dots \tag{III.17}$$

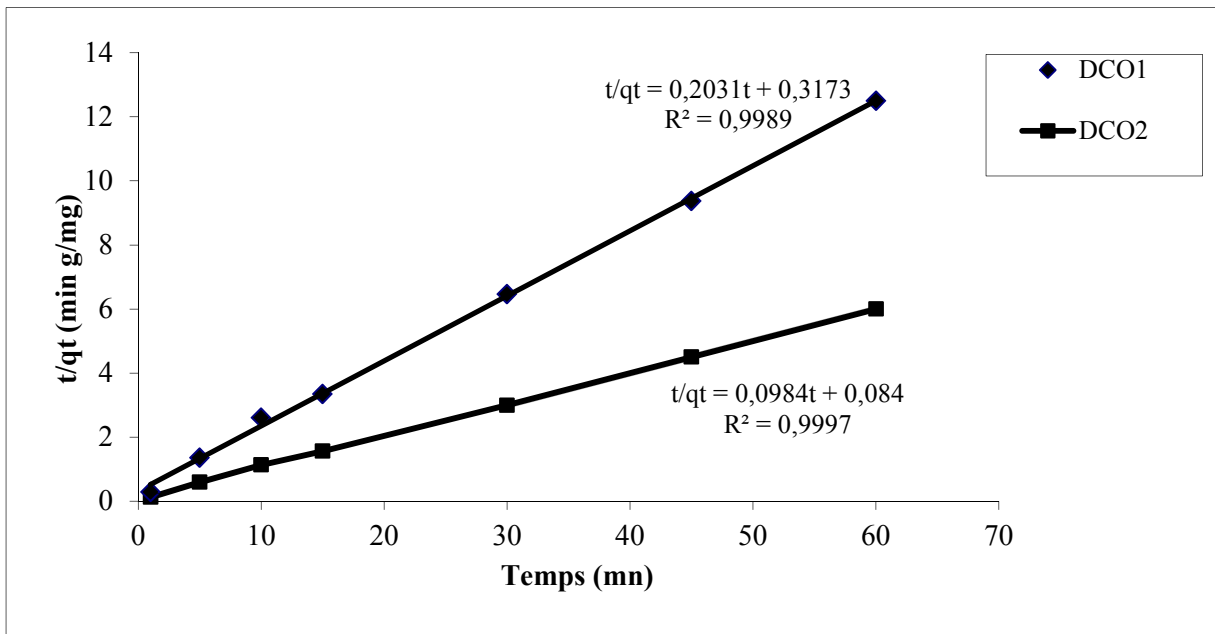
L'intégration de cette équation :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \dots \dots \dots \quad (III.18)$$

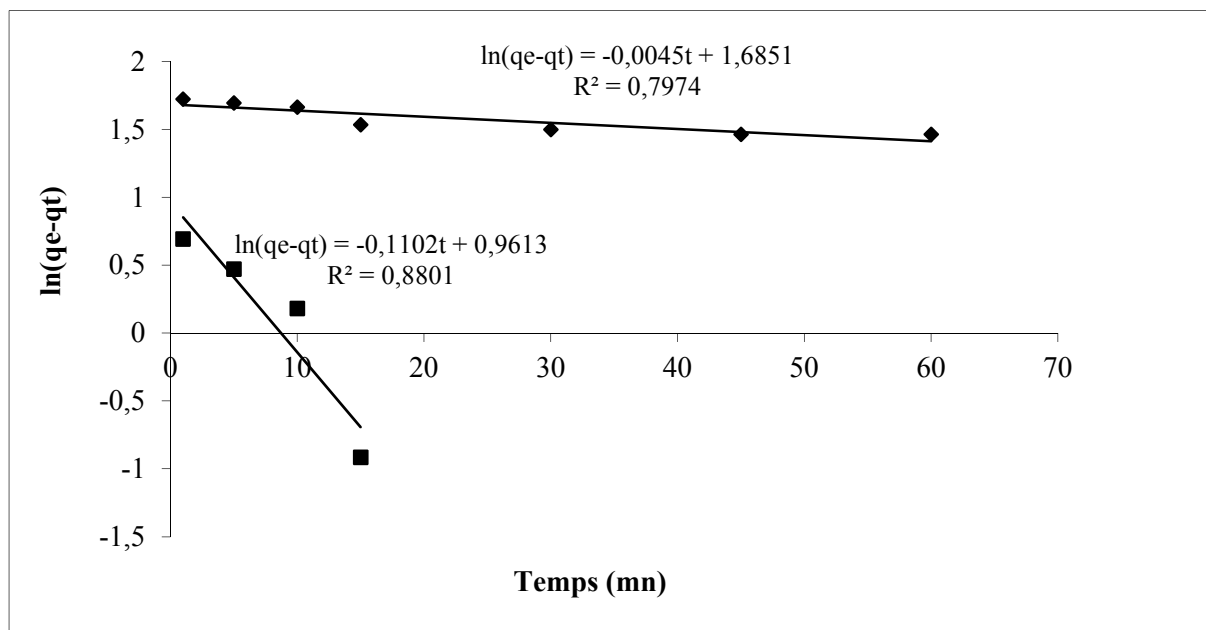
Dont :  $k_2$  la constante de vitesse pseudo-2<sup>ème</sup> ordre (g/mg.min);  $h = k_2 q_2$  : la constante de vitesse initiale (mg/g.min).

**III.6.4.2. Etude de la cinétique d'adsorption du lixiviat par CAP**

Pour connaître l'ordre de la réaction d'adsorption du lixiviat par CAP, nous avons suivi le mode opératoire suivant : dans une série de béchers, on introduit successivement 50 ml de la solution de lixiviat de concentration connue (768 et 1080 mg d'O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>) auxquelles nous avons ajouté 3 g de CAP. Le mélange est agité pendant 1,5, 10, 15, 30, 45 et 60 min puis centrifugé et analysé par la DCO. Les résultats sont représentés sur les figures III.15, III.16.



**Figure III.15.** Représentation graphique de l'adsorption selon le modèle de Lagergren d'ordre 2.



**Figure III.16.** Représentation graphique de l'adsorption selon le modèle de Lagergren d'ordre 1

Les faibles valeurs du coefficient de régression ( $R^2$ ) du modèle cinétique du première ordre, laisse supposer que l'adsorption n'obéit pas à ce type de cinétique.

Le deuxième modèle appliqué est celui du pseudo ordre 2. On remarque que les valeurs de coefficient de corrélations  $R^2$  sont proches de l'unité ; donc la réaction est pseudo d'ordre 2.

F.J. Rivas et al ont montré que le modèle de Lagergren est utilisé pour l'étude de la cinétique de l'adsorption de lixiviat par CAP [66].

### III.7. Récapitulatif des résultats après traitements

Le procédé Fenton appartient aux procédés d'oxydation avancée qui génèrent tous des radicaux hydroxyles  $HO\cdot$ . Cette espèce présente un pouvoir oxydant puissant et non selectif vis-à-vis de la matière organique. Dans notre étude nous avons utilisé ce procédé pour le traitement de lixiviat du CET de Mostaganem. Un taux de dégradation d'environ 45% a été obtenu après avoir optimisé les réactifs  $H_2O_2$  et  $Fe^{2+}$ .

Afin d'améliorer l'efficacité de dégradation, le procédé Fenton a été combiné avec la coagulation, après optimisation du coagulant  $FeCl_3$  et du pH de lixiviat. Les résultats obtenus ont montré que le couplage procédé coagulation-Fenton améliore nettement le traitement de lixiviat atteignant un taux de dégradation de 59%.

L'adsorption sur charbon actif en poudre (CAP) a été employée pour le traitement du lixiviat, une méthode physico-chimique qui a donné abattement de la DCO de 71% pour une concentration en CAP de  $60 \text{ g L}^{-1}$ .

Le lixiviat est une matrice très complexe qui nécessite une chaîne de traitement pour réduire la pollution organique. Le choix n'est pas facile, il tient compte de nombreux paramètres.

### Les References bibliographiques

- [1] G. Feuillade, F. François, G. Matejka and al (2008) Estimate of the pollution removed by leaching of standard domestic waste: Mass assessments carried out in batches and columns. *J Air Waste Manag Assoc* 58: 1529 - 1538.
- [2] F. Fantozzi and C. Buratti (2011) Anaerobic digestion of mechanically treated OFMSW: Experimental data on biogas/methane production and residues characterization. *Bioresour Technol* 102: 8885 - 8892.
- [3] P. Kjeldsen, M. Barlaz, A. Rooker and al (2002) Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A review. *Crit Rev Environ Sci Technol* 32: 297 - 336.
- [4] J.P. Scott and D.F. Ollis (1995) Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations, *Environ. Prog.* 14, pp. 88 - 103.
- [5] D.M. Bila, A.F. Montalvao, A.C. Silva and M. Dezotti (2005) Ozonation of a landfill leachate: evaluation of toxicity removal and biodegradability improvement, *J. Hazard. Mater.* 117, pp. 235 - 242.
- [6] G.Yu, W.Zhu and Z.Yang (1998) Pretreatment and biodegradability enhancement of DSD acid manufacturing wastewater, *Chemosphere* 37 (3), pp. 487 - 494.
- [7] V. Sarria, P. Peringer, J. Caceres, J. Blanco, S. Malato, C. Pulgarin (2004) Solar degradation of 5-amino-6methyl-2-benzimidazolone by TiO<sub>2</sub> and iron (III) catalyst with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> as electron acceptors, *Energy* 29, pp. 853 - 860.
- [8] S.H. Lin and C.D. Kiang (2003) Combined physical, chemical and biological treatments of wastewater containing organics from a semiconductor plant, *J. Hazard. Mater.* B97, pp. 159 - 171.
- [9] W.H. Glaze, J.-W. Kang and D.H. Chapin (1987) Chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Sci. Eng.* 9, pp. 335 - 352.
- [10] R. Bauer, G. Waldner, H. Fallmann, S. Hager, M. Klare, L. T. Krutzler, S. Malato and P. Maltzky (1999) The photo-Fenton reaction and the TiO<sub>2</sub>/UV process for waste water treatment – novel developments, *Catal. Today* 53, pp. 131-144.
- [11] Z.P. Wang, Z. Zhang, Y.-j. Lin, N.S. Deng, T. Tao and K. Zhuo (2002) Landfill leachate treatment by a coagulation – photooxidation process, *J. Hazard. Mater.* 2887, pp. 1- 7.
- [12] J.J. Wu, C.-C. Wu, H.-W. Ma and C.-C. Chang (2004) Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes, *Chemosphere* 54, pp. 997 - 1003.

- [13] I.-O. Koh, X.C.- Hamacher, K. Hicke and W. Thiermann (2004) Leachate treatment by the combination of photochemical oxidation with biological process, *J.Photochem.Photobiol.* A162, pp. 261- 271.
- [14] K. Swaminathan, S. Sandhya, A.C. Sophia, K. Pachhade and Y.V. Subrahmanyam (2003) Decolorization and degradation of H-acid and other dyes using ferrous-hydrogen peroxide system. *Chemosphere*, 50, pp. 619 - 625.
- [15] M.C. Edelahi (2004) Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées. Thèse de doctorat, université de Marne-La-Vallée.
- [16] H. Zhang, H.J. Choi and C.-P. Huang (2006) Treatment of landfill leachate by Fenron's reagent in a continuous stirred tank reactor. *Journal of Hazardous Materials xxx*, xxx – xxx.
- [17] E. Neyens and J. Baeyens (2003) A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J Hazard Mater*, 98, pp. 33 - 50.
- [18] T. Yilmaz, A. Aygun, A. Berkay and al (2010) Removal of COD and colour from young municipal landfill leachate by Fenton process. *Environ Technol* 31: 1635 - 1640.
- [19] W.Z. Tang and C.P. Huang (1996) 2, 4-Diclorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. *Environ Technol* 17: 1371 - 1379.
- [20] T.A. Kurniawan, W. Lo and G. Chan (2006) Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *J Hazard Mater* 129: 80 - 100.
- [21] M. Rodriguez (2003) Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability. Thèse de doctorat, université de Barcelona.
- [22] V. Flotron (2004) La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduelles. Thèse de doctorat, l'Institut National Agronomique Paris-Grignon.
- [23] T. Yilmaz, A. Aygun, A. Berkay and B. Nas (2010) Removal of COD and colour from young municipal landfill leachate by Fenton process. *Environmental Technology* Vol. 31, No. 14, 1635 - 1640.
- [24] S.-M. Kim, S.U. Geissen and A. Vogelpohl (1997) Landfill leachate treatment by a photoassisted Fenton reaction. *Water Sci. Technol.* 35, pp. 239 - 248.

- [25] I.-O. Koh, X.C.- Hamacher, K. Hicke and W. Thiermann (2004) Leachate treatment by the combination of photochemical oxidation with biological process. *J.Photochem. Photobiol.A162*, pp. 261 - 271.
- [26] H. Abdulaziz, S. Alias, M. NordinAdlan, Faridah, A.H. Asaari and M. ShahrirZahari (2007) Colour removal from landfill leachate by coagulation and flocculation processes. *Bioresource Technol.* 98 (1) 218 - 220.
- [27] A.A. Tatsi, A.I. Zouboulis, K.A. Matis and P. Samaras (2003) Coagulation– flocculation pretreatment of sanitary landfill leachate. *Chemosphere* 53(7), 734 - 744.
- [28] A. Amonkrane, C. Comel, J. Veron (1997) Landfill leachate pretreatment by coagulation–flocculation. *Water Res.* 31 (11), 2775 - 2782.
- [29] E. Maranon, L. Castillon, Y.F.-Nava, A.F.- Mender and A.F.- Sanchez (2008) Coagulation– flocculation as a pretreatment process at a landfill leachate nitrification-denitrification plant, *Journal of Hazardous Materials* 156, 538 - 544.
- [30] X. Liu, X.M. Li, Q. Yang, X. Yue, T.T. Shen, W. Zheng, K. Luo, Y.H. Sun and G.M. Zeng (2012) Landfill leachate pretreatment by coagulation–flocculation process using iron-based coagulants: Optimization by response surface methodology. *Chemical Engineering Journal* 200 - 202, 39 - 51.
- [31] M. Nordinadlan, P. Palaniandy and H. Abdulaziz (2011) Optimization of coagulation and dissolved air flotation (DAF) treatment of semi-aerobic landfill leachate using response surface methodology (RSM). *Elsevier journal* 277, 74 - 82.
- [32] M. Vedrennea, R.V.- Medranoa, D.P.- Garciaa, B.A.F.- Uribed and J.G. Ibaneza (2012) Characterization and detoxification of a mature landfill leachate using a combined coagulation–flocculation/photo Fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials* 205 - 206, 208 - 215.
- [33] A.F. Cheibub, J.C. Campos and F.V. Dafonseca (2014) Removal of COD from a stabilized landfill leachate by physicochemical and advanced oxidative process. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 49, 1718 - 1726.
- [34] N. A.-Zeid, G. Nakhla, S. Farooq and E. O.- Twum (1995) Activated carbon adsorption in oxidizing environments. *Water Res.* 29, 653 - 660.
- [35] B. Morawe, D.S. Ramteke and A. Vogelpohl (1995) Activated carbon column performance studies of biologically treated landfill leachate. *Chem. Eng. Process.* 34, 299 - 303.

- [36] A. Imai, K. Onuma, Y. Inamori and R. Sudo (1995) Biodegradation and adsorption in refractory leachate treatment by the biological activated carbon fluidized bed process, *Water Res.* 29, 687 - 694.
- [37] N. Aghmohammadi, H. A.-Aziz, M.H. Isa and A.A. Zinatizadeh (2007) Powdered activated carbon augmented activated sludge process for treatment of semi-aerobic landfill leachate using response surface methodology, *Bioresour. Technol.* 98, 3570 - 3578.
- [38] J. Fettig, H. Stapel, C. Steinert and M. Geiger (1996) Treatment of landfill leachate by preozonation and adsorption in activated carbon columns, *Water Sci. Technol.* 34, 33 - 40.
- [39] T.A. Kurniawan, W.H. Lo and G.Y.S. Chan (2006) Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate, *J. Hazard. Mater.* 129, 80 - 100.
- [40] R. Calvet, M. Terce and J.C. Arvieu (1980) *Ann. Agron* 31, 385 - 427.
- [41] Y.J.M. Montgomery (1985) Consulting engineers, INS: Water treatment principals and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York.
- [42] W.J. Jr. Weber, P.M. MC Ginley and L.E. Katz (1991) *Water Res.* 25, 499 - 528.
- [43] M.A. F.- Garcia, J. R.- Utrilla, I. B.- Toleda and A.C. M.- Castilla (1998) *Langmuir* 14, 1880 - 1886.
- [44] R. Calvet, M. Terce and J.C. Arvieu (1980) *Ann. Agron.* 31, 33 - 62.
- [45] S.U. Khan (1980) *Fundamental aspects of pollution control and environmental science.* Elsevier, New York.
- [46] N. Senesi, Y. Chen, I. Z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin and B. Yaron (1989) Editors, Springer-Verlag, Berlin, pp. 37 - 90.
- [47] D. Cooney (1999) *Adsorption design for wastewater treatment.* Lewis, Publishers, Boca Raton FL.
- [48] I. Bouzaide, C. Ferronato, J. M. Covelon, M. E. Rammah and J. M. Herrmann (2004) Heterogeneous photocatalytic degradation of the anthraquinonic dye, Acid Blue 25 (AB25): a kinetic approach », *Chemistry* 168, 23 - 30.
- [49] C. E. Chitour (1992) *Physico-chimie des surfaces, volume 2, Les interfaces gaz-solide et liquide-solide.* Office des publications universitaires, Alger.
- [50] N. Benderdouche (2004) *Activation d'un précurseur naturel en vue de l'adsorption de cuivre, nickel et acide acétique,* Thèse doctorat. USTO Oran.
- [51] W. Stumm and J.J. Morgan (1981) *Aquatic chemistry, Ed.2, Wiley inter-science J., Wiley & sons.*

- [52] P.C. Hiemenz (1986) principals of colloid and surface chemistry, Ed., Marcel Dekker, NewYork, 353 - 419.
- [53] R. Calvet, M. Terce and J.C. Arvieu (1980) Ann. Argon 31, 239 - 257.
- [54] A. Imai, N. Iwami, K. Matsushige, Y. Inamori and R. Sudo (1983) Removal of refractory organics and nitrogen from landfill leachate by the microorganism-attached activated Carbon fluidized bed process, Wat. Res.17, 143 - 145.
- [55] M.T. Suidan, A.T. Schroeder, R. Nath, E.R. Krishnan and R.C. Brenner (1993) Treatment of cercla leachatesby carbon-assisted anaerobic fluidized beds. Wat.Sci.Tech. 27, 273 - 282.
- [56] M. Cotman and A. Z. Gotvajn (2010) Comparison of different physico-chemical methods for the removal of toxicants from landfill leachate, Journal of Hazardous Materials178, 298 - 305.
- [57] W.R. Roy and I. G. Krapae (1994) Adsorption and desorption of atrazine and deethylatrazine by low organic carbon geologic materials; J. Environ. Qual., 23, 549 - 556.
- [58] J. P. Gao, J. Maguhn, J. Spitzauer, A. Kettrup (1998) sorption of pesticides in the sediment of the TeufelsweiherPon (Southern Germany): Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH. Water Res., 32, p1662 - 1672.
- [59] M. V. C. Sasti (1942) Indian Instt. Science Quart. J5, 162.
- [60] M. J. Dai (1994) Colloid Interface Science, 164, 223.
- [61] L. Wei, T. Hua, Q. Zhou, S. Zhang and L. Fengxiang (2010) Treatment of stabilized landfill leachate by the combined process of coagulation/flocculation and powder activated carbon adsorption, Desalination 264, 56 - 62.
- [62] E. Diamadopoulos (1994) Characterization and treatment of recirculation stabilized leachate, Water Res. 28, 2439 - 2445.
- [63] K.Y. Foo and B.H. Hameed (2009) An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process, Journal of Hazardous Materials171, 54 - 60.
- [64] S. Lagergren (1898) Zur Theorie der sogenannten adsorption geloster Stoffe, Kungliga svenska vetenskapsaka demiens. Handlingar band. 24, 1 - 39.
- [65] G. Mckay, H. Ys (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochem ; 34, 451- 65.
- [66] F.J. Rivas, F.J. Beltran, O. Gimeno, J. Frades and F. Carvalho (2006) Adsorption of landfill leachate onto activated carbon Equilibrium and kinetics. Journal of Hazardous Materials B131, 170 - 178.

# Chapitre IV

## Modélisation de la lixiviation en mode Batch

## Introduction

Dans cette partie de la thèse, la technique de lixiviation est utilisée pour estimer le caractère polluant de certaines catégories de déchets. D'une manière générale, la technique en question consiste à déterminer le potentiel de relargage par percolation sur support solide. Dans notre cas, le déchet est assimilé à ce dernier afin d'y relarguer les polluants. Certains travaux [1 - 3] soulignent l'efficacité de l'utilisation des tests de lixiviation en batch pour déterminer l'impact environnemental des déchets. En ce qui concerne ce travail, nous avons pensé réaliser les mêmes tests avec l'eau et le lixiviat séparément.

Une étude de modélisation s'en suit pour comprendre les différentes interactions physicochimiques entre les déchets et le lixiviat dans un premier temps. La même approche sera utilisée pour aider à la décision pour préconiser un traitement pour le lixiviat.

### IV.1. Solutions lixiviantes utilisées

Les solutions lixiviantes choisies sont les suivantes :

- (i) L'eau distillée, elle permet d'avoir une approche quantitative du phénomène de relargage du déchet, en réalisant un lessivage de la pollution stockée ;
- (ii) Le lixiviat de la décharge de Mostaganem (CET), ayant pour objectif de se rapprocher de conditions d'une décharge où l'eau qui percole n'est pas de l'eau distillée mais un jus chargé.

Les essais de lixiviation permettront de donner des informations sur la capacité maximale de relargage du déchet.

La lixiviation consiste, d'après la norme EN 12457-2 [4], à réaliser une extraction liquide/solide d'un déchet par une solution aqueuse. Les analyses sont ensuite effectuées sur le lixiviat obtenu.

Les déchets concernés par la lixiviation appartiennent issues des déchets ménagers de la wilaya de Mostaganem. Il s'agit en l'occurrence de :

- (i) la sciure de bois(Ls) ;
- (ii) papier-carton (Lpc) ;
- (iii) déchets putrescibles(Lp).

### IV.2. Tests de lixiviation- Approche expérimentale

Les échantillons de déchets ont été séchés à l'étuve à  $(105 \pm 2)$  °C, durant 24 heures et broyés à une taille inférieure à 4 mm. Le broyage permet un meilleur contact solide-liquide et l'homogénéisation du mélange. Pour cela, un échantillon de 100 g de déchet sec a été mélangé

à 800 ml d'eau distillée selon le ratio massique liquide/solide = 8. Ce ratio a été ainsi choisi pour des raisons purement techniques permettant d'avoir une bonne homogénéité du solide avec le liquide et des volumes suffisants de prélèvements significatifs pour l'analyse. Le mélange est ensuite placé sous agitation dans une cuve agitée selon le modèle d'un réacteur batch. La température est maintenue constante à  $(20 \pm 2)$  °C du début de la lixiviation jusqu'à atteindre l'équilibre de relargage.

Cinq prélèvements sont effectués sur le mélange à l'aide d'une seringue (1, 3, 5, 24 et 48 heures). Les échantillons prélevés aux différents temps de contact sont ensuite centrifugés à 500 tours/min pendant 15 minutes. Le surnageant est récupéré puis filtré sur des filtres de  $0,45 \mu\text{m}$ . L'analyse des paramètres (DCO, pH, conductivité) s'effectue sur le filtrat.

Comme nous l'avons déjà mentionné, ces tests sont réalisés avec l'eau distillée puis avec le lixiviat.

#### IV.2.1 Lixiviation dans l'eau distillée

La matière organique relarguée par les déchets est mesurée aux différents temps de contact à l'aide des paramètres DCO, conductivité et pH. Ceci permet d'estimer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de relargage et de déterminer la valeur maximale de la demande chimique en Oxygène. La figure IV.1 montre l'évolution de la DCO de trois catégories de déchets en fonction de temps de contact.

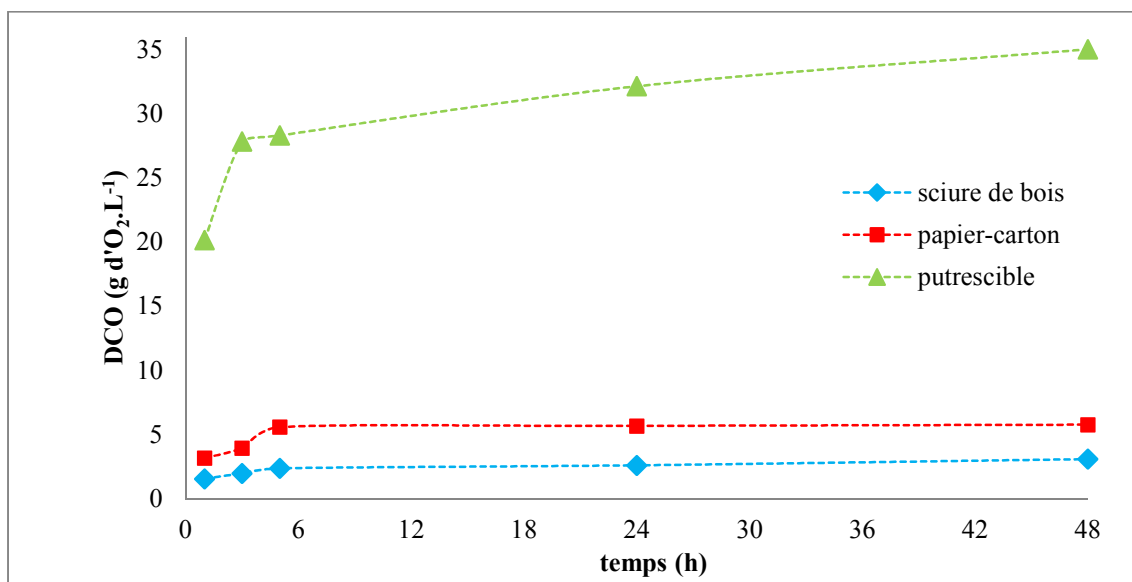
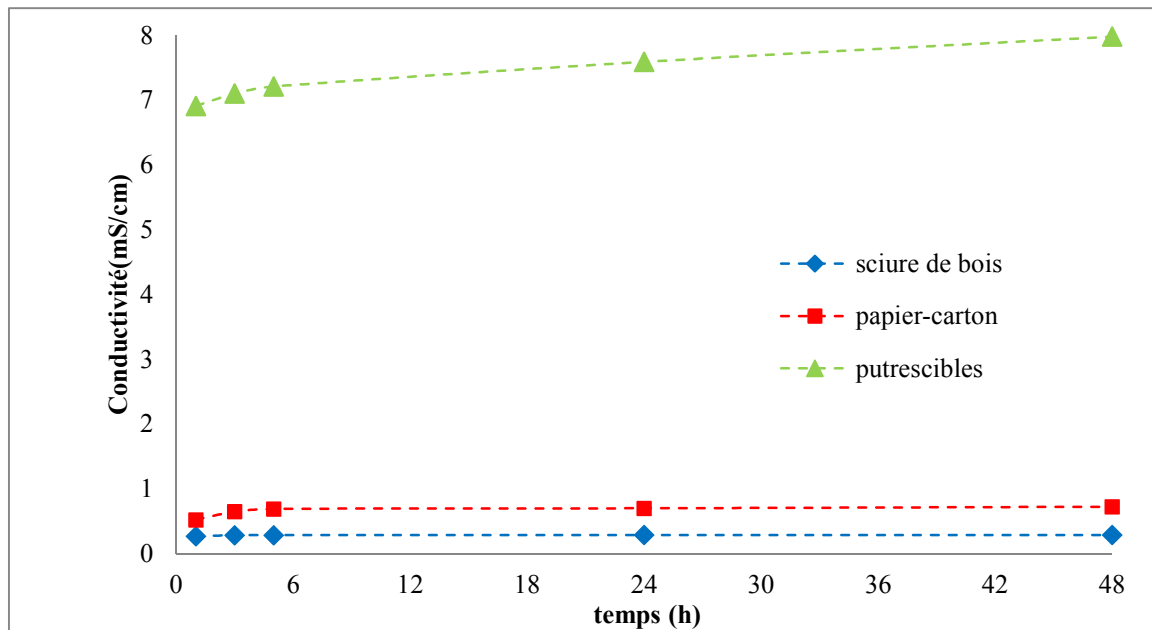


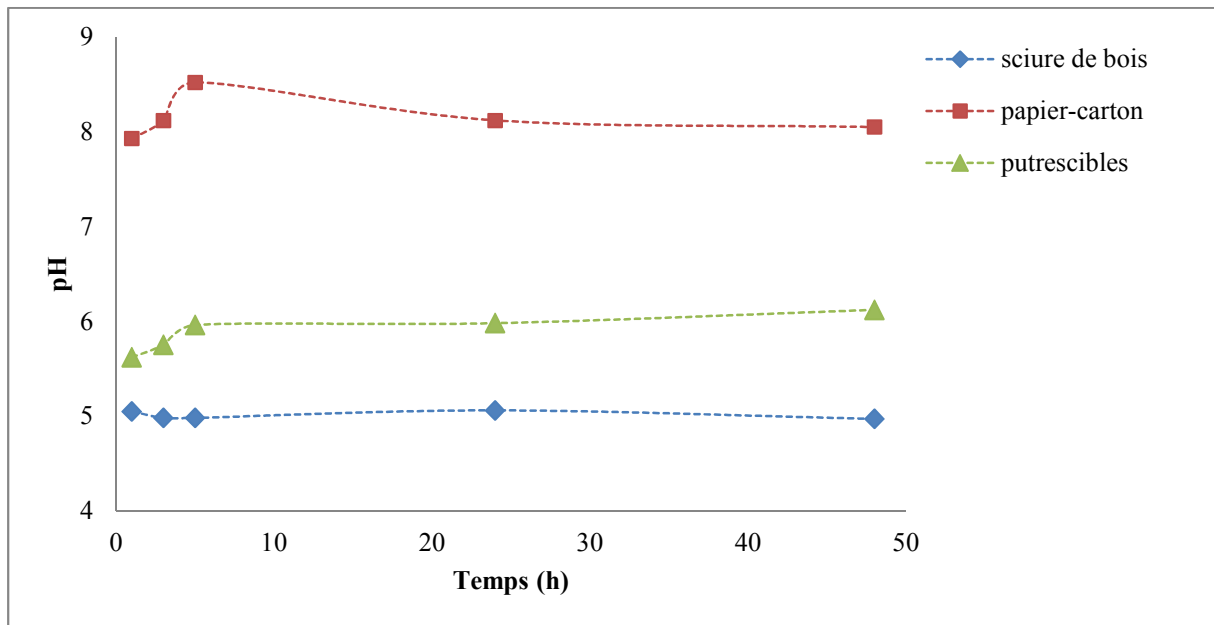
Figure IV.1. Potentiel de relargage en DCO déchet/eau



**Figure IV.2.** Evolution de la conductivité de trois catégories de déchets en fonction de temps de lixiviation

Les déchets fermentescibles possèdent un fort potentiel de pollution organique avec une DCO de  $35 \text{ g d'O}_2 \text{ L}^{-1}$  qui est obtenue après une lixiviation de 48 h dans l'eau. Les déchets papier-carton et sciure de bois relarguent une quantité de matière organique moins importante comprise entre 3 et  $6 \text{ g d'O}_2 \text{ L}^{-1}$ . La présence de matière organique dans ces déchets est évidente puisqu'elle rentre dans sa constitution. Les fermentescibles étant biodégradables sont placés en tête de classement vu leur nature biodégradables. L'eau ne fait qu'accélérer le processus de bio-décomposition. Le papier-carton, un déchet rentrant dans la sous catégorie des solides-mous, semble libérer davantage de matière que la sciure de bois à cause des additifs chimiques faisant partie de son ossature chimique. Même constatation pour la conductivité comme le souligne la figure IV.2. La conductivité des déchets fermentescibles reste relativement plus très élevée par rapport aux autres catégories : putrescibles avec  $7,98 \text{ mS.cm}^{-1}$  ainsi que le papier-carton  $0,720 \text{ mS.cm}^{-1}$  et la sciure de bois avec  $0,287 \text{ mS.cm}^{-1}$ . Cette augmentation en fonction du temps de contact est due à la solubilisation de nombreuses substances contenues dans les déchets.

La figure IV.3 présente la variation temporelle pour chaque type de déchet.



**Figure IV.3.** Evolution du pH de trois catégories de déchets en fonction de temps de lixiviation

Le pH de relargage de la matière organique des déchets putrescibles et sciure de bois est compris entre 5 et 5,5, pH moyennement acide. Les déchets en question contiennent naturellement des acides carboxyliques responsables de l'acidité observée. Par ailleurs, le pH de papier-carton atteint la valeur 8 indiquant une légère basicité à cause de la présence de substances alcalines présentes dans la matrice constituante du papier essentiellement le carbonate de calcium [5].

#### IV.2.2 Lixiviation dans lixiviat

La même procédure utilisée pour lixiviation avec de l'eau distillée est réalisé avec le lixiviat. Les paramètres DCO, conductivité et le pH sont mesurés à différent temps de contact. Le lixiviat du CET de Mostaganem, dont quelques caractéristiques physicochimiques sont résumées dans le tableau IV.1, a été dilué de 150 fois et employé dans cette partie.

Tableau IV.1. Les caractéristiques physico-chimiques de lixiviat

Paramètres	Concentrations
pH	5,19
DCO (mg d'O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	360,00
DBO <sub>5</sub> (mg d'O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	105,00
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	10,00
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	21,94
Conductivité (µs/cm)	236,00

Les figures IV.4-6 présentent la lixiviation par ce lixiviat pendant 48 h en présence de trois types de déchets.

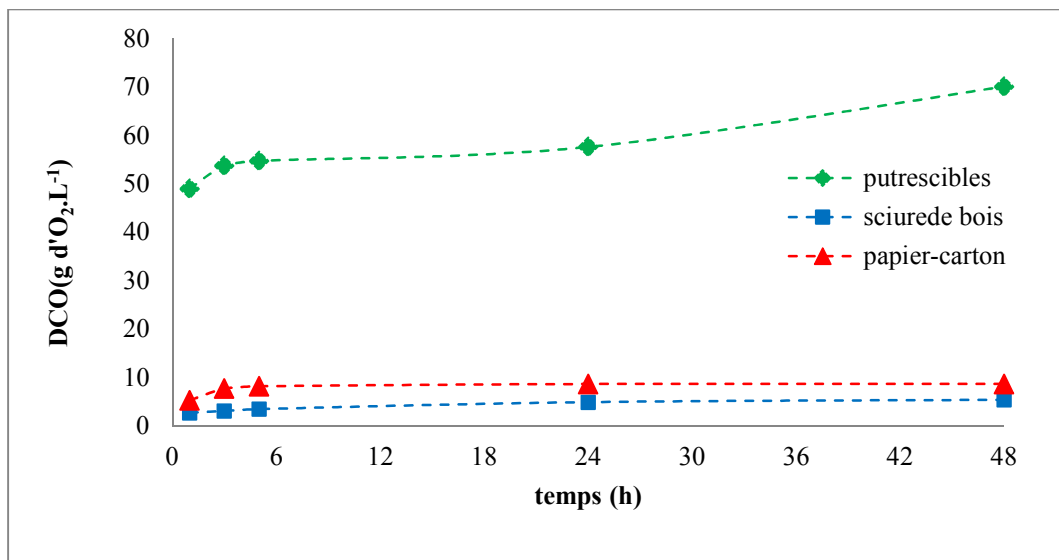
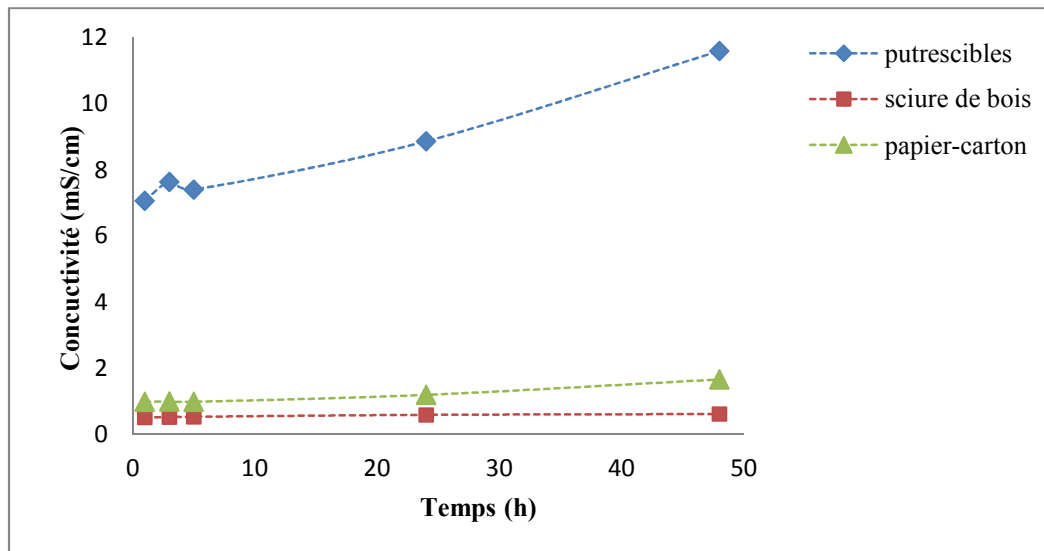
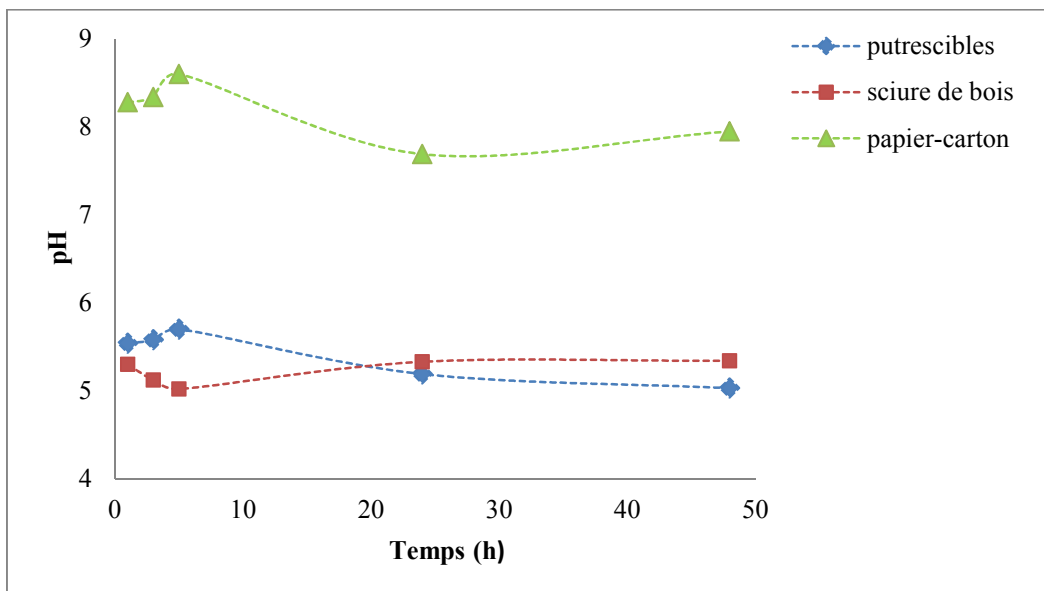


Figure IV.4. Potentiel de relargage en DCO/lixiviat



**Figure IV.5.** Evolution de la conductivité des trois catégories de déchets en fonction de temps de lixiviation



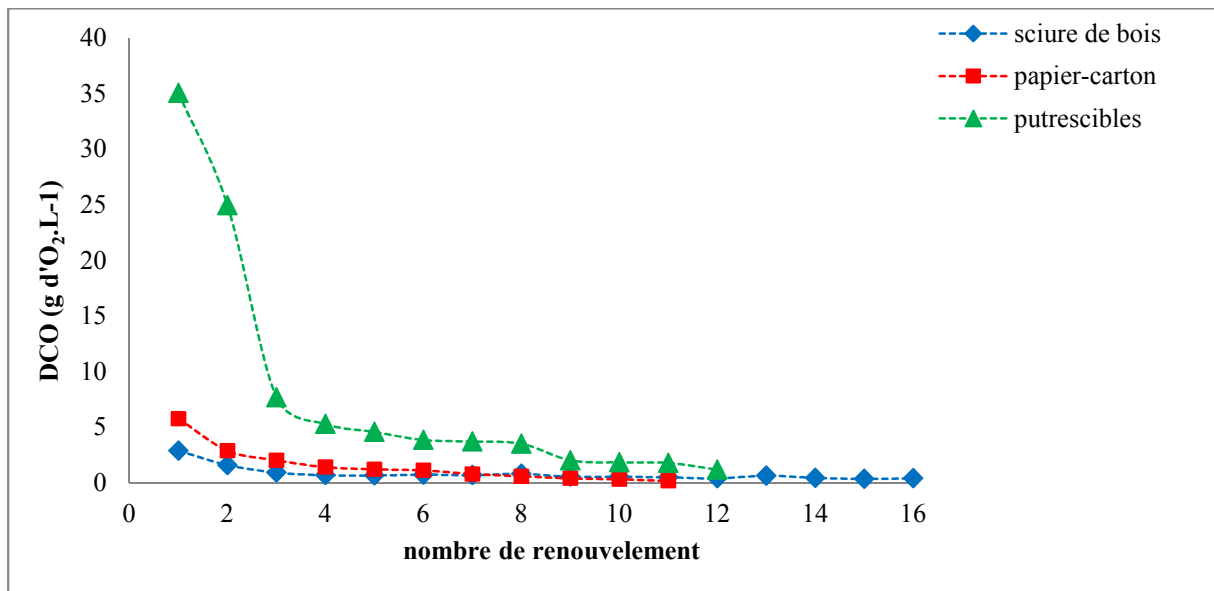
**Figure IV.6.** Evolution du pH des trois catégories de déchets en fonction de temps de lixiviation

La lixiviation en présence de lixiviat donne les mêmes profils cinétiques mais quantitativement différents. La DCO relarguée suite à la lixiviation par le lixiviat a augmenté en fonction de temps, ce qui est en accord avec les résultats obtenus dans l'eau distillée. On a remarqué aussi que la DCO relarguée lors de la lixiviation dans le lixiviat a augmenté pour les trois déchets par rapport à celle mesurée dans l'eau distillée. Ce résultat est en accord avec le travail de Feuillade et al [6], qui ont trouvé les mêmes résultats.

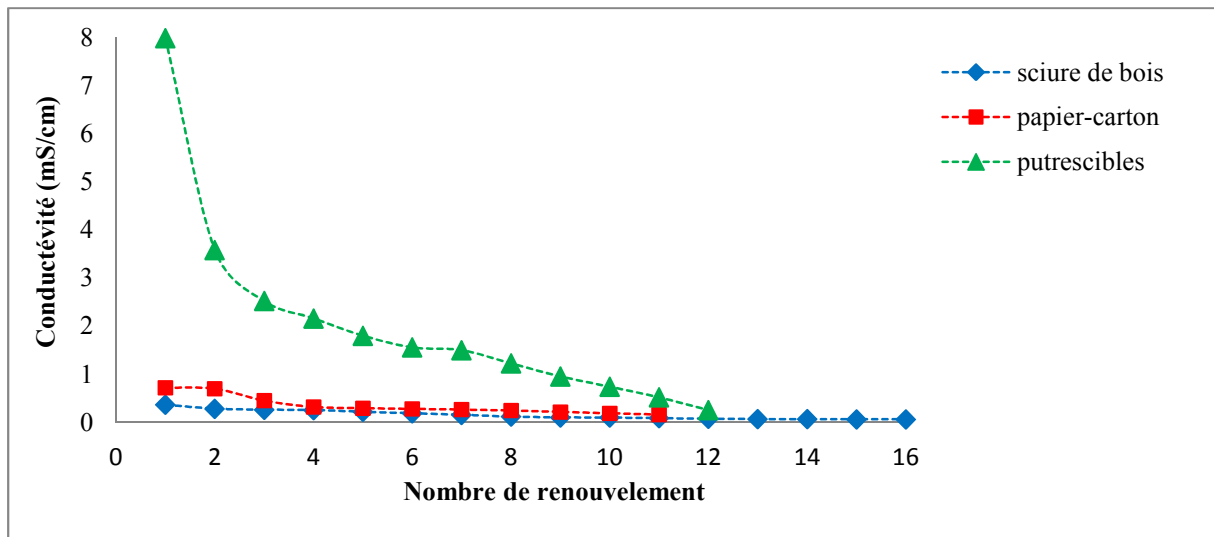
### IV.3 Lixiviation des différentes catégories de déchets avec renouvellement de l'eau distillée

Dans cette partie, les tests de lixiviation ont consisté à lessiver une même quantité de déchet (100 g) avec renouvellement de l'eau distillée, toutes les 24 heures. Ceci permet d'estimer l'épuisement du pouvoir polluant.

La matière organique relarguée a été mesurée par la DCO, conductivité et pH. Les résultats obtenus ont permis d'estimer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de relargage, de déterminer la valeur maximale de la DCO et le nombre de renouvellement qui a été nécessaire pour un lessivage complet. Les résultats obtenus pour chaque déchet sont représentés dans la Figure IV.7.



**Figure IV.7.** Quantité de DCO relarguée par différents catégories déchet dans l'eau distillée en fonction du nombre de renouvellements



**Figure IV.8.** Evolution de la conductivité relarguée par différents catégories déchet dans l'eau distillée en fonction du nombre de renouvellement

La figure IV.7 montre une extraction successive de matières oxydables en fonction du nombre de renouvellement de l'eau. Le premier renouvellement a donné un lessivage de matière organique oxydable important pour les trois déchets avec 32,1, 5,63 et 2,59 g d'O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> pour les fractions putrescible, papier-carton et sciure de bois, respectivement.

Le relargage est très important pour les trois premiers renouvellements pour les trois déchets, donnant une DCO de matière relarguée de 67,7 g d'O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> pour les putrescibles 10,6 g d'O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> pour le papier-carton et 5,4 g d'O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> pour la sciure de bois. Après le troisième renouvellement, la quantité relarguée diminue lentement, ce qui est expliqué par l'épuisement de la matière organique. La charge globale en matière oxydable, après les 12 renouvellements donne 95,3 g d'O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> pour les putrescibles, 16,5 pour le papier-carton et 12,9 g d'O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> pour la sciure de bois. Ces résultats montrent que le potentiel de lessivage varie d'un type de déchet à un autre et dans le cas d'une décharge, ils seront responsables d'un potentiel de pollution élevé sous l'effet de fortes précipitations [3].

## IV.4. Traitement des lixiviats relargués

### IV.4.1. Traitement des lixiviats relargués par procédé Fenton

Le traitement d'effluent complexes tels que les lixiviats relargués des déchets ménagés nécessite de mettre en œuvre des procédés de traitement afin de répondre aux normes de rejet strictes [7, 8].

Dans cette étude, nous allons aborder le traitement de lixiviat relargué par chaque catégorie des déchets (sciure de bois, papier-carton, déchet putrescibles) par le procédé Fenton.

Le dispositif utilisé pour le traitement de lixiviat relargué est présenté dans le chapitre III.

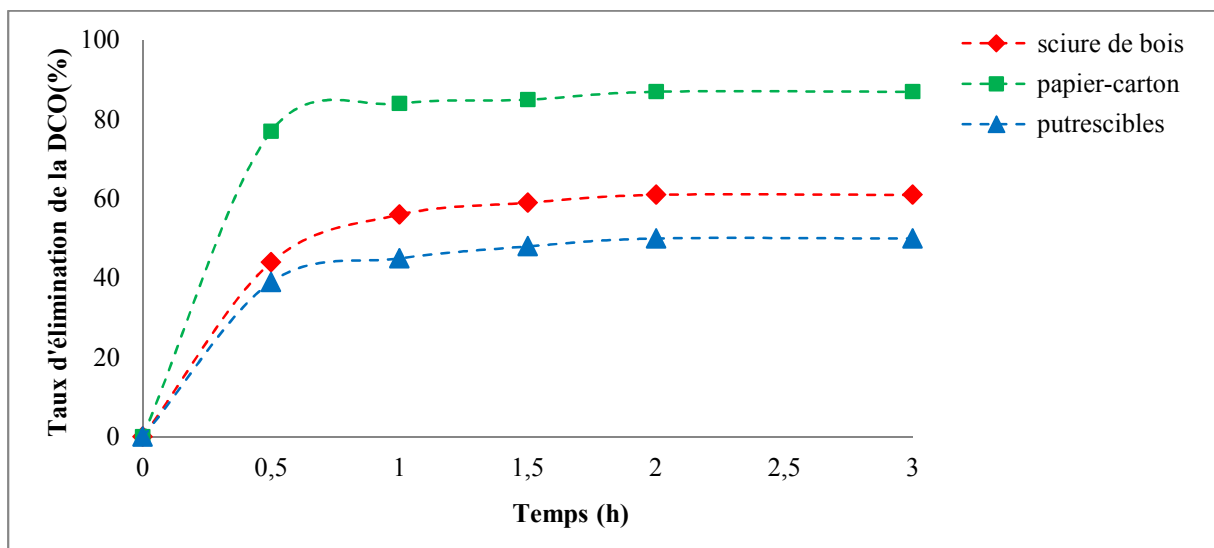
Nous avons traité les trois lixiviats relargués par les trois catégories de déchet caractérisé par une DCO initiale de  $1000 \text{ mg d'O}_2 \text{ L}^{-1}$ , pour chaque série d'expérience, on prépare des dilutions à partir d'une solution mère stockée à  $4^\circ\text{C}$ .

Le rapport  $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$  égale à 4, qui a été optimisé dans le chapitre III.

La température et le pH des solutions traitées sont respectivement de  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  et 2,8; le temps hydraulique est de 60 mn.

Pour chaque 30 min, nous avons prélevé les échantillons pour mesurer la DCO.

La figure IV.9 exprime les variations des taux de dégradation de lixiviat en fonction de temps de traitement par procédé Fenton pour chaque catégorie de déchet.



**Figure IV.9.** Cinétique de la dégradation de lixiviat relargué par procédé Fenton ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6800 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 2800 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 2,5$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

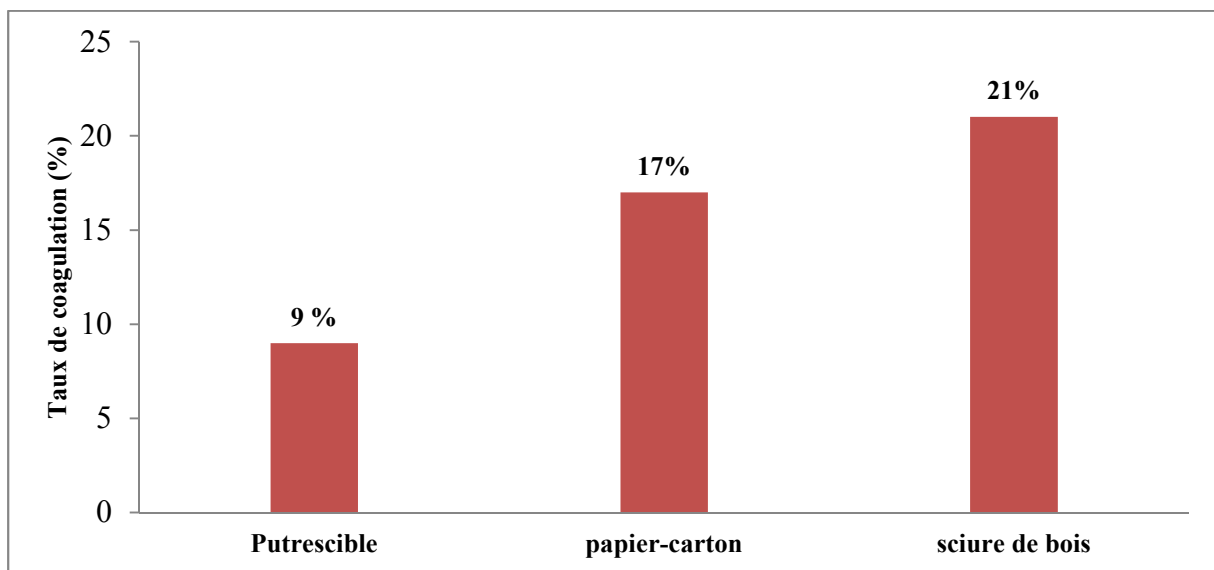
La figure IV.9 montre que le taux de dégradation augmente en fonction du temps de traitement pour chaque catégorie de déchet. Après trois heures de traitement par procédé Fenton, la dégradation atteint un maximum de : 50%, 87% et 61% pour de Lp, Lpc et Ls, respectivement. Les taux de dégradation obtenus pour les lixiviats ne sont pas élevés, ce qui est souvent attribué à leurs compositions complexes. Pendant l'oxydation, la matière organique est dégradée jusqu'à formation des sous-produits finaux par des réactions d'oxydation qui sont principalement constitués d'acides organiques à chaîne courte difficiles à oxyder [9].

#### IV4.2. Traitement des lixiviats relargués par coagulation

L'idée de ce procédé est d'éliminer la fraction organique adsorbée sur les colloïdes et les matières en suspension, i.e., la DCO dure, et de poursuivre le traitement avec le procédé Fenton afin de dégrader la DCO soluble.

L'étude de la coagulation est réalisée dans l'appareil jar-test, les analyses sont effectuées sur le surnageant de l'échantillon. La concentration de coagulant est fixée de  $0,3 \text{ g L}^{-1}$  (concentration optimale).

La figure IV.10. montre la diminution de la DCO pour chaque catégorie.

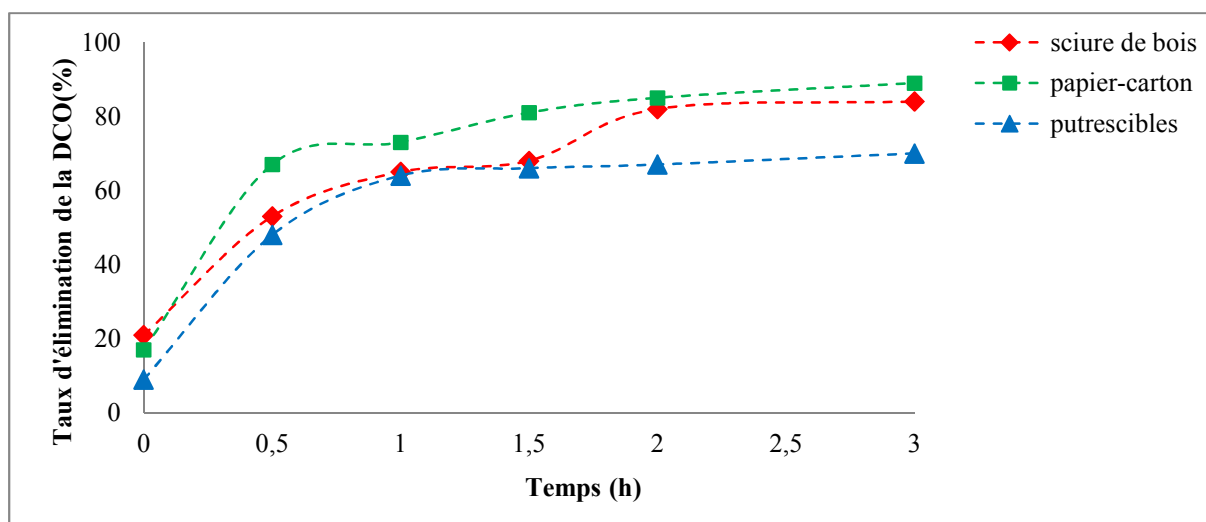


**Figure IV.10.** Traitement de catégories de déchet par coagulation

La figure IV.10 montre la variation de la DCO traitée par coagulation en fonction du type de déchet. On remarque que le taux de coagulation varie en fonction du type de déchet, il est de 9% pour les déchets putrescibles, 17% pour le papier-carton et de 21% pour la sciure de bois.

#### IV.4.3. Traitement des lixiviats relargués par couplage coagulation-Fenton

Le lixiviat relargué traité par coagulation à la concentration optimale de coagulant ( $0,3 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) est dégradé par le procédé Fenton à des concentrations optimales des réactifs ( $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). La figure IV.11 montre la variation de pourcentage d'abattement de la DCO de lixiviat relargué en fonction de temps de traitement.



**Figure IV.11.** Cinétique de la dégradation de lixivait prétraité par procédé Fenton ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6800 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 2800 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 2,8$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

Le procédé Fenton initié par une coagulation en présence de  $\text{FeCl}_3$ , améliore les résultats avec un abattement de la DCO de 70%, 89% et 84% pour Lp, Lpc et Ls respectivement.

Dans la méthode combinée, l'efficacité de la première étape est un paramètre important qui influence la seconde et, par conséquent, l'efficacité du processus global.

Sur la base de ces résultats, Barbusiński et al ont intégré la coagulation au procédé Fenton et ont amélioré les taux d'abattement de la DCO [10] pour le traitement des lixiviats des centres d'enfouissement technique non biodégradables.

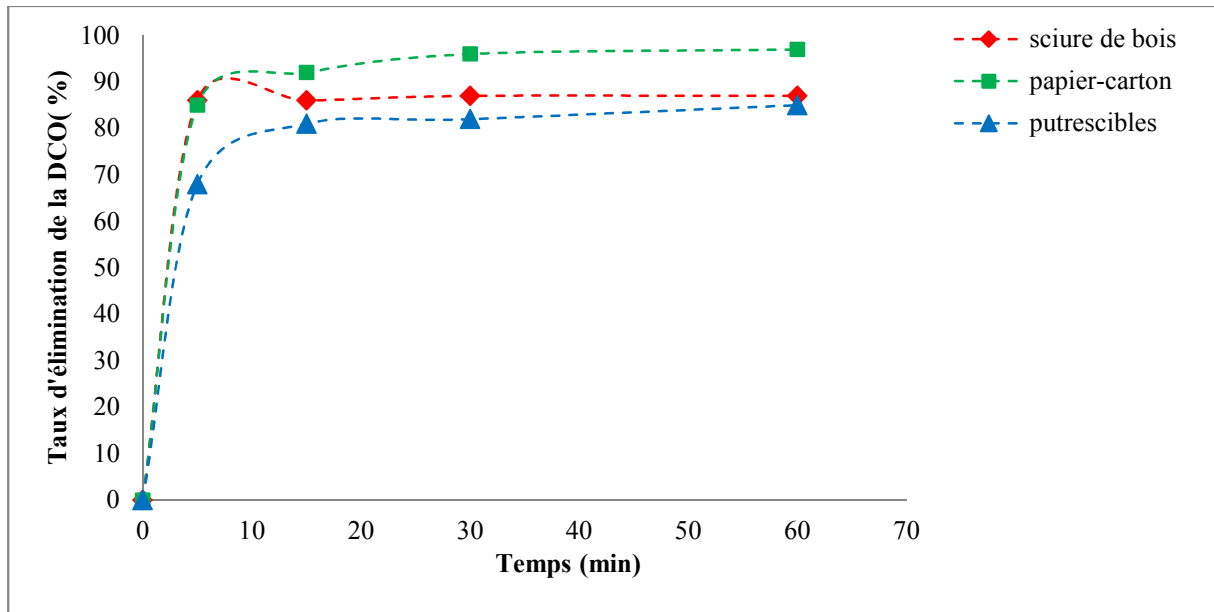
Ces résultats peuvent être expliqués la coagulation qui élimine les particules colloïdales qui sont rendent difficile la dégradation par les radicaux hydroxyyles générés par le procédé Fenton. Plusieurs études ont été faites sur la combinaison entre le procédé Fenton et la coagulation-flocculation [11, 12]. Cette dernière est utilisée comme un prétraitement pour éliminer les particules colloïdales.

#### IV.4.5. Traitement de lixiviat relargué par adsorption

Dans cette étude nous avons traité les lixiviats relargués par un autre procédé qui est l'adsorption sur un charbon actif en poudre. La quantité optimale de CAP trouvée ( $60 \text{ g L}^{-1}$ ) a été appliquée au traitement de tous les lixiviats (Lp, Lpc et Ls).

Les échantillons sont préparés à partir des déchets précédents avec une DCO initiale de  $1000 \text{ mg d'O}_2 \text{ L}^{-1}$  puis ont été mélangés avec une quantité du charbon actif de  $3 \text{ g}$  pour des volumes de  $50 \text{ ml}$  de lixiviat relargué et placés sous agitation pendant  $15 \text{ min}$ . Les échantillons prélevés ont été centrifugés pendant  $30 \text{ min}$  à  $3000 \text{ tours/min}$ , l'analyse de la DCO se fait sur le surnageant.

La Figure IV.12 montre la variation de pourcentage de la DCO en fonction de temps de traitement pour les trois catégories de déchets.



**Figure IV.12.** Cinétique de traitement de lixiviat relargué par adsorption sur charbon actif en poudre

La figure IV.12 montre que la DCO diminue très rapidement en fonction du temps de contact. Dans les premières minutes (5 min), le pourcentage atteint 68%, 85% et 86% pour Lp, Lpc et Ls respectivement.

Après 60 min de traitement, il atteint un maximum de 85%, 97% et 87% pour les trois lixiviats étudiés.

Les résultats obtenus dans cette partie seront exploités dans la partie de modélisation ci-dessous.

#### IV.5. Lixiviation : approche de modélisation

Les essais de lixiviation ont été effectués en utilisant deux méthodes:

- (i) sans renouvellement d'eau distillée ;
- (ii) avec renouvellement d'eau distillée.

La modélisation mathématique de ces deux procédés vise à comprendre les mécanismes de migration solide/liquide. Pour répondre à cette préoccupation, une approche d'ingénierie a été adoptée. L'autre objectif serait de proposer une aide à la décision pour le traitement des lixiviats.

Les modèles mathématiques utilisés sont classiques et très connus en transfert de matière. Il s'agit en l'occurrence de la loi générale de la conservation de la matière écrite sous la forme :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + u \frac{\partial C}{\partial x} + r \quad (\text{IV.1})$$

Tels que:  $D_e$  ( $m^2/s$ ) est le coefficient effectif de diffusion de l'élément étudié,  $C$  ( $mg$  d' $O_2.L^{-1}$ ) est la concentration de la demande chimique en oxygène,  $t$  (min) est le temps de lixiviation et  $x$  (cm) est l'axe de diffusion,  $u$  (m/s) est la vitesse de la convection et  $r$  est la réaction chimique entre lixiviat et le support solide.

Dans le cas de cette étude, la convection et la réaction chimique sont omises des calculs. Toutes contributions de part et d'autres seront incluses dans la diffusion moléculaire effective. En conséquence l'équation (IV.1), connue sous le nom de 2<sup>ème</sup> loi de Fick, deviendra comme suit :

$$\forall x \in [0, h], \quad \frac{\partial C}{\partial t} = -D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{IV.2})$$

Pour résoudre analytiquement cette équation, des conditions initiales et aux limites s'imposent. Dans ce contexte, deux approches ont été adoptées :

Approche (1) : si la durée de la lixiviation est suffisamment longue pour atteindre l'épuisement (saturation) du soluté initialement contenu dans le solide, les valeurs initiales et les conditions aux limites seront les suivantes:

- $C(x, 0) = C_0$  : c'est la concentration initiale uniforme de solide.
- $C(0, t) = C_i$  : c'est la concentration de l'interface liquide-solide
- $x=h \rightarrow \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=h} = 0$

Dans ce cas c'est-à-dire pour la lixiviation d'un bloc d'épaisseur finie  $h$ , la solution analytique devient la suivante:

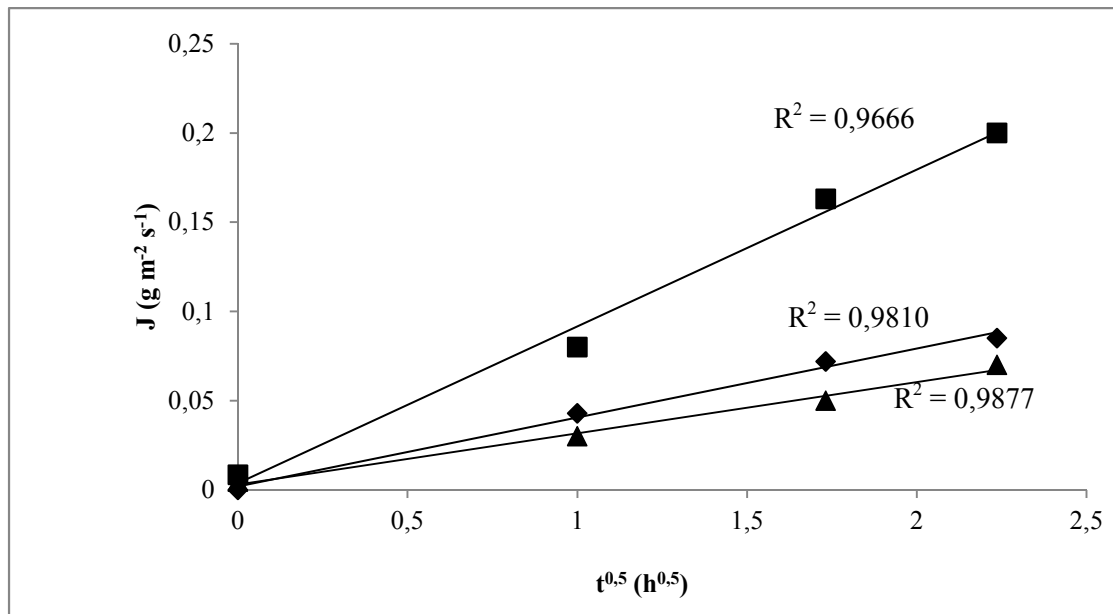
$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_e t}} \quad (\text{IV.3})$$

L'équation (IV.3) définira le modèle de la «diffusion saturée» que nous appliquerons pour expliquer les résultats expérimentaux des deux méthodes de lixiviation avec et sans renouvellement.

Le flux de matière  $J(t)$  transféré à travers l'interface vers le lixiviat est proportionnel à la racine carrée du temps. Le calcul donne l'équation suivante :

$$J(t) = -D_e \left. \frac{\partial C}{\partial t} \right|_{x=0} = C_0 \sqrt{\frac{D_e}{\pi}} \sqrt{t} \quad (\text{IV.4})$$

D'après l'équation (IV.4), la représentation graphique de  $J(t)$  en fonction de  $\sqrt{t}$  donne une ligne droite passant par l'origine ayant  $C_0 \sqrt{\frac{D_e}{\pi}}$  comme pente. Connaissant la valeur initiale de la DCO ( $C_0$ ), il est possible de calculer le coefficient effectif  $D_e$  spécifique à chaque solide. La figure IV.13 présente la variation de la densité de flux de lixiviation de DCO  $J(t)$  en fonction de  $\sqrt{t}$ .



**Figure IV.13.** Flux de lixiviation avec de l'eau non renouvelable de: (■) Putrescibles, (◆) Papier-carton (▲) sciure de bois

Les courbes obtenues sont d'une linéarité presque parfaite, ce qui donne accès aux coefficients de diffusion effectifs. Ils sont de l'ordre de  $10^{-10}$ ,  $10^{-11}$  et  $1,2 \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s pour les putrescibles, le papier-carton et la sciure de bois, respectivement. Ces coefficients sont nécessaires quant à l'utilisation d'un déchet dans le cas d'un CET à une échelle réelle.

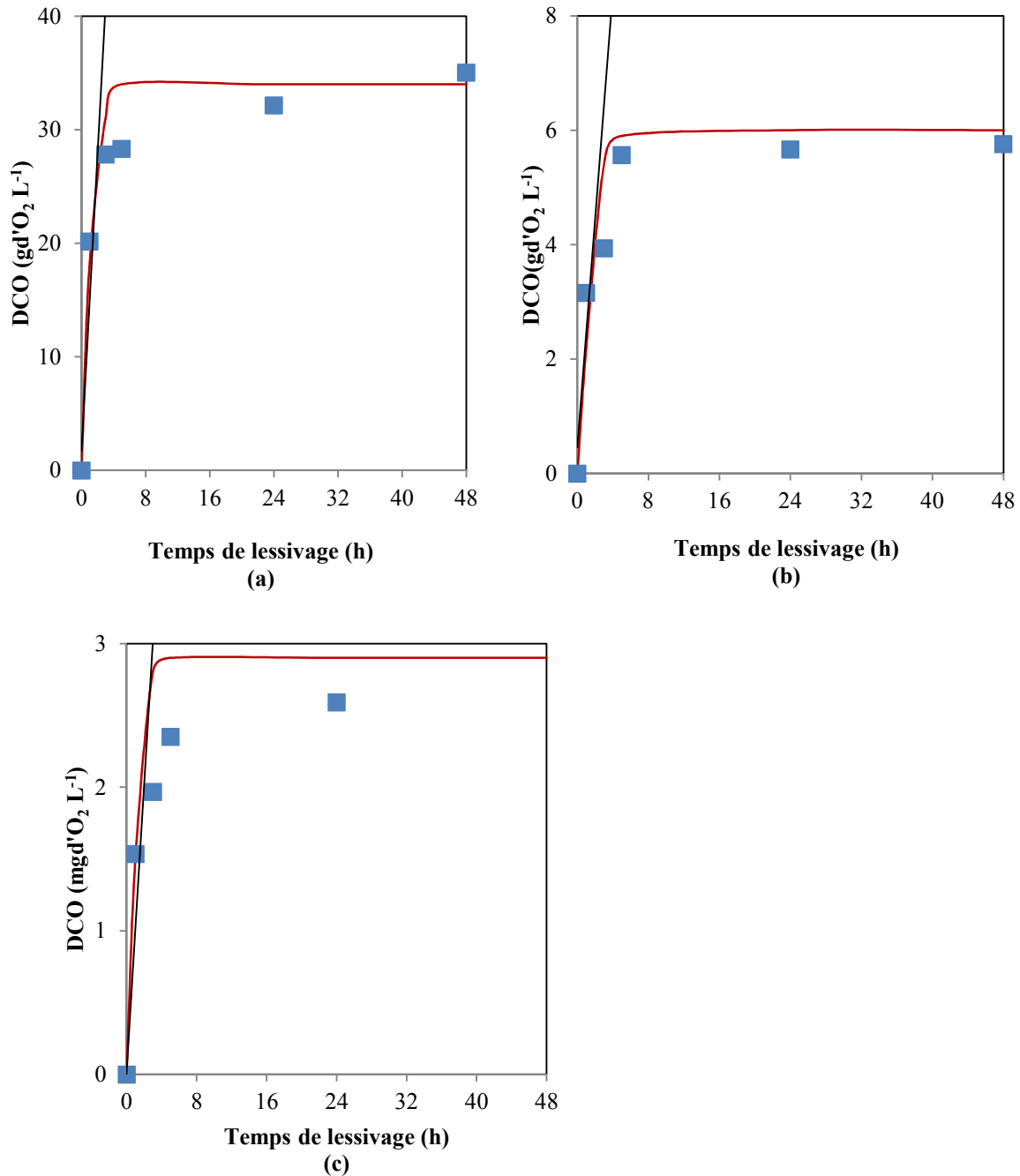
Approche (2): il est intéressant de simuler le processus de lixiviation en utilisant le modèle semi-infini. Ce modèle peut être présenté avec la même approche que le premier mais avec un changement au niveau des conditions aux limites. Dans ce cas le solide aura une hauteur infinie ( $x = h \rightarrow \infty$ ). Les conditions seront les suivantes :

- $C(x, 0) = C_0$  qui est la concentration initiale du solide
- $C(0, t) = C_i$  qui est la concentration dans l'interface liquide-solide

Dans ce cas, la solution de l'équation (IV.2) peut être explicite comme suit :

$$C(x, t) = C_i \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_e t}} \right) + C_0 \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_e t}} \quad (\text{IV.5})$$

L'équation (IV.5) traduira le modèle de « la diffusion non saturée ». Dans ce qui suit, il sera appliqué sur les lixiviations avec et sans renouvellement de la phase de percolation puisque l'on a estimé les coefficients effectifs de diffusion. La figure IV.14 présente les tracés du modèles et ceux issus de l'expérience.



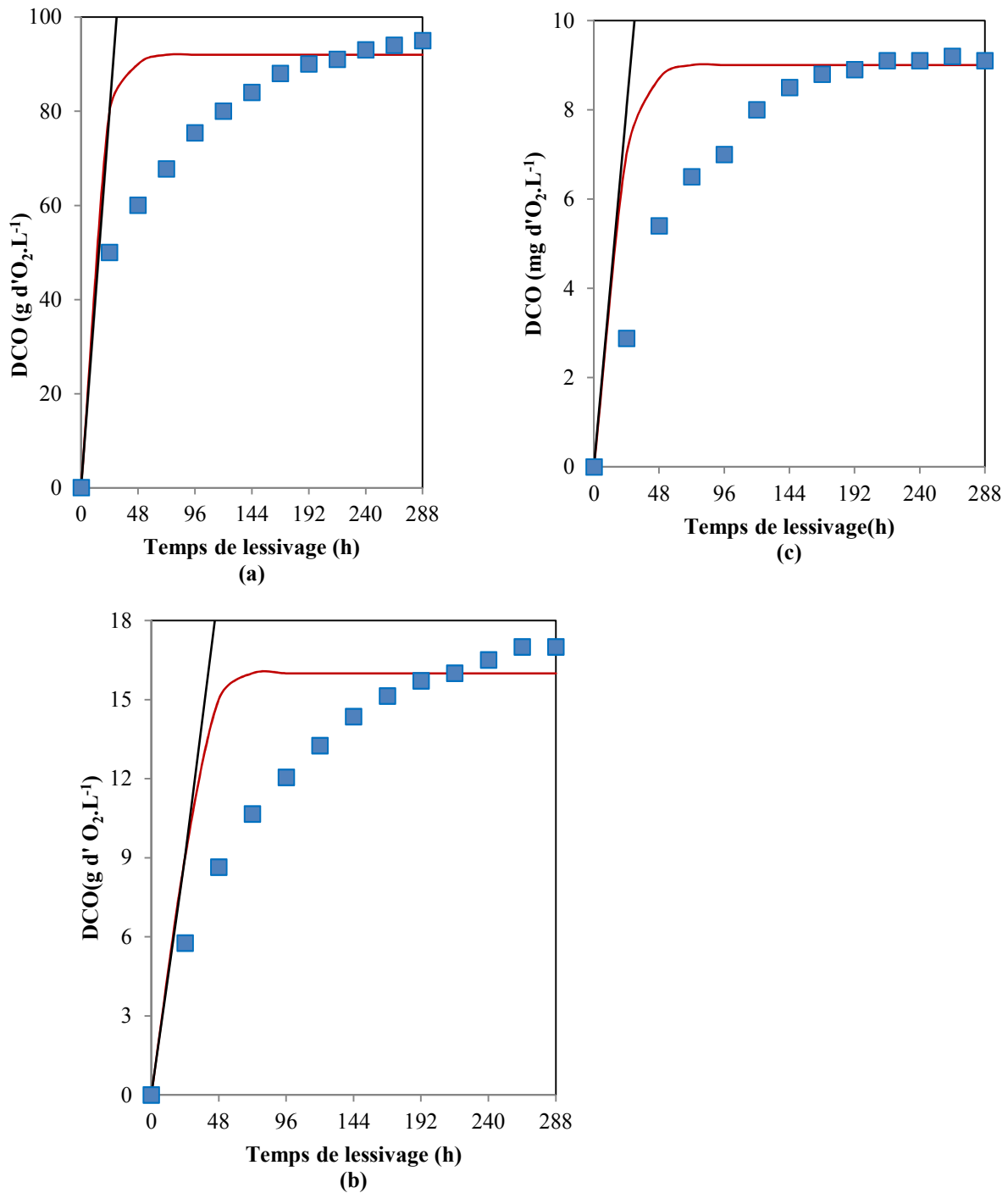
**Figure IV.14.** Lixiviation avec de l'eau non renouvelable de: **(a)** Putrescibles, **(b)** papier-carton **(c)** sciure de bois. (■): expérimentation, (—) simulation en utilisant le modèle de diffusion saturée, et (—) simulation en utilisant le modèle de diffusion insaturée.

Il semble que l'épuisement de la charge organique soit sensible au-delà de 8 h pour les trois matériaux. En effet, la fraction résiduelle caractérisée par une très faible intensité n'est pas prévue par le modèle. Cette déviation s'explique par : (i) la présence de la matière en suspension et (ii) les caractéristiques de la porosité [13].

Afin de valider l'équation (IV.4.), nous avons tracé la variation du flux  $J(t)$  en fonction de  $\sqrt{t}$  mentionné dans la figure IV.16. Les coefficients de diffusion effectifs étaient de  $10^{-10}$ ,  $10^{-11}$  et  $1,2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  pour les putrescibles, le papier-carton et la sciure de bois, respectivement. Ces coefficients sont nécessaires pour prendre une décision de soutien pour une utilisation possible dans des cas réels.

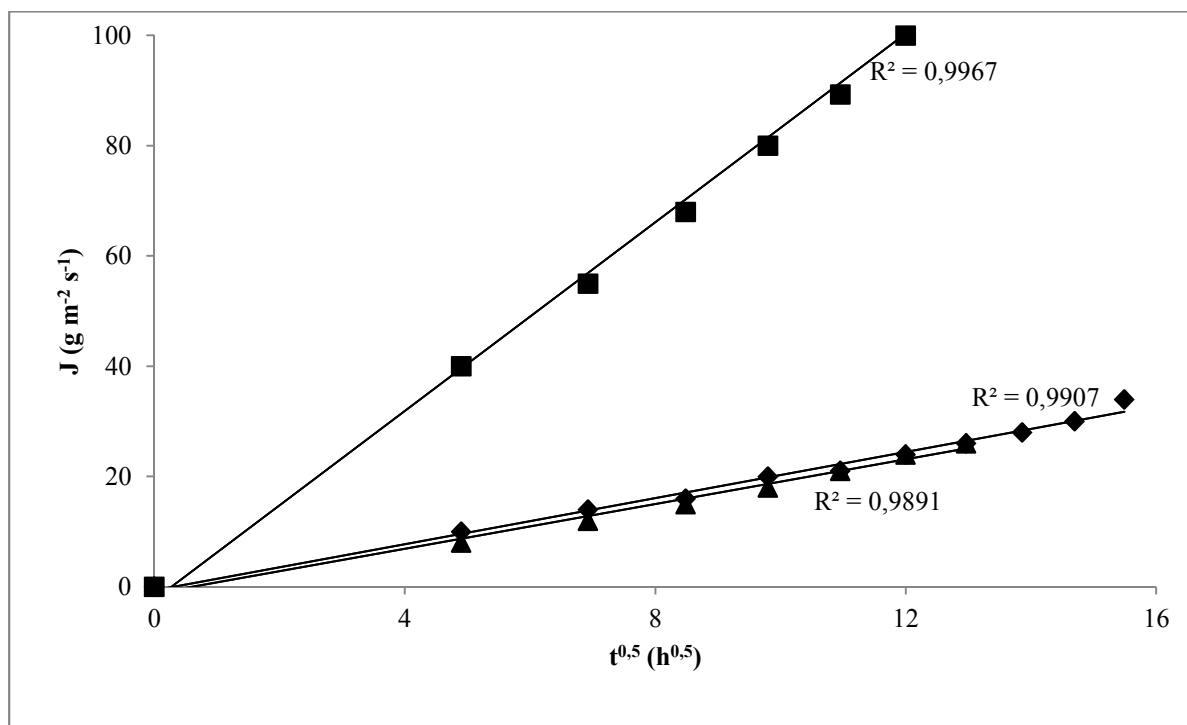
La même approche a été appliquée à la lixiviation avec renouvellement de l'eau distillée. Les résultats de cette étude sont présentés dans la figure IV.15.

Les accumulations de la DCO à la fin de chaque renouvellement en fonction du temps de lixiviation donne des valeurs loin du modèle mathématique de l'équation (IV.4) exprimant le modèle de diffusion saturée. La lixiviation sans renouvellement traduit mieux ce modèle puisque nous constatons un meilleur ajustement entre les valeurs de l'expérience et celles prédites par le modèle. Pour expliquer cette tendance, il faudrait revenir au phénomène physique. En effet, l'eau renouvelée permet de libérer le maximum de charge organique. De ce fait, la saturation se produira suite à la libération de la charge organique présente dans le déchet.



**Figure IV.15.** Lixiviation avec eau de renouvellement de: **(a)** Putrescibles, **(b)** papier-carton **(c)** sciure de bois. (■): expérimental, (—) simulation en utilisant le modèle de diffusion saturée, et (—) simulation en utilisant le modèle de diffusion insaturée

Pour calculer les coefficients de diffusion effectifs dans le cas de l'eau distillée renouvelée, nous avons utilisé encore une fois la courbe  $J(t) = \sqrt{t}$  comme le montre la figure IV.16.



**Figure IV.16.** Flux de lixiviation avec renouvellement de l'eau distillée de : (■) Putrescibles, (◆) Papier et (▲) sciure de bois

Les coefficients de diffusion effectifs étaient de  $10^{-9}$ ,  $5 \times 10^{-11}$  et  $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  pour les putrescibles, le papier-carton et la sciure de bois, respectivement. Nous remarquons que le processus de diffusion a été amélioré dans le cas du renouvellement de l'eau distillée. En effet, lorsque l'agent de lixiviation n'est pas renouvelé, le gradient de concentration est rapidement atteint.

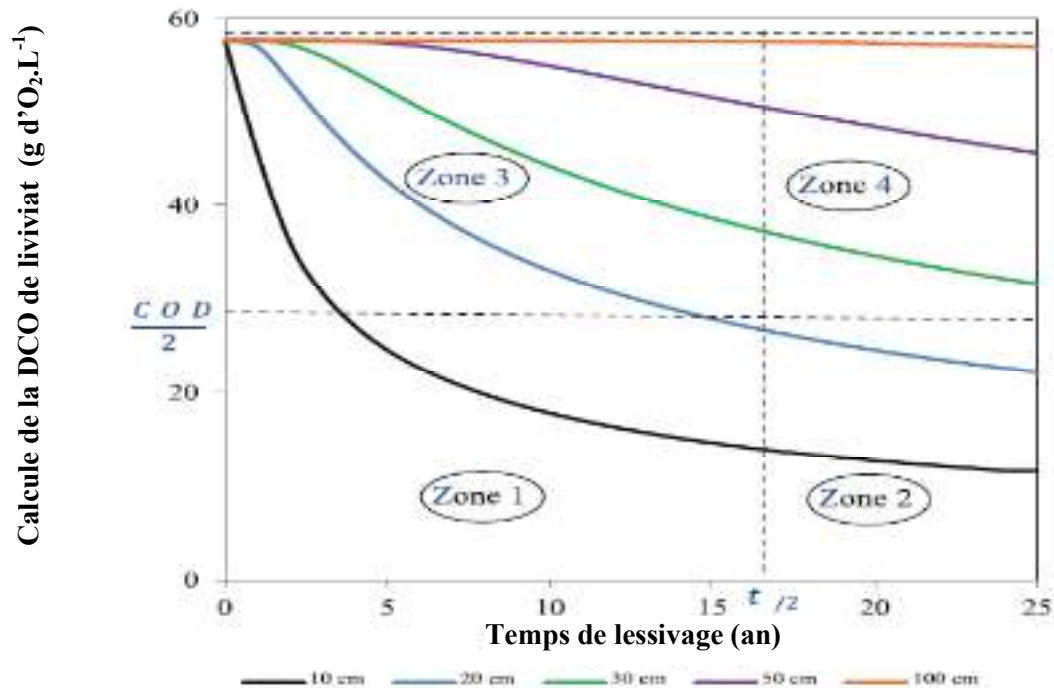
#### IV.6. Aide à la décision pour conseiller un traitement

Sur la base des résultats des essais de lixiviation et de traitement des lixiviats, il est possible de proposer un plan directeur pour aider les gestionnaires d'un CET pour préconiser un traitement pour le lixiviat.

À partir de l'équation (IV.2.), il est possible d'estimer la DCO en connaissant le coefficient de diffusion efficace ( $D_e \cong 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ), l'épaisseur (h) du lit de déchets où le lixiviat s'est formé et le temps de lixiviation (t).

Pour être proche des conditions réelles, le temps de lixiviation a été fixé à 25 ans, ce qui constitue la durée de vie d'un centre d'enfouissement technique. Les épaisseurs ont été ajustées à 10, 20, 30, 50 et 100 cm. De cette façon, le modèle de l'équation (IV.2) permettra

de prédire les valeurs de DCO les plus proches de la réalité pour une durée pouvant aller jusqu'à 25 ans. La figure IV.17 montre la variation des DCO calculées avec le temps de lixiviation pour différents épaisseurs de remblais de déchets.



**Figure IV.17.** Calcul de la DCO du lixiviat par rapport au temps de lixiviation :  $C(x, t) =$

$$C_0 \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_e t}}$$

Cette illustration sous forme d'un plan directeur, de part son utilité est en plus facile d'utilisation par les gestionnaires de la décharge. Son objectif est de fournir une solution technique au problème du lixiviat: (i) degré de maturité/âge (jeune, intermédiaire ou ancien) et (ii) le mode de traitement adapté à cela.

Comme prévu, le modèle stipule que plus l'épaisseur du lit de déchet est élevée, plus le lixiviat est chargé de matière organique. Pour 1 m, la DCO reste égale à  $57,6 \text{ g d'O}_2 \text{ L}^{-1}$  pour 25 ans de lixiviation. Cette valeur est réduite à  $11,92 \text{ g d'O}_2 \text{ L}^{-1}$  pour une épaisseur de lit de 10 cm, c'est-à-dire un taux d'élimination de 79,3%. Quoique ce taux d'élimination soit important mais reste loin des concentrations acceptées pour la mise en décharge. Pour cette raison, plusieurs scénarios peuvent être proposés grâce à la modélisation :

- (i) le traitement combiné par coagulation-Fenton d'un lixiviat jeune ( $t_{\text{lixiviat}} < 17$  ans) ;
- (ii) le choix entre l'adsorption et la coagulation pour un lixiviat intermédiaire ou vieux ( $t_{\text{lixiviat}} > 17$  ans) ;

(iii) l'effet de la hauteur du lit de déchets au niveau d'un casier de CET, plus les déchets sont étalés (10 ou 20 cm), plus l'efficacité du traitement augmente ;

(iv) le lixiviat classé intermédiaire ou vieux pourrait être traité par un procédé unique adsorption ou coagulation quand la DCO est inférieure à 28,8 g d'O<sub>2</sub>/ L.

Cette approche peut être appliquée dans le cas du lixiviat produit par la décharge contrôlée de Mostaganem: quatre zones émergent selon le temps de demi-vie de lixiviation et la DCO correspondante.

Le tableau IV.2 décrit les zones et la décision qui peut être prise pour appliquer un traitement chimique.

**Tableau IV.2. Aide à la décision pour conseiller un traitement de processus**

Zones	Limites	Type de lixiviat	processus de traitement
1	t < 17 ans DCO < 28,8 g d'O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	Jeune	Coagulation-Fenton
2	t > 17 ans DCO < 28,8 g d'O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	Ancien-intermédiaire	Adsorption ou coagulation
3	t < 17 ans DCO > 28,8 g d'O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	Ancien-intermédiaire	Coagulation-Fenton
4	t > 17 ans DCO > 28,8 g d'O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	Ancien-intermédiaire	Adsorption ou coagulation

Le choix de la méthode a été motivé par les expériences de traitement présentées dans le paragraphe § IV.4 dans lequel nous avons conclu que pour les lixiviats de charge organique élevée, le traitement le plus adapté serait le couplage de procédés (coagulation-Fenton) et que pour une charge organique moins élevée l'adsorption sur charbon actif en poudre serait meilleure.

## Les References bibliographiques

- [1] L. Heasman (1997) Leaching tests to assess the environmental impact of waste. Proceedings sardinia 97, Sixth International Waste Management and Landfill Symposium, 293 - 298.
- [2] K. Lewin (1996) Leaching tests for waste compliance and characterisation: recent practical experiences. The Science of the Total Environment, 178, 85 - 94.
- [3] F. Véronique (2004) Etude de l'impact de la recirculation de lixiviats sur colonnes de déchets, Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- [4] EN 12457-2 (2002) Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 2: one stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 L/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction). European Committee for Standardization (ed.), CEN, Brussels, Belgium, 27 pp.
- [5] ISO 6588-1(2012) Papier, carton et pâtes -- Détermination du pH des extraits aqueux -- Partie 1 : Extraction à froid. Genève: ISO Organization internationale de normalisation.
- [6] G. Feuillade, F. François, G. Matejka and al (2008) Estimate of the pollution removed by leaching of standard domestic waste: Mass assessments carried out in batches and columns. J Air Waste Manag Assoc 58: 1529–1538.
- [7] S. Renou (2007) Couplage de procédés pour le traitement des lixiviats, Thèse de l'Université Paul Cézanne, Aix-Marseille.
- [8] S. Poulain, S. Renou and J.G.G. Givaudan (2008) Procédé de traitement de lixiviat, Brevet FR 2904622A1, C.E.A. Commissariat à l'Énergie Atomique.
- [9] G.L.- Cueto, M. Ostra, C. Ubide and al (2004) Fenton's reagent for kinetic determinations. Anal Chim Acta 515: 109 - 116.
- [10] K. Barbusiński and B. Pieczykolan (2010) COD removal from landfill leachate using Fenton oxidation and coagulation. Arch Civil Eng Environ 1: 93 - 100.
- [11] R.M.R. Zamaro, A.D. Moreno, M.T.O. Velasquez and I.M. Ramyrez (2000) Treatment of landfill leachates by comparing advanced oxidation and coagulation–flocculation processes coupled with activated carbon adsorption, Water Sci. Technol. 41, pp. 231 - 235. pp. 305 - 312.
- [12] F.J. Rivas, F. Beltrán, F. Carvalho, B. Acedo and O. Gimeno (2004) Stabilized leachate: sequential coagulation–flocculation + chemical oxidation process, J. Hazard. Mater. 116, pp. 95 - 102.
- [13] R. Moletta (2009) Le traitement des déchets, Paris, France : Tec et doc-Lavoisier.



# Conclusion générale

## Conclusion générale

---

Les lixiviats issus des déchets urbains sont des eaux usées qu'il faut impérativement traitées. Il est évident qu'un choix de méthodes de traitement existe, cependant, un manque de sensibilisation, de législation, de lois, de connaissances et de compétences sont des obstacles à la gestion des déchets de manière globale. Les autorités locales et nationales de notre pays doivent orienter leur efforts pour améliorer les processus de tri à la source et au CET. A cela doit s'ajouter une législation appropriée pour limiter l'impact sur l'environnement par toutes les sources de lixiviat. L'intérêt de notre étude est de proposer une solution au problème de lixiviat généré par le CET de la ville de Mostaganem. Le traitement du lixiviat ne peut pas être universel parce que ce type de l'effluent dépend des déchets collectés et de l'évolution du dépotoir. Il faut donc, caractériser le lixiviat et proposer le ou les procédés adéquats.

Nous avons caractérisé et étudié le lixiviat du CET de Mostaganem en mesurant différents paramètres considérés comme des indicateurs de pollution les plus pertinents. La DCO<sub>5</sub> apparaît comme un bon indicateur de dégradation au sein d'un lixiviat.

Nous avons également étudié des lixiviats synthétiques : lixiviat de la fraction putrescible ( $L_P$ ), du papier-carton ( $L_{PC}$ ) et de la sciure de bois ( $L_S$ ).

Le traitement de lixiviat synthétiques ( $L_P$ ,  $L_{PC}$  et  $L_S$ ) et réel ( $L_{SL}$ ) par procédé Fenton, coagulation-Fenton et adsorption a été étudié. L'application d'un traitement en système combiné incluant la coagulation suivie de l'oxydation Fenton a donné de bons résultats. Dans ce cas, le taux d'élimination de la DCO du  $L_{SL}$  a atteint 59% (70, 89 et 84 pour  $L_P$ ,  $L_{PC}$  et  $L_S$  respectivement). Les conditions opératoires optimales ont été pour le procédé Fenton:  $[H_2O_2] = 6800 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[Fe^{2+}] = 2800 \text{ mg L}^{-1}$ , initial pH = 2,8 et le temps de réaction = 180 min et la coagulation:  $[coagulant] = 300 \text{ mg. L}^{-1}$ , pH = 5.5 et le temps de réaction = 60 min.)

Le taux d'élimination de la DCO pour le procédé Fenton seul, est 45% pour  $L_{SL}$  (50, 87 et 61 pour  $L_P$ ,  $L_{PC}$  et  $L_S$  respectivement).

Les meilleurs résultats ont été obtenu par l'adsorption qui a permis un abattement de la DCO de 71% pour  $L_{SL}$  (85, 97 et 87 pour  $L_P$ ,  $L_{PC}$  et  $L_S$  respectivement) en présence de  $60 \text{ g L}^{-1}$  de charbon actif en poudre.

Les technologies appliquées au traitement des effluents appartiennent à trois grandes familles: physique, chimique et méthodes biologiques. Dans notre cas, nous avons obtenu des résultats prometteurs avec le couplage coagulation-Fenton et avec l'adsorption.

Les tests de lixiviation qui ont donné les lixiviats synthétiques des catégories de déchets ont mis en évidence le pouvoir polluant des déchets putrescibles. De manière générale, ils ont démontré l'impact environnemental des déchets lors des précipitations sur les CET et les décharges.

## Conclusion générale

---

Une étude de modélisation a été menée pour prédire la demande chimique en oxygène du lixiviat produit sur les 25 ans à venir pour différentes épaisseurs de déchets. Ce travail constitue une aide à la décision adressée aux décideurs à l'échelle locale ou régionale pour évaluer les impacts environnementaux à long terme. Le traitement des lixiviats nécessite le développement d'une stratégie à moyen et long terme. L'autre aspect de l'apport de la modélisation est d'aider les exploitants de la décharge à décider du type de traitement à appliquer pour le lixiviat.

Dans le contexte d'aide à la décision dans la gestion du lixiviat du CET de Mostaganem, plusieurs scénarios peuvent être proposés grâce à la modélisation : (i) le traitement combiné par coagulation-Fenton d'un lixiviat jeune ( $t_{\text{lixiviat}} < 17$  ans) ; (ii) le choix entre l'adsorption et la coagulation pour un lixiviat intermédiaire ou vieux ( $t_{\text{lixiviat}} > 17$  ans) ; et associé à cela (iii) l'effet de la hauteur du lit de déchets au niveau d'un casier de CET, plus les déchets sont étalés (10 ou 20 cm), plus l'efficacité du traitement augmente ; (iv) le lixiviat classé intermédiaire ou vieux pourrait être traité par un procédé unique adsorption ou coagulation quand la DCO est inférieure à  $28,8 \text{ g d'O}_2 \text{ L}^{-1}$ .

Cette approche pourrait être adoptée dans le cas du lixiviat du CET de Mostaganem : quatre zones ont été délimitées en tenant compte du temps de demi-vie de la lixiviation des déchets et les DCO correspondantes. Lorsque la charge organique dans l'effluent est élevée, il est nécessaire d'opter pour un couplage de procédés (coagulation-Fenton) et dans le cas contraire, l'adsorption par charbon actif en poudre est préconisée.

Le choix de traitement est essentiel avant de rejeter le lixiviat hors du CET et éviter toute contamination des eaux de surface et / ou des eaux souterraines.

# Annexes

*Annexes*

**Annexe1 Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides**

Paramètres	Unités	Valeurs limites
Température	°C	30
pH	-	6,5 - 8,5
MES	mg L <sup>-1</sup>	35
Azote kjeldahal	"	30
Phosphore total	"	10
DCO	"	120
DBO <sub>5</sub>	"	35
Cd	"	0,2
Cu	"	0,5
Hg	"	0,01
Pb	"	0,5
Cr	"	0,5
Li	"	2
Mg	"	1
Ni	"	0,5
Zn	"	3
Fe	"	3

**Annexe 2** Publication scientifique

# Treatment of leachate from municipal solid waste of Mostaganem district in Algeria: Decision support for advising a process treatment

Z Bourechech, F Abdelmalek, MR Ghezzar and A Addou

## Abstract

The aim of this work is to propose a plan for the choice of a suitable process for the treatment of a young leachate from municipal solid waste. Classical processes were applied: Fenton process, the coupling coagulation-Fenton process and the adsorption on powdered activated carbon (PAC). The study involves synthesised leachates from three types of wastes collected from sanitary landfill (SL): leachate of putrescible fraction (Lp), paper-cardboard (Lpc), sawdust (Ls) and the one of landfill (Lsl). The optimal operating conditions have been determined for the three processes: Fenton:  $[H_2O_2] = 6.8 \text{ g L}^{-1}$  and  $[Fe^{2+}] = 2.8 \text{ g L}^{-1}$ , coagulation:  $[Fe^{3+}] = 0.3 \text{ g L}^{-1}$  and adsorption:  $[PAC] = 60 \text{ g L}^{-1}$ . The three processes gave reduction rates of chemical oxygen demand ranging from 50% to 85% for Lp, 87% to 97% for Lpc and 61% to 87% for Ls. Whereas for Lsl, it was of 45%, 56% and 80% for the Fenton, coagulation-Fenton and adsorption processes, respectively. A modelling study was conducted to calculate the chemical oxygen demand of leachate produced during 25 years for different thicknesses of waste. This predicted value is used to advise for the process treatment to apply and to assess the environmental impacts in the long term.

## Keywords

Solid waste, leachate, characterisation, modelling, treatment, decision support.

Received 9th June 2017, accepted 6th October 2017 by Associate Editor Mario Grosso.

## Introduction

Algerian cities generate important quantities of wastes estimated at around 10.3 million of tons of household wastes per year in 2010. This production is in substantial progress because of population growth and important urbanisation. In urban areas, an Algerian produces an average of 0.8 kg of household wastes per day and in rural areas 0.6 kg per day.

In 2002, Algeria developed a national plan of actions for the environment and the sustainable development (PNAE-DD), which consists of embarking Algeria to invest in the ecologically sustainable development. Two programmes of actions have been set: (i) the national programme for the integrated management of household wastes (PROGDEM) and (ii) a programme named 'National Plan of Management of special wastes' (PNAGDES) (Kehila and Gourine, 2010). To eliminate household wastes, Algeria opted for constructing sanitary landfill (SL) centres of class 2 through the realisation of 122 SLs. This policy allows eradicating illegal dumpsites at a national level. The survey undertaken by the services of the Ministry of Land Planning and the Environment (MATE) has revealed more than 3000 uncontrolled dumps throughout the country, occupying an area of more than 150,000 hectares and most often situated in agricultural land or along rivers (Kehila, 2014).

The elimination of wastes in SL turned out to be a practical alternative, cheap and environmentally friendly. Nevertheless, complex phenomena take place originating from interactions between waste components and penetrating waters. In this case, physico-chemical and biological reactions take place, involving the decomposition of organic matter. The direct consequences of these transformations are the formation of leachates, which must be treated. The composition of municipal dumpsite leachate reveals time variations related to the site-specific features. Pohland and Harper (1985) proposed a global model of the dumpsite evolution in five phases as follows. Phase 1: Begins with the initial placement of waste and preliminary accumulation of moisture. Phase 2: Moisture content exceeds field capacity of the waste and leachate is formed. A transition from initial aerobic

---

Laboratory of Environmental Science and Valorization, University of Mostaganem, Mostaganem, Algeria

### Corresponding author:

Fatiha Abdelmalek, Laboratory of Environmental Science and Valorization, university of Mostaganem, BP 188, 27000, Mostaganem, Algeria.

Email: fatiha.abdelmalek@univ-mosta.dz

to anaerobic microbial stabilisation occurs; intermediates such as the volatile organic fatty acids appear in the leachate. Phase 3: Intermediary volatile organic fatty acids become predominant with the continuing hydrolysis and fermentation of waste and leachate constituents. The last two phases correspond to methanisation and maturation. All phases are based on the biological evolution of fermentable organic matter.

Kang et al. (2002) suggest that when the aromaticity and the molecular weight increase with humification level, refractory compounds are formed. The degree of humification increased as the landfilling age increased. On the other hand, the young leachate (<5 years) consists mostly *volatile fatty acid* (80%–90% of VFA), small molecules and low weight (Kang et al., 2002). It comes from the stage of acidification. In this stage, the amount of high molecular weight compounds is still low. It is characterised by a high chemical oxygen demand (COD) between 3000 and 60,000 mg of O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, a rate of biological oxygen demand (BOD<sub>5</sub>)/COD > 0.5 (Calace et al., 2001; Harmsen, 1983). Leachate from the young sites has higher concentration of pollutant than old landfill (Yilmaz et al., 2010).

Recently, there have been many reports about landfill leachate treatment (Wiszniewski et al., 2006a), such as adsorption, ozonation, chemical coagulation, biological treatments and advanced oxidation processes (AOPs) (typical AOPs includes O<sub>3</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(II), TiO<sub>2</sub>/UV and TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) (Cotman and Zgajnar Gotvajn, 2010; Ledakowicz and Kaczorek, 2004; Sabour et al., 2011; Zha et al., 2016). It is difficult to get efficient treatment by one of physical, chemical or biological method; it often required combined techniques (Wiszniewski et al., 2006b).

The untreated leachate from SL in Mostaganem city is collected in pools or discharged directly into the water bodies, causing damage in the ecosystems and human health. In SL, there is a second source of leachate that is related to sorted wastes (putrescibles, paper-cardboard, wood waste) improperly stored. They are waiting for treatment or a recovery process.

The primary objectives of the present study are the following.

- (i) To determine the maximum leaching capacity of the wastes (putrescibles, paper-cardboard and sawdust representing wood wastes), for assessing the environmental impacts.
- (ii) To investigate different procedures (Fenton oxidation, coagulation-Fenton, adsorption) as pre-treatment methods for the removal of pollution from leachate generated in a local landfill, in terms of organic matter removal expressed by COD.
- (iii) To treat the leachate in its acidogenic phase, before becoming non-biodegradable.
- (iv) To be free of storage problems of leachate in SL.
- (v) To predict the COD of leachate by modelling using a real value as an initial value.
- (vi) To propose an adequate physico-chemical treatment on the basis of a theoretical diagram.

## SL location

The SL in Mostaganem city is located in the municipality of Sour, 22 km from the main district, in the north-west of Algeria. This SL opened in 2010 and was exploited in 2011 to receive household waste from seven surrounding municipalities. It has an area of 15 hectares, two separate landfills of 100,000 m<sup>3</sup> with a lifetime of 10 years. The SL has faced many problems since its opening owing to the overflowing leachate. In fact, the pools are undersized; the surplus of the leachate is carried away to the natural environment. No treatment is planned for these effluents, which may contaminate the groundwater.

## Material and methods

The leachates that have been subject to treatments by the Fenton process, coagulation-Fenton and adsorption in our work are: (i) the leachate collected from storage pool of SL (Lsl), (ii) the leachate obtained from the putrescible fraction of wastes of SL (Lp), (iii) the leachate obtained from paper-cardboard (Lpc) and (iv) the leachate obtained from sawdust (Ls).

The leachates Lp, Lpc and Ls have been obtained by standard tests of lixiviation (European standard leaching test: ENV 12457-2) (Ademe, 1999) whose principle is based on the maximum quantity of organic matter likely to be leached by the wastes. Moreover, these tests give an estimate of polluting power expressed by the COD. They are considered as a simulation of precipitations on waste deposits (dumpsite, SL, etc.) and give an indication on the environmental impact of wastes (Feuillade et al., 2008).

### Lixiviation tests

The lixiviation tests have been applied on the putrescible fraction, the paper-cardboard and the sawdust. The waste samples were incubated at 105±2 °C, during 24 h, crushed and sieved to less than 4 mm grains. The crushing enables a better contact solid–liquid and homogenisation of the mixture. A total of 100 g of dried wastes were mixed in 800 mL of distilled water (liquid–solid ratio = 8), the mixture was stirred and maintained at room temperature of 20±2 °C until leaching equilibrium was reached (Ademe, 1999; Feuillade et al., 2008).

The test was realised (i) without and (ii) with renewing of distilled water. In (i), the contact times were fixed to: 1, 3, 5, 24 and 48 h. Five samples of 10 mL were taken and centrifuged at 500 r min<sup>-1</sup> for 15 min; the supernatant was recovered then filtered on 0.45 µm cellulose and nitrate filter. This experiment evaluated the polluting power of waste.

In (ii), the tests of lixiviation consisted of washing the same quantity of waste (100 g), renewing of distilled water every 24 h. This evaluated the maximum pollution potential evacuated by a waste.

The organic matter released was measured by COD, conductivity and pH. The results obtained estimated the necessary time

to reach the leaching equilibrium, to determine the maximal value of COD and the number of renewals necessary for complete leaching.

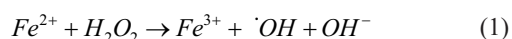
### Analytical methods

**Leachates characterisation.** pH measurements were done using the Universal model Multiline P4 pH meter. Electrical conductivity ( $\chi$ ) was done using conductivity meter Model DD SJ-308A. Biological oxygen demand ( $BOD_5$ ) was measured by incubation during 5 days at 20 °C using WTW Oxitop bottles. COD was determined by closed reflux following the analytical procedure from Standard Methods. Determination of ions (nitrite, nitrate, sulphate) was performed using a doubled beam spectrophotometer (Optizen 2120) with 1 cm-long quartz cells. Suspended solids retained by a glass filter of 0.45  $\mu\text{m}$  and dried at 103 °C–105 °C were determined gravimetrically. The Mohr method was used for chlorides determination. TKN was measured using the Kjeldahl method (BUCHI Labor Technik AG CH-9230) and ammonia nitrogen at  $\lambda = 425 \text{ nm}$  using Nessler reagent. All these analyses were conducted following the Afnor standard process (Afnor, 1999).

Heavy metal (Fe, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn), and Ca, Mg measurements were performed using ICP/AES elemental analysis (Vista pro-Varian). All chemicals used for the analytical determination were of analytical grade.

**Treatment diagnostics.** The pH, the conductivity and the COD were measured during the lixiviation tests. The treatments by Fenton, coagulation-Fenton and adsorption were followed by COD.

**Fenton reaction.** These processes involve the generation of hydroxyl radicals ( $\bullet\text{OH}$ ), that have a very high oxidation potential and are able to oxidize almost all organic pollutants. Oxidation of  $\text{Fe}^{2+}$  by  $\text{H}_2\text{O}_2$  leads to the formation of OH radicals according to the Fenton reaction (Fenton, 1894):



A total of 200 mL of each sample Lsl, Lp, Lpc and Ls were treated in the presence of  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Merck) and of  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Panreac). The solutions were maintained under stirring at a temperature of  $20 \pm 2$  °C. The pH of the samples was adjusted to 2.8 by adding  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (5M) solution (Sigma Aldrich). The progressive introduction of  $\text{H}_2\text{O}_2$  was carried out using a syringe with a hydraulic time fixed to 60 min. The COD was measured from samplings at 0.5, 1, 1.5, 2 and 3 h after centrifugation at 500  $\text{r min}^{-1}$  and filtering with a 0.45  $\mu\text{m}$  filter.

**Coagulation-flocculation.** The coagulation-flocculation treatment of the leachate was performed at 25 °C and atmospheric pressure. The coagulant evaluated in this study was ferric chloride (analytical grade  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Biochem). The experiments were carried out in a conventional jar-test apparatus, equipped

with six beakers of 1000 mL. A coagulant dosage in the range of 0.2–0.6  $\text{g L}^{-1}$  was studied.

Immediately after adding the coagulant, the samples were rapidly mixed (180  $\text{r min}^{-1}$  for 3 min) for a pre-established period, followed by a slow mixing stage for 17 min at 40  $\text{r min}^{-1}$  and subsequent settling of the sludge sediment for 30 min. After the settling period, the supernatant was withdrawn from the beakers and used for chemical analysis.

The leachate samples were adjusted to pH 5.5 before the addition  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  by adding appropriate amounts of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (5  $\text{mol L}^{-1}$ ) or NaOH (5  $\text{mol L}^{-1}$ , Merck). The COD removal was determined after coagulation-flocculation.

**Adsorption.** The experiments were carried out in batch systems with leachate volumes of 50 mL. A concentration of powdered activated carbon (PAC) between 0.5 and 140  $\text{g L}^{-1}$  (Riedel-de Haen, specific surface of 658  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  (mesoporous) and a 20 nm grain size) was added to samples. The suspension was stirred for contact times of 0, 5, 15, 30 and 60 min. The COD was measured after sampling and centrifugation of 3000  $\text{r min}^{-1}$  for 30 min to eliminate any PAC trace.

## Results and discussion

### Wastes collecting and leachates recovery

In previous work, Abdelli et al. (2015) determined the physical composition of household waste of the Mostaganem district. From each truck entering the SL, 400 kg of waste was taken as a representative sample. The wastes were then spread over a clean sorting area made of concrete. This manipulation was renewed for each truck. The characterisation was done manually (quartering method).

The composition of household waste received in SL has not changed during the last years. They find that the putrescible fraction is the most important (70%), followed by paper-cardboard (12%).

For our study needs, we recovered, fractions of putrescible wastes, paper-cardboard, sawdust and leachate from SL.

### Physico-chemical analysis of leachate

The studied leachate showed a brown colour and faecaloid odour. The physico-chemical analyses are summarised in Table 1. They show an acid character (pH between 4.8 and 5.5), which proves that the leachate is in the acidification stage. This trend could also be linked to the strong concentration of volatile organic compounds. Indeed, during the acidification stage, organic compounds are fermented anaerobically, yielding soluble organic acids (free volatile fatty acids). Acidogenesis is characterised by a decrease of the pH to 5.5 (Feuillade et al., 2008). The temperature was 20 °C, a value favourable to maintaining of micro-organism colonies (mesophileous) that develop at temperatures ranging from 20 °C to 40 °C (Fantozzi and Buratti, 2011). The high values of the conductivity can be explained by the

**Table 1.** Physico-chemical characteristics of the leachate.

Parameter	Unit	Range
T	°C	20
$\chi$	mS cm <sup>-1</sup>	19.5–22.5
Turbidity	NTU	100–150
pH	/	4.85–5.52
COD	[g of O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> ]	27.4–57.6
BOD <sub>5</sub>	//	9.6–28.8
TKN	[mgL <sup>-1</sup> ]	1210
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	//	30–70
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	//	0.20–0.60
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	//	482
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	//	750–2000
Cl <sup>-</sup>	//	976–1267
BOD <sub>5</sub> /DCO	//	0.35–0.50
Fe	//	88.20
Ca <sup>2+</sup>	//	1700–3100
Mg <sup>2+</sup>	//	900–1500
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	//	1.4–2
Cr	//	0.21
Al	//	4.04
Zn	//	2.08
Mn	//	0.80
S	//	42.10

dissociation and the solubilisation of chemical substances during the rainy season.

The ammoniacal nitrogen is the main reduction agent in leachates of dumpsites and it is the major long term pollutant (Kjeldsen et al., 2002). Despite the biodegradable character of the young leachate (BOD<sub>5</sub>/COD = 0.5), its high concentration of 482 mg L<sup>-1</sup> can be a serious obstacle to the biodegradability of the leachate in the long term.

The organic load is very important (500 times higher than normal) and the concentration of chlorides, nitrates, phosphates, magnesium and calcium are very high. This means a beginning of an unstable phase of methane fermentation hence promoting anaerobiosis. These values are due to excessive use of detergents, milk products and their derivatives, fruits and vegetables and wastes from all health care activities. The quality of leachate depends essentially on the composition of wastes and especially on the putrescible part. It must be noted that the presence of undesirable elements, such as heavy metals at high concentration, is owing to lack of selective sorting by citizens.

## Leaching tests

The leaching tests were carried out using two methods: (i) without renewal of distilled water and (ii) with renewal of distilled water.

In order to determine the role of the type of material in the leaching process, the modelling of the solid–liquid transfer process was conducted. The nonreactive leachate/matter interactions were integrated into a mathematical model in order to determine the role of the material used as a leaching agent on the release of

the pollutants represented by the soluble COD. This chemical engineering approach is a classical problem in the mass transfer field applied to our particular case by using the second Fick's law as follows (Bird et al., 1958):

$$\forall x \in [0, h], \frac{\partial C}{\partial t} = -D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2)$$

where  $D_e$  (m<sup>2</sup>/s) is the effective diffusion coefficient of the studied element,  $C$  (mg of O<sub>2</sub>L<sup>-1</sup>) is the concentration of the chemical oxygen demand (COD),  $t$  (min) is the time of leaching and  $x$  (cm) is the diffusion axe.

If the duration of the leaching is long enough to reach the depletion (saturation) of the solute initially contained in the solid, the initial values and the boundary conditions are as follows:

- $C(x, 0) = C_0$  which is the uniform initial concentration of the solid
- $C(0, t) = C_i$  which is the concentration in the liquid –solid interface
- $x = h \rightarrow \frac{\partial C}{\partial t} \Big|_{x=h} = 0$

In this case, leaching of a block of finite thickness  $h$ , the solution becomes as follows:

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_e t}} \quad (3)$$

This model of 'saturated diffusion' was applied to explain the experimental results of the two methods of leaching, that is, with and without renewal.

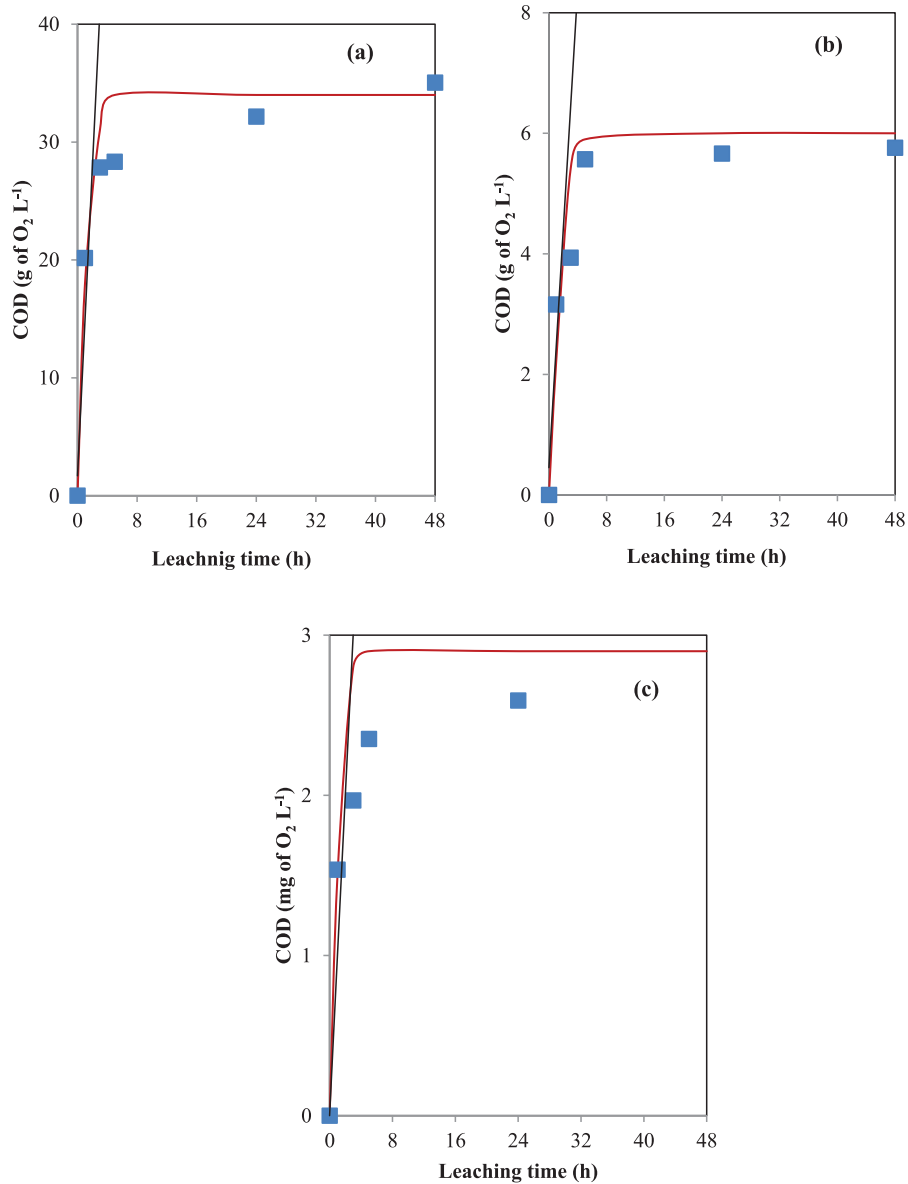
The flux  $J(t)$  transferred through the interface to the leachate is inversely proportional to the square root of time as follows:

$$J(t) = -D_e \frac{\partial C}{\partial t} \Big|_{x=0} = C_0 \sqrt{\frac{D_e}{\pi}} \sqrt{t} \quad (4)$$

The graphical representation of  $J(t)$  as a function of  $\sqrt{t}$  gives a straight line passing through the origin having  $C_0 \sqrt{\frac{D_e}{\pi}}$  as a slope. Knowing the initial value of the COD ( $C_0$ ), it is possible to compute the effective coefficient  $D_e$  specific to each solid. Figure 2 shows the variation of the leaching flux density of COD  $J(t)$  versus  $\sqrt{t}$ .

It is interesting to simulate the leaching process by using the semi-infinite model. This model can be presented with the same approach as the first one by a difference in the boundary conditions:

- The solid has an infinite height ( $x = h \rightarrow \infty$ )
- $C(x, 0) = C_0$  which is the uniform initial concentration of the solid
- $C(0, t) = C_i$  which is the concentration in the liquid –solid interface



**Figure 1.** Leaching with non-renewal water of: (a) putrescibles, (b) paper-cardboard and (c) sawdust. (■): experimental, (—) simulation by using the model of saturated diffusion, and (---) simulation by using the model of unsaturated diffusion.

In this case, the solution of equation (2) can be explicit as follows:

$$C(x,t) = C_i \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_e t}} \right) + C_0 \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_e t}} \quad (5)$$

Also, this model of ‘unsaturated diffusion’ was applied to explain the experimental results of the two methods of leaching, that is, with and without renewal.

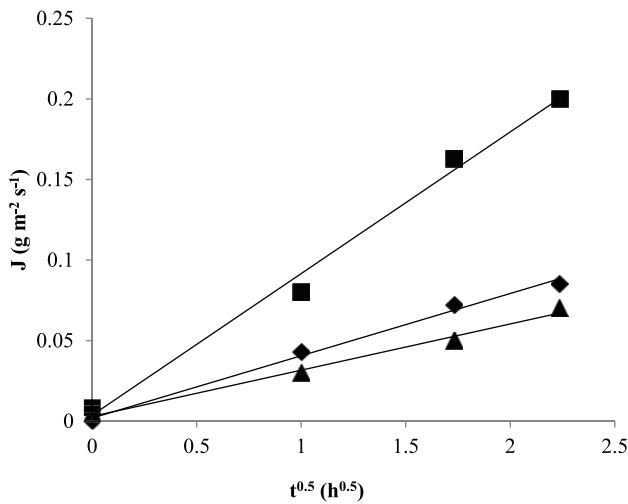
Figure 1 depicts the variation of COD, experimental and simulated, of non-renewed distilled water after the leaching in the presence of the three solids. It appears that the depletion of the organic charge becomes sensitive beyond 8 h for the three materials. Indeed, residual release of very low intensity is not foreseen by the model. This deviation is explained by: (i) the

presence of suspended matter and (ii) the characteristics of the porosity (Moletta, 2009).

We have noticed that the putrescible wastes have a strong polluting potential. A COD of  $35 \text{ g O}_2 \text{ L}^{-1}$  is obtained after 48 h of leaching with distilled water. The wastes of paper-cardboard and sawdust released a quantity of organic matter between 3000 and  $6000 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ . The release of organic matter goes with the diffusion of ionic species in the leachate effluents.

In order to valid equation (4), we have plotted the variation of the flux  $J(t)$  as a function of  $\sqrt{t}$ , as mentioned in Figure 2. The effective diffusion coefficients were of  $10^{-10}$ ,  $10^{-11}$  and  $1.2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  for putrescibles, paper-cardboard and sawdust, respectively. These coefficients are necessary to make a decision to support for possible utilisation in real cases.

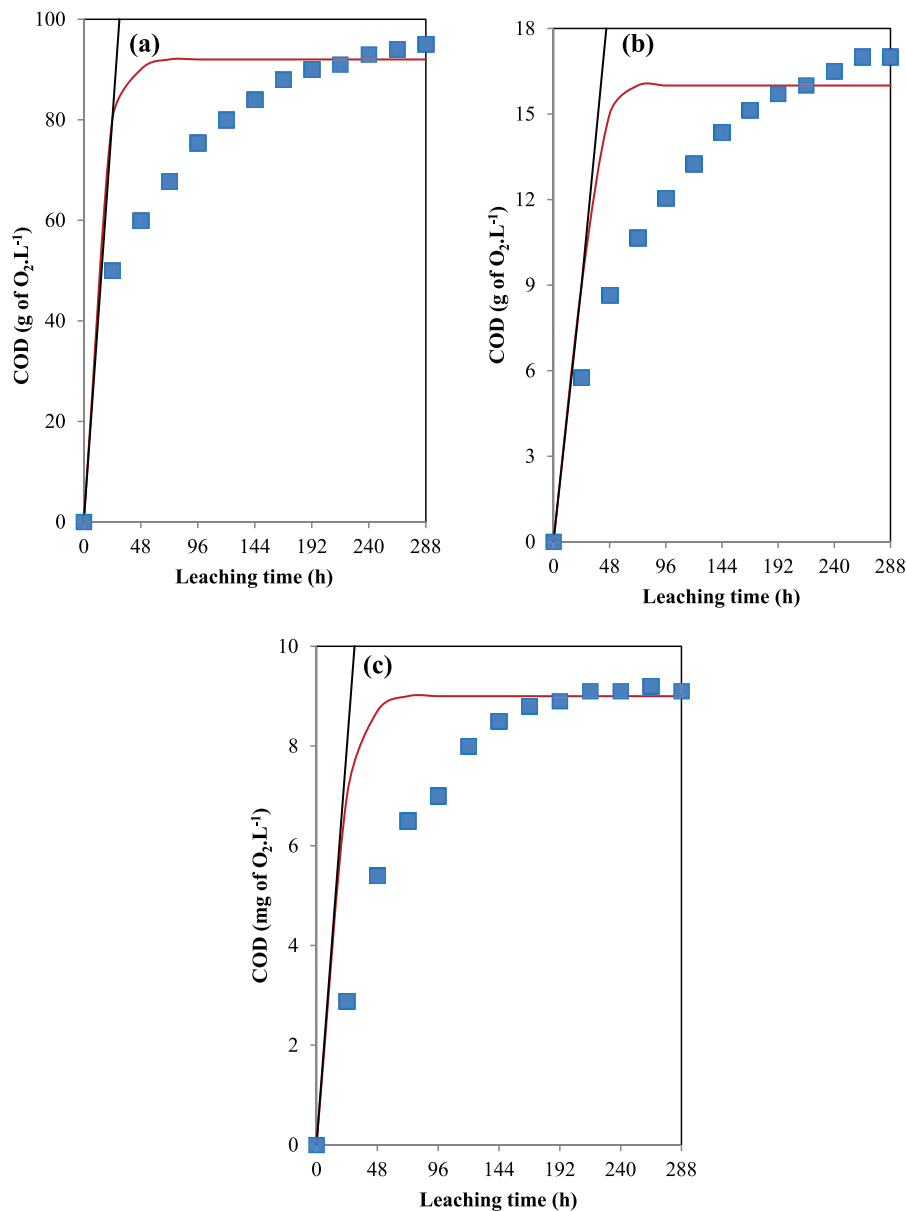
The same approach was applied to the leaching with renewal of distilled water. The results of this study are presented in Figure 3. The COD accumulations at the end of each renewal



**Figure 2.** Flux leaching with non-renewal water of: (■) putrescibles, (◆) paper-cardboard and (▲) sawdust.

as a function of the leaching time are not very close to the mathematical model proposed by equation (4) expressing the model of saturated diffusion. The leaching without renewal better follows this model, since the kinetic is not perturbed by an external factor, which is the leaching agent, distilled water in this case. However, the model of unsaturated diffusion fits the experimental results in the first 24 h of leaching.

To calculate the effective diffusion coefficients in the case of renewal distilled water, we have used once again the curve  $J(t) = \sqrt{t}$ , as shown in Figure 4. The effective diffusion coefficients were of  $10^{-9}$ ,  $5 \times 10^{-11}$  and  $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  for putrescibles, paper-cardboard and sawdust, respectively. We remark that the diffusion process was improved in the case of the renewal distilled water. Indeed, when the leaching agent is not renewed, the gradient of concentration is quickly achieved, which is show down the lixiviation process: the first renewal gave an important release of oxidisable organic matter for the three wastes of 32.1, 5.63 and



**Figure 3.** Leaching with renewal water of: (a) putrescibles, (b) paper-cardboard and (c) sawdust.

(■): experimental, (—) simulation by using the model of saturated diffusion, and (—) simulation by using the model of unsaturated diffusion.

2.59 g of O<sub>2</sub>L<sup>-1</sup> for the putrescible fraction, paper-cardboard and sawdust, respectively.

The quantity of oxidisable matter washed by the studied waste indicated a strong leaching for the first renewals, and then a constant leaching over time, hence giving a released matter expressed by COD of 67.7 gO<sub>2</sub>L<sup>-1</sup> for putrescible, 10.6 gO<sub>2</sub>L<sup>-1</sup> for paper-cardboard and 5.4 gO<sub>2</sub>L<sup>-1</sup> for sawdust. After the third renewal, the quantity released decreases slowly, which is explained by the exhaustion of organic matter. The global load of

oxidisable matter, after 12 renewals, gives 95.3 g of O<sub>2</sub>L<sup>-1</sup> for the putrescibles, 16.5 for paper-cardboard and 12.9 g of O<sub>2</sub>L<sup>-1</sup> for sawdust. These results show that the potential of leaching varies from one type of waste to another, in the case of improper storage, the wastes will be responsible for a high polluting potential under the effect of strong rainfall (Feuillade et al., 2008).

### Leachates treatment

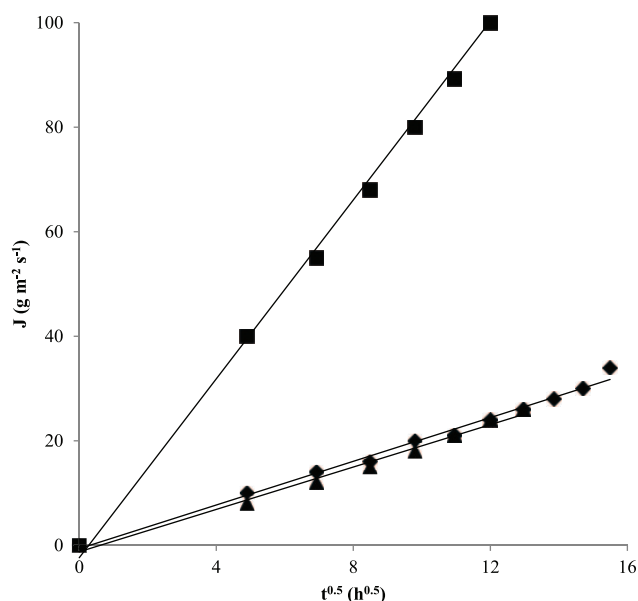
Without leachates treatment, the biological oxidation will play a natural role. In the presence of oxygen, the organic matter is partially mineralised under the form of carbon dioxide and water, and is transformed into stable organic products, such as humic substances. In this context, we treated the different leachates Lp, Lpc, Ls and Lsl by Fenton, coagulation-Fenton and adsorption processes.

It is important to add that the biological process in aerobic mode can be applied as a post-treatment to treat young leachate that has higher concentration of pollutants than old landfills. The processes applied in this study can be used to reduce the high COD.

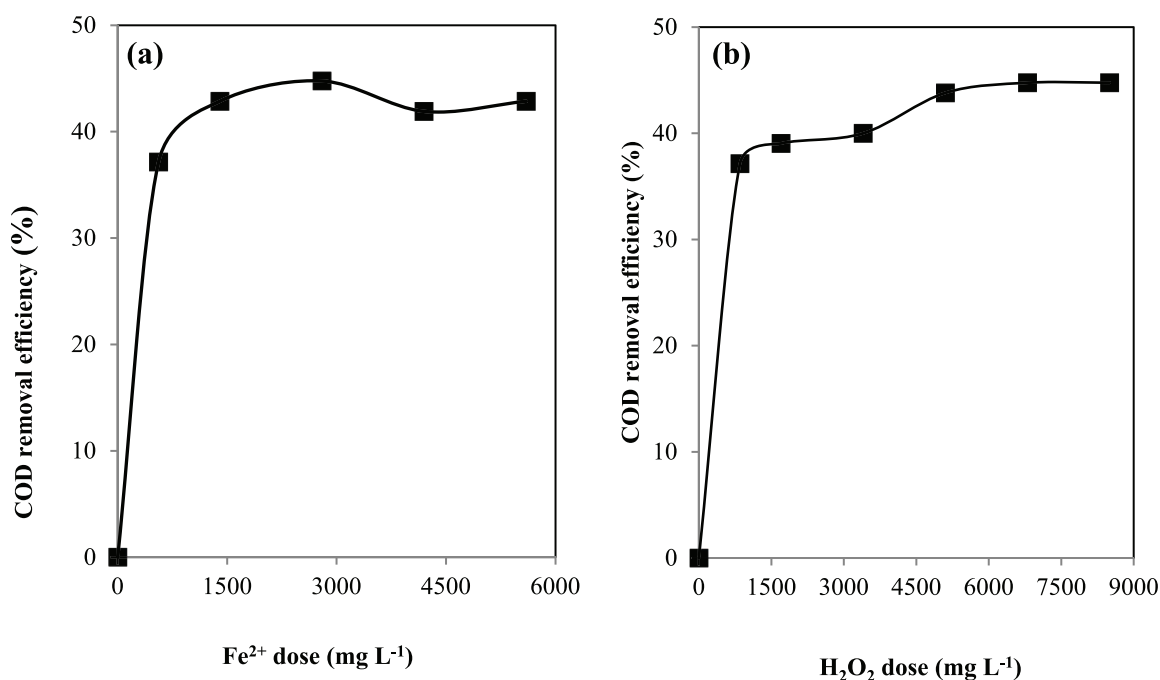
In the case of leachate of the Mostaganem town, which biodegradability is relatively important, it would be more appropriate to apply a chemical process to remove colloidal organic matter, suspended solids, colour, turbidity, COD and organic nitrogen.

**Fenton process.** The application of Fenton process required an optimisation of reactants, which is realised on Lsl. The concentration of Fe<sup>2+</sup> ions has been varied from 560 to 5600 mgL<sup>-1</sup> and the one of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> from 850 to 8500 mgL<sup>-1</sup>.

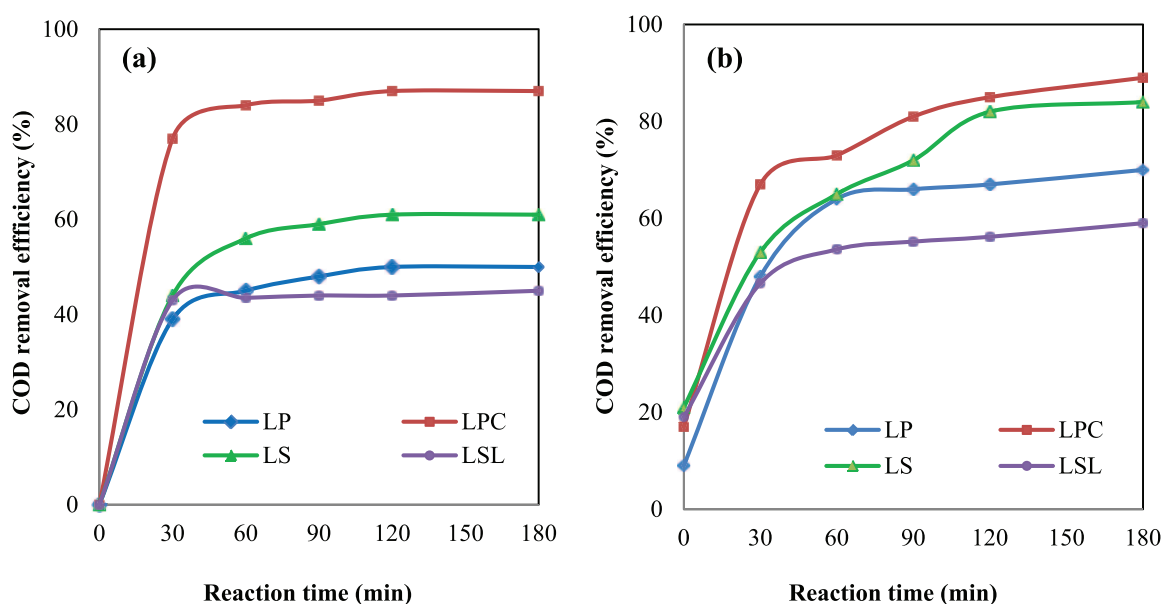
Figure 5(a) shows the effect of the concentration of Fe<sup>2+</sup> ions on the removal of the COD of leachate. The maximal rate is



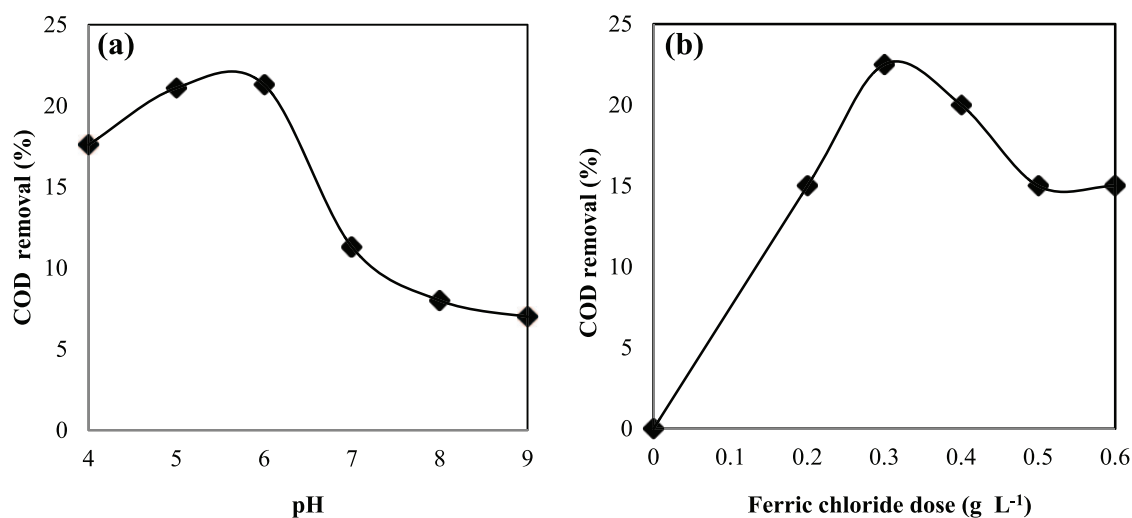
**Figure 4.** Flux leaching with renewal water of: (■) putrescibles, (◆) paper-cardboard and (▲) sawdust.



**Figure 5.** (a) Effect of initial Fe<sup>2+</sup> concentration on COD removal. (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 6800 mgL<sup>-1</sup>, oxidation time = 60 min, pH = 2.8). (b) Effect of initial H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration on COD removal. (Fe<sup>2+</sup> = 2800 mgL<sup>-1</sup>oxidation time = 60 min, pH = 2.8.)



**Figure 6.** COD removal of  $L_P$ ,  $L_{P-C}$ ,  $L_S$  and  $L_{SL}$ : (a) by Fenton process, (b) by coagulation-Fenton process. Conditions:  $[H_2O_2] = 6800 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[Fe^{2+}] = 2800 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $pH = 2.8$ ;  $[coagulant] = 0.3 \text{ g L}^{-1}$ .



**Figure 7.** COD removal of  $L_P$ ,  $L_{P-C}$ ,  $L_S$  and  $L_{SL}$  by coagulation. (a) Removal of COD vs.  $pH$  for a dosage of  $0.4 \text{ g Fe}^{3+} \text{ L}^{-1}$ , (b) Effect of different dosages of  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  ( $pH = 5.5$ ).

obtained at  $2800 \text{ mg L}^{-1}$  of  $Fe^{2+}$ , beyond this value the COD increased slightly. The effect of  $H_2O_2$  concentration is shown in Figure 5(b). Note that the elimination of the COD increases until 45% for a concentration of  $6800 \text{ mg L}^{-1}$  of  $H_2O_2$  and remains constant. We found an optimal ratio  $H_2O_2/Fe^{2+}$  of 4, whose goal is to avoid using an excess of reactants ( $H_2O_2$  or  $Fe^{2+}$ ), which would have a scavenger effect on hydroxide radicals. In the Fenton process, the scavenger effect during oxidation of organic pollutants has been reported by several authors (Kurniawan et al., 2006; Tang and Huang, 1996; Yilmaz et al., 2010).

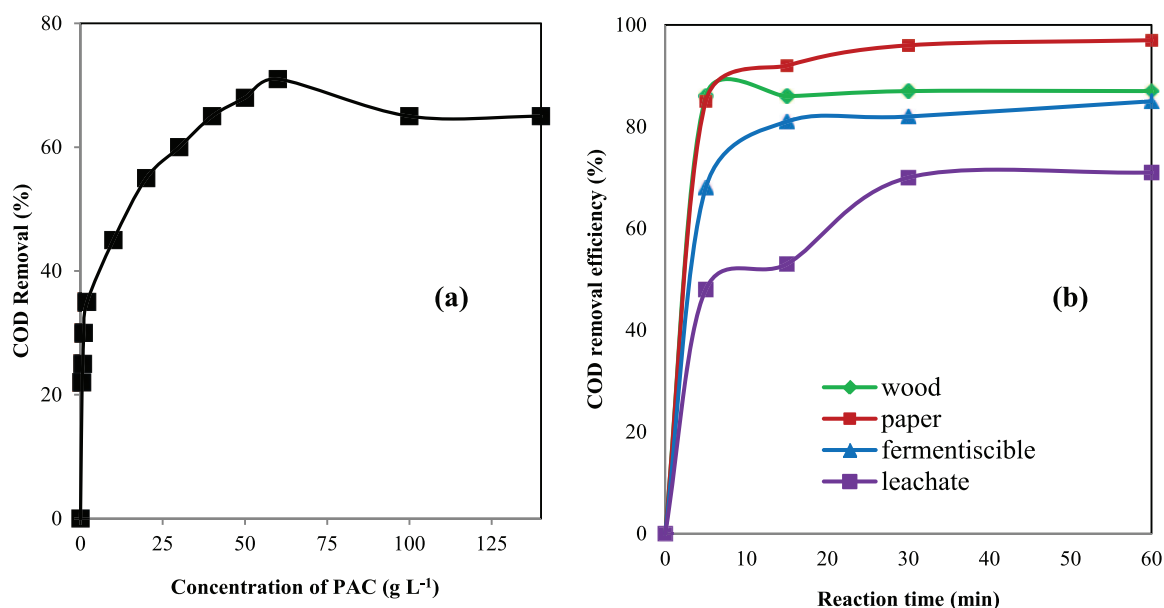
Figure 6(a) shows that the COD removal efficiency increases as a function of the treatment time for each category of waste. After 3 h of treatment by Fenton process, the degradation reaches a maximum of 50%, 87% and 61% for  $L_P$ ,  $L_{P-C}$  and  $L_S$ , respectively; and only 45% for  $L_{SL}$ . Previous works on leachate

treatment by Fenton process gave a decrease in COD removal ranging from 55% to 70% (Yilmaz et al., 2010; Zhang, 2005). The degradation rates obtained for the leachates are not high, which is often attributed to their complex composition. During the oxidation, the organic matter decays until formation of the end by-products of reactions, which are mainly made of a short chain of organic acids that are difficult to be oxidised further (López-Cueto et al., 2004).

#### Coagulation process

*Effect of pH on coagulation.* Experiments were first conducted with and without prior adjustment of  $pH$  (4–9) employing  $0.4 \text{ g of } FeCl_3 \cdot 6H_2O$ .

Figure 7(a) depicts the removal of COD at different  $pH$ , it can be seen that the removal efficiency without prior adjustment of  $pH$



**Figure 8.** (a) Removal of COD at different concentration of PAC, (b) COD removal of  $L_p$ ,  $L_{p-C}$ ,  $L_s$  and  $L_{sL}$  by adsorption.

was at the highest, with 22.5% COD removal. The coagulation efficiency was obtained at the optimum pH of 5.5 and coincides with raw pH. The removal efficiency was better in an acid condition because in a basic condition, ferric ( $Fe^{3+}$ ) can react with hydroxyl ( $OH^-$ ) and form  $Fe(OH)_3$  or  $Fe(OH)_4$ ; this phenomenon is explained by Li et al. (2010) who found the same optimum pH in the treatment of landfill leachate by coagulation.

**Effect of coagulant dose on coagulation.** Different doses of  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  (0.2, 0.3, 0.4, 0.5 and 0.6 g L<sup>-1</sup>) were tested to determine the optimum coagulant dosage at the optimum pH (5.5). The removal of COD increased with increasing concentration of  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ . Figure 7(b) shows that the highest value (22.5 %) of COD removal was obtained using a  $Fe^{3+}$  dosage of 0.3 g L<sup>-1</sup>.

**Coagulation-Fenton process.** To improve the treatment by Fenton, we proceeded to a coupling with the coagulation (Figure 6(b)). The treatment has been carried out by coagulation first, with an optimal concentration of coagulant of 0.3 g L<sup>-1</sup> of  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , then by Fenton. In the presented experiments, the combined methods were performed using the optimal operating parameters that were determined earlier.

The idea of this coupled process is to eliminate the organic fraction adsorbed on the colloids and suspension materials, that is, the hard COD by coagulation, then to continue the treatment by the Fenton process in order to decrease the soluble COD.

The utilisation of ferric chloride is not arbitrary. Apart from its reasonable cost compared with other coagulant agents, we thought that its utilisation as coagulant in a leachate rich of chloride ions will increase the flocculation zone of  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ . Indeed, the effect of common ion will accelerate the precipitation of micro-flocks formed at the beginning of the germination stage, which is typical to the flocculation process.

The Fenton process initiated by a coagulation with  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  has improved the results with a decrease in COD removal of 70%, 89%, 84% and 59% for  $L_p$ ,  $L_{p-C}$ ,  $L_s$  and  $L_{sL}$ , respectively. In such a combined method, the efficiency of the first stage is an important parameter that influences the second one and consequently the efficiency of the total process.

On the basis of their results for the treatment of non-biodegradable SL leachate, Barbusiński and Pieczykolan (2010) have integrated the coagulation to the Fenton process and have improved the COD removal efficiency, which is in agreement with our results.

**Adsorption process.** The effect of adsorbent dosage was studied by varying PAC loading from 0.5–140 g L<sup>-1</sup>. Leachate of SL was left in contact with PAC during 60 min to favour the thermodynamic equilibrium.

Figure 8(a) shows an adsorption rate that increases exponentially as a function of the quantity of PAC, hence giving an optimal concentration of 60 g L<sup>-1</sup>, this is owing to the availability of adsorption sites (Wambu et al., 2011). From this value, we recorded a slight decrease, which is attributed to an agitation problem and to the saturation of active sites. Consequently, the sludge became too thick to stir as it was reported by Wambu et al. (2011).

The optimal quantity found (60 g L<sup>-1</sup>) has been applied to all leachates treatment ( $L_p$ ,  $L_{p-C}$ ,  $L_s$  and  $L_{sL}$ ). Figure 8(b) shows that the COD decreases rapidly as a function of contact time. In the first 5 min, the adsorption rates reached 68%, 85%, 86% and 48% for  $L_p$ ,  $L_{p-C}$ ,  $L_s$  and  $L_{sL}$ , respectively.

After 60 min of treatment, the elimination rates were of 85%, 97%, 87% and 71% for the four studied leachates. Cotman and Zgajnar Gotvajn (2010) have found that the most effective concentration of PAC was 50.0 g L<sup>-1</sup>, 63%–92% of COD was removed from leachate generated in a local landfill.

### Decision support for advising a treatment

On the basis of the results of sections ‘Leaching tests’ and ‘Leachates treatment’, it is possible to manage the treatment method.

From equation (3), it is possible to calculate the COD that can be formed by knowing the effective diffusion coefficients ( $D_e = 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ), the thickness ( $h$ ) of the waste bed through which the leachate is formed and the leaching time ( $t$ ).

To be near to the real conditions, leaching time was fixed at 25 years, which is the maximum time that a technical landfill can operate. The thicknesses were adjusted to 10, 20, 30, 50 and 100 cm. In this way, the model of equation (2) will predict the COD values more closely to reality.

Figure 9 shows the variation of the calculated CODs with the time of leaching for different thicknesses of waste. This illustration is very useful and easy to use by the managers of the landfill. Its objective is to provide a technical solution to the problem of leachate: (i) degree of maturity/age (young, intermediary or old) and (ii) the mode of treatment that is adapted to it.

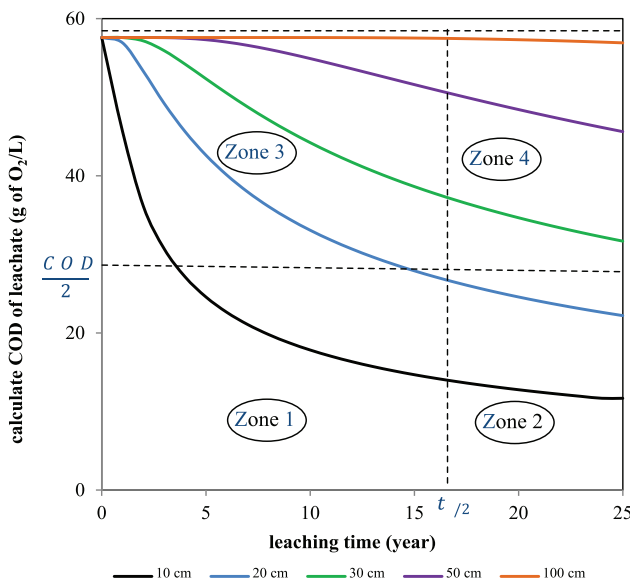


Figure 9. Calculate COD of leachate vs. leaching time:

$$COD(x,t) = COD_0 \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_e t}}$$

Table 2. Decision support for advising a process treatment.

Zones	Boundaries	Leachate type	Process treatment
1	$t < 17$ years $COD < 28.8 \text{ g of O}_2 \text{ L}^{-1}$	Young	Coagulation-Fenton
2	$t > 17$ years $COD < 28.8 \text{ g of O}_2 \text{ L}^{-1}$	Old-intermediate	Adsorption or coagulation
3	$t < 17$ years $COD > 28.8 \text{ g of O}_2 \text{ L}^{-1}$	Old-intermediate	Coagulation-Fenton
4	$t > 17$ years $COD > 28.8 \text{ g of O}_2 \text{ L}^{-1}$	Old-intermediate	Adsorption or coagulation

COD: chemical oxygen demand.

As expected, the model stipulates that the higher the thickness of the waste bed, the more leachate is charged with organic matter. For 1 m, the COD remains equal to  $57.6 \text{ mg of O}_2 \text{ L}^{-1}$  for 25 years of leaching. This value is reduced to  $11.92 \text{ mg of O}_2 \text{ L}^{-1}$  for a bed thickness of 10 cm, that is an elimination rate of 79.3%. Whatever this elimination rate, it is important but remains far from the accepted concentrations. It is for this reason that the suggestion of a wastewater treatment, even conventional and well known by the specialists, is essential to surpass a crucial environmental problem. In this context, several management scenarios of treatment can be proposed: (i) combined coagulation-Fenton process to treat the young leachate ( $t_{\text{leachate}} < 17$  years); (ii) adsorption or coagulation process for the treatment of the old-intermediate leachate ( $t_{\text{leachate}} > 17$  years); and (iii) the more the waste bed is spread out ( $h = 10$  or  $20$  cm), the more efficient is the treatment; (iv) possibility to treat an old leachate by a single process (adsorption or coagulation), when the COD is less than  $28.8 \text{ g of O}_2 \text{ L}^{-1}$ . This approach can be applied in the case of the leachate produced by the controlled landfill of Mostaganem: four zones are distinguished according to two boundaries, that is, the half-life time of leaching and its correspondence in COD.

Table 2 depicts these zones and the decision that can be taken to apply a chemical treatment.

The choice was motivated by the treatment experiments presented in the section ‘Leachates treatment’, in which it was found that the highest organic matter loads must be treated by a coupled process (coagulation-Fenton process) and that the less loaded can be treated by adsorption on activated carbon powder.

### Conclusion

Based on this study, it is obvious that a choice of treatment methods exists. However, a lack of awareness, legislation, laws, knowledge and skills are obstacles to waste management. The local and national authorities of our country must direct their efforts in improving waste sorting processes at source and at the SL. Appropriate legislation needs to be put in place to limit the impact on the environment by all sources of leachate.

The interest of this study is to propose a solution to the problem of leachate generated by SL of Mostaganem city. The leachate treatment cannot be universal because this type of

effluent depends on the collected wastes and on the evolution of the dumpsite. The applied technologies to the effluents treatment belong to three major families: physical, chemical and biological methods. In our case, we obtained promising results with the coagulation-Fenton coupling and with the adsorption.

A treatment choice is essential before throwing the leachate out of the SL to avoid any contamination of surface and/or underground waters.

The treatment of leachates requires the development of a strategy over the medium to long term. In this context, a modelling study was conducted to help the operators of the landfill to decide the type of process to apply for the treatment of leachate.

### Declaration of conflicting interests

The authors declared no potential conflicts of interest with respect to the research, authorship, and/or publication of this article.

### Funding

The authors disclosed receipt of the following financial support for the research, authorship, and/or publication of this article: This work was supported by a grant from the directorate general for scientific research and technological development (DG-SRTD) from the ministry of higher education and scientific research of Algeria.

### References

- Abdelli IS, Asnune M, Arab Z, et al. (2015) Management of household waste in sanitary landfill of Mostaganem district (Western Algeria). *J Mater Cycles Waste Manage*. DOI 10.1007/s10163-015-0415-6.
- Abdelli IS, Asnune M, Arab Z, et al. (2015) Management of household waste in sanitary landfill of Mostaganem district (Western Algeria). *Journal of Material Cycles and Waste Management* 34(5): 417–426.
- Afnor (1999) Compendium of French standards: The quality of the water. Parts 1–4.
- Barbusiński K and Pieczykolan B (2010) COD removal from landfill leachate using Fenton oxidation and coagulation. *Arch Civil Eng Environ* 1: 93–100.
- Bird RB, Stewart WE and Lightfoot EN (1958) *Notes on Transport Phenomena*. John Wiley & Sons. LCCN 58010796.
- Calace N, Liberatori A, Petronio BM, et al. (2001) Characteristics of different molecular weight fractions of organic matter in landfill leachate and their role in soil sorption of heavy metals. *Environ Pol* 113: 331–339.
- Cotman M and Zgajnar Gotvajn A (2010) Comparison of different physico-chemical methods for the removal of toxicants from landfill leachate. *J Hazard Mater* 178: 298–305.
- Fantozzi F and Buratti C (2011) Anaerobic digestion of mechanically treated OFMSW: Experimental data on biogas/methane production and residues characterization. *Bioresour Technol* 102: 8885–8892.
- Fenton HJH (1894) Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. *J Chem Soc* 65: 899–910.
- Feuillade G, Francois F, Matejka G, et al. (2008) Estimate of the pollution removed by leaching of standard domestic waste: Mass assessments carried out in batches and columns. *J Air Waste Manag Assoc* 58: 1529–1538.
- Harmsen J (1983) Identification of organic compound in leachate from a waste tip. *Water Res* 17: 669–705.
- Kang K, Shin H and Park H (2002) Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications. *Water Res* 36: 4023–4032.
- Kehila Y and Gourine L (2010) Country report on solid. Waste management in Algeria. The regional solid waste exchange of information and expertise network in Mashreq and Maghreb countries (SWEEP-Net). Available at: <http://www.sweep-net.org/ckfinder/userfiles/files/algeria>
- Kjeldsen P, Barlaz MA, Rooker AP, et al. (2002) Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A review. *Crit Rev Environ Sci Technol* 32: 297–336.
- Kurniawan TA, Lo W and Chan G (2006) Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *J Hazard Mater* 129: 80–100.
- Ledakowicz S and Kaczorek K (2004) The effect of advanced oxidation processes on leachate biodegradation in recycling lysimeters. *Waste Manag Res* 22: 149–157.
- Li W, Hua T, Zhou QX, et al. (2010) Treatment of stabilized landfill leachate by the combined process of coagulation/flocculation and powder activated carbon adsorption. *Desalination* 264: 56–62.
- López-Cueto G, Ostra M, Ubide C, et al. (2004) Fenton's reagent for kinetic determinations. *Anal Chim Acta* 515: 109–116.
- Moletta R (2009) *Le traitement des déchets*. Paris, France: Tec et doc – Lavoisier.
- Pohland FG and Harper SR (1985) Critical Reviews and Summary of Leachate and Gas Production from Landfills, EPA Report Number 600/2-86/073.
- Sabour MR, Lak MG and Rabbani O (2011) Evaluation of the main parameters affecting the fenton oxidation process in municipal landfill leachate treatment. *Waste Management & Research* 29: 397–405.
- Tang WZ and Huang CP (1996) 2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. *Environ Technol* 17: 1371–1379.
- Wambu EW, Muthakia GK, Wa-Thiong'o JK, et al. (2011) Kinetics and thermodynamics of aqueous Cu(II) adsorption on heat regenerated spent bleaching earth. *Bull Chem Soc Ethiop* 25: 181–190.
- Wiszniewski J, Robert D, Surmacz-Gorska JK, et al. (2006a) Leachate detoxification by combination of biological and TiO<sub>2</sub>-photocatalytic processes. *Water Sci Technol* 53: 181–190.
- Wiszniewski J, Robert D, Surmacz-Gorska J, et al. (2006b) Landfill leachate treatment methods: A review. *Environ Chem Lett* 4: 51–61.
- Yilmaz T, Aygün A, Berktaş A, et al. (2010) Removal of COD and colour from young municipal landfill leachate by Fenton process. *Environ Technol* 31: 1635–1640.
- Zha FG, Yao DX, Hu YB, et al. (2016) Integration of US/Fe<sup>2+</sup> and photo-Fenton in sequencing for degradation of landfill leachate. *Water Sci Technol* 73: 260–266.
- Zhang H, Heung JC and Huang C-P (2005) Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. *J Hazard Mater* 125(1–3): 166–174.