



HAL
open science

Etude du potentiel de valorisation énergétique ou matière de composés organiques extraits de lixiviats de déchets ménagers

Camille Baccot

► **To cite this version:**

Camille Baccot. Etude du potentiel de valorisation énergétique ou matière de composés organiques extraits de lixiviats de déchets ménagers. Sciences de la Terre. Université de Limoges, 2016. Français. NNT : 2016LIMO0107 . tel-01479002

HAL Id: tel-01479002

<https://theses.hal.science/tel-01479002v1>

Submitted on 28 Feb 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université de Limoges

Ecole Doctorale Gay Lussac – Sciences pour l'Environnement (ED 523)

GRESE

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges

Spécialité Eau, Sol, Environnement

Présentée et soutenue par

Camille BACCOT

Le 16 décembre 2016

**Etude du potentiel de valorisation énergétique
et matière de composés organiques extraits de
lixiviats de déchets ménagers**

Thèse dirigée par Geneviève FEUILLADE (Pr) et Virginie PALLIER (MCF)

JURY :

Rapporteurs

M. Rémy GOURDON, Professeur, DEEP, INSA Lyon

M^{me}. Dominique PATUREAU, Directrice de Recherche, LBE, INRA Narbonne

Examineurs

M^{me}. Edith PARLANTI, Chargée de Recherche, EPOC, Université de Bordeaux

M. Sébastien POMMIER, Ingénieur de Recherche, LISBP, INSA Toulouse

M^{me}. Geneviève FEUILLADE, Professeure, GRESE, Université de Limoges

M^{me}. Virginie PALLIER, Maître de Conférences, GRESE, Université de Limoges

REMERCIEMENTS

Une aventure inattendue, passionnante, surprenante, enrichissante, déroutante mais avant tout scientifique et humaine de 4 années s'achève avec ces quelques mots. Après des mois au labo (ma seconde maison à une époque), des semaines d'écriture, des jours d'enseignements, des heures de doutes et d'incertitudes, des centaines de discussions scientifiques (ou un peu moins), des dizaines de réunions, plusieurs participations à des congrès, séminaires et autres du genre, et une magnifique pause « Elsa », il est grand temps pour moi de remercier toutes les personnes sans qui tout cela n'aurait pu être possible.

Tout d'abord, je souhaite dire toute ma gratitude à Rémy Gourdon, Professeur à l'INSA de Lyon, et à Dominique Patureau, Directrice de Recherche à l'INRA de Narbonne, pour l'attention que vous avez portée à mon travail de thèse en acceptant d'en être les rapporteurs. Je tiens aussi à remercier Edith Parlanti, Chargée de Recherche à l'Université de Bordeaux, et Sébastien Pommier, Ingénieur de Recherche à l'INSA de Toulouse, pour votre participation à ce jury. Merci à vous 4 pour vos remarques constructives.

Je souhaite ensuite exprimer toute ma reconnaissance à mes 2 directrices de thèse : Geneviève Feuillade, Professeure, et Virginie Pallier, Maitres de Conférences. Merci pour l'attention et le soutien que vous m'avez toujours accordés lors de mes multiples sollicitations : vos portes sont toujours ouvertes et vous êtes toujours prêtes à enfilez vos blouses de labo. Merci aussi pour toutes les opportunités que vous m'avez offertes : les nombreuses présentations orales de mes travaux (Göteborg, Venise, Sardaigne) ; l'initiation à la culture scientifique, avec notamment l'accompagnement scientifique (et oui, j'en aurais fait malgré tout durant mon passage à l'ENSIL !) ; les heures d'enseignements ; etc. Merci d'avoir partagé avec moi sans réserve votre passion commune pour la recherche et l'enseignement ainsi que vos expériences pédagogiques. Merci infiniment de m'avoir fait confiance comme vous l'avez fait et de m'avoir guidé jusque-là ! Tout simplement, merci d'avoir formé ce duo d'encadrement complémentaire !

Geneviève, je te remercie particulièrement pour ton savoir scientifique précieux et ta solide expérience. Merci aussi pour le réconfort maternel que j'ai pu trouver chez toi, avec notamment tes conseils sur les petites choses de la vie qui ont su me rassurer, me motiver et me faire avancer. Merci pour tout ce que tu as fait pour moi qui allait bien au-delà de tes fonctions de directrice de thèse !

Virginie, je te remercie spécialement pour ta bonne humeur qui m'a toujours donné plaisir à venir travailler. Merci pour toutes ces pauses discussions en voiture, autour d'un morceau de chocolat ou à côté de ce foutu COTmètre ! Merci aussi pour ton perfectionnisme (ce mot est plus joli que

« chiantisme » !) et, notamment les centaines de corrections et remarques constructives que tu as apportées à mes présentations et mes écrits : tu m'as poussé à toujours faire mieux !

Je tiens également à remercier très sincèrement tous les « professionnels du déchets » que j'ai rencontrés au cours de ce projet car sans vous, rien n'aurait été possible : Gabriel Goutier (Technicien d'exploitation, SYDED 87), Simon Reys (Responsable Tri et Traitement, EVOLIS 23), Denis Mausset (Responsable Traitement des déchets, SYDED 87 puis Responsable Tri et Traitement, EVOLIS 23), Guillaume Silvestre (Responsable Installations de Stockage, SITA MOS) et Nathalie Raynal (Technicienne d'exploitation, SITA Terralys). Vous m'avez tous réservé un très bon accueil lors de mes prélèvements de lixiviat et avez porté de l'intérêt à mon travail.

Je pense aussi aujourd'hui à tous les étudiants en DUT, à l'ENSIL ou en Master recherche qui ont travaillé avec moi pour m'aider à remplir mes fameux fichiers de résultats. Un grand merci à Tianyao, Emilie, Alexia, Maryam, Julien, Nina, Sariane, Claire et Ibrahim, pour vous être investis, vous aussi, dans ce projet. Je remercie aussi particulièrement Maglwa, mon premier Master recherche, j'ai beaucoup apprécié notre collaboration. Maintenant, tu es à ton tour doctorant : je te souhaite beaucoup de réussite !

Je remercie vivement tous les membres du GRESE pour votre aide précieuse et les moments de convivialité que nous avons partagés. Merci à Michel Baudu, Directeur du laboratoire et Professeur, pour m'avoir accueillie au sein de l'équipe de recherche. Je tiens aussi à remercier tout le personnel technique : Corinne, David, Karine, la petite Manu, Sophie et Patrice, pour votre aide précieuse et indispensable lors de mes analyses. Du côté de l'administratif, Lourdès, c'est à toi que je dis un grand merci pour ton aide capitale. Mes remerciements s'adressent également tout particulièrement à Brice Mourier, Maitres de Conférences, pour ton expertise en matière de pédologie. Tu m'as très gentiment ouvert la porte de ton bureau pour répondre à mes questions et tes conseils avisés m'ont été d'une aide précieuse. Moi qui n'y connaissais pas grand-chose en pédologie, tu m'as permis de caractériser de manière précise et scientifique les 2 sols de cette étude. Enfin, j'ai une grosse pensée pour tous les doctorants qui ont soutenu (Thibault, Maud, Naïma, Mousaab, Delphine, Dieudonné, Grégoire, Maha, Nathalie, etc.), ceux qui, comme moi, viennent d'achever cette aventure (Franck, Cam Tu, Lulu et Asmaa), et enfin ceux qui soutiendront un jour (Anne, Delphine, Hélène, Robin, etc.) ! Bon courage à tous et éclatez-vous dans votre recherche !

Je ne peux oublier de remercier Delphine qui a été l'une de mes collègues de bureau pendant 2 ans. Merci pour ta gentillesse, ton soutien, tes précieuses explications sur le fonctionnement des labos et le partage de tes connaissances. Tu m'as permis de me sentir bien à l'ENSIL ! Merci

aussi à Hélène, la « petite nouvelle », pour la bonne ambiance qui règne toujours dans ce même bureau ! Tu me permets de faire des petites pauses intellectuelles et gourmandes toujours très appréciables !

Un grand merci au corps enseignant de la Spécialité Eau et Environnement de l'ENSIL pour m'avoir intégré dans votre équipe : Christophe, Magali, Serge, Marie-Line, Audrey, Philippe et, particulièrement, Patrick, Directeur de l'ENSIL et Professeur, pour m'avoir accueillie dans vos locaux pendant toutes ces années. J'adresse également de sincères remerciements à Séverine pour ta bonne humeur et ton aide technique, à Pouf pour votre efficacité à résoudre mes problèmes logistiques, à Olivier pour ton savoir et ton efficacité dans le domaine (très obscure pour moi !) de l'informatique, et à tout le personnel d'entretien de l'ENSIL qui a toujours un sourire sympathique et qui nous permet de travailler dans de bonnes conditions.

J'ai une attention particulière pour Adeline Rigaud, Assistante de gestion de l'Ecole Doctoral 523 Sciences pour l'Environnement. Merci pour votre sourire, votre réactivité et votre professionnalisme qui ont toujours facilité mes démarches administratives.

Enfin, merci à vous, mes amis (Maëlle, Sophie, Céline, Mélissa, Lucie, Florence, Mathilde, Nathalie et les commellois) pour vos amitiés fidèles, pour tous les moments que nous partageons et pour tout ce que vous m'apportez !

Et maintenant, place à la famille : l'essentiel !

Papa, les sœurs, Mamie, Françoise, Michelle, Christian, Laurent, Baptiste, Anneline, Florian, Liliana, Esteban, Margaux, Emilien, le petit qui est en cours de route et qui se fait attendre, Pascal, Catherine, Vincent, Pierre, Nounou et Marceau : merci d'avoir toujours porté de l'intérêt à cette aventure et fait preuve de bienveillance et ce, malgré la distance.

Maman, Papi, Daniel et Marie-Thérèse, même si vous me faites faux bon aujourd'hui, vous êtes là, bien au chaud pour toujours, dans un coin de mon cœur.

Enfin, pour toi Sébastien, même un infini merci ne suffirait pas ! Malgré les sacrifices que tu as faits pour moi, tu as toujours été présent dans la réalisation de mes projets, et c'est avec toi que je partage aujourd'hui la plus belle chose de notre vie : Elsa, ma petite puce d'amour, ma source de bonheur quotidien qui me donne l'envie et la force d'avancer chaque jour.

Cette réussite est aussi la vôtre ! A vous tous, je vous aime !

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
PREAMBULE	7
1 LES DECHETS MENAGERS ET ASSIMILES	9
1.1 Evolution de la réglementation	9
1.1.1 Contexte européen	9
1.1.2 Contexte national	11
1.2 Production et composition physico-chimique des DMA	13
1.3 Filières d'élimination des déchets ménagers et assimilés	15
1.3.1 Généralités sur la gestion des DMA	16
1.3.2 L'enfouissement	17
2 LE LIXIVIAT ISSU DE LA GESTION DES DECHETS MENAGERS ET ASSIMILES	19
2.1 Génèse	19
2.2 Composition et production	20
2.3 Devenir des lixiviats	23
3 CONCLUSION	28
PARTIE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	31
1 LA MATIERE ORGANIQUE ISSUE DES L_{DMA}	33
1.1 Généralités	33
1.2 Evolution de la matière organique au cours du temps	35
1.2.1 Mécanismes de biodégradation de la matière organique en condition d'enfouissement	35
1.2.2 Processus d'humification	39
1.2.3 Classification des L _{DMA} en fonction de la matière organique	45
1.3 Comparaison des matières organiques du L _{DMA} et du milieu naturel	47
1.3.1 La charge organique	47
1.3.2 Les substances humiques	48
2 VALORISATION DE LA MO EXTRAITE DES L_{DMA}	50
2.1 Valorisation énergétique : la méthanisation	51
2.1.1 Intérêts, contraintes et pratiques	51
2.1.2 Les produits de la digestion anaérobie	52
2.1.3 Mise en œuvre	58
2.1.4 Digestion anaérobie des L _{DMA} et de leurs macromolécules organiques	68
2.2 Valorisation agronomique : l'amendement des sols agricoles	73
2.2.1 Définition d'un sol	73
2.2.2 Les substances humiques des sols	76
2.2.3 L'amendement des sols agricoles	81
2.2.4 Valorisation matière des macromolécules organiques de L _{DMA}	82
2.3 Conclusion	84
3 REACTIVITE DE LA MATIERE ORGANIQUE DES L_{DMA} : PROTOCOLES EXPERIMENTAUX ET OUTILS DE CARACTERISATION	85
3.1 Méthodes de caractérisation globale de la matière organique	85
3.1.1 Bilan sur les méthodes existantes	85
3.1.2 Méthodes spectroscopiques UV et fluorescence 3D	88
3.2 Evaluation de la biodégradabilité anaérobie de la matière organique	89

3.2.1	Outils de mesure de la biodégradabilité	90
3.2.2	Evaluation de la biodégradabilité : Test du potentiel bio-méthanogène.....	93
3.2.3	Application d'un plan d'expériences pour le développement d'un test de biodégradabilité adapté au L _{DMA}	98
3.3	Evaluation des interactions entre le sol et la matière organique.....	104
3.3.1	Tests de lixiviation	104
3.3.2	Test d'écotoxicité	109
PARTIE 2 : MATERIEL ET METHODES.....		113
1	DEMARCHE EXPERIMENTALE	115
2	FRACTIONS ORGANIQUES EXTRAITES DE L _{DMA}	118
2.1	Extraction des fractions.....	118
2.1.1	Evaluation du carbone organique dissous.....	118
2.1.2	Fractionnement selon le caractère hydrophobe	119
2.1.3	Extraction des fractions organiques d'intérêt.....	121
2.2	Caractérisation spécifique des fractions.....	122
2.2.1	Fractionnement de taille des fractions de MO extraites : utilisation de l'ultrafiltration 122	
2.2.2	L'indice SUVA.....	125
2.2.3	L'analyse élémentaire	125
2.2.4	Spectroscopie de fluorescence 3D.....	126
3	VALORISATION ENERGETIQUE DE FRACTIONS ORGANIQUES EXTRAITES DE L _{DMA}	127
3.1	Démarche expérimentale	127
3.2	Adaptation du test BMP aux L _{DMA} : Le plan d'expériences	127
3.2.1	Réponse suivie	128
3.2.2	Choix de la matrice	128
3.2.3	Utilisation de la matrice.....	130
3.2.4	Conditions expérimentales.....	131
3.2.5	Substrats et inocula	132
3.3	Evaluation du potentiel bio-méthanogène	137
3.3.1	Tests mis en œuvre et conditions expérimentales	137
3.3.2	Substrats et inoculum	138
3.3.3	Analyse du biogaz	139
3.3.4	Analyses des digestats	140
4	VALORISATION MATIERE DE FRACTIONS ORGANIQUES EXTRAITES DE L _{DMA}	140
4.1	Démarche expérimentale	140
4.2	Echantillonnage et caractérisation des sols de l'étude	140
4.2.1	Echantillonnage des sols	140
4.2.2	Caractérisation des sols.....	144
4.3	Evaluation du potentiel agronomique	147
4.3.1	Tests de lixiviation en batch	147
4.3.2	Tests de percolation en colonne	148
4.3.3	Tests de phytotoxicité	151
PARTIE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION		157
1	CARACTERISATION DES FRACTIONS ORGANIQUES EXTRAITES DU L _{DMA}	159
1.1	Evaluation du potentiel d'extraction des fractions organiques	159
1.2	Comparaison des fractions organiques extraites de L _{DMA} à des fractions de matière organique naturelle.....	160
1.2.1	Comparaison générale.....	160
1.2.2	Aromaticité des fractions organiques issues de L _{DMA}	162

1.2.3	Caractérisation par spectroscopie de fluorescence 3D	164
1.3	Conclusion	166
2	VALORISATION ENERGETIQUE DES FRACTIONS ORGANIQUES EXTRAITES DU L _{DMA} DE NOTH.	166
2.1	Adaptation du test BMP aux L _{DMA} : Plan d'expériences	166
2.1.1	Interprétation des résultats du plan d'expériences	167
2.1.2	Validation du plan d'expériences.....	169
2.2	Evaluation de l'impact du caractère hydrophobe de la MOD sur le potentiel bio-méthanogène	170
2.2.1	Validation de l'inoculum et des conditions opératoires des tests BMP	171
2.2.2	Analyses des digestats initiaux et finaux	173
2.2.3	Productions de biogaz et de méthane	178
2.2.4	Impact du caractère hydrophobe de la MOD sur les productions cumulées corrigées de biogaz et de méthane.....	182
2.2.5	Conclusion	185
2.3	Optimisation par modification du ratio d'enrichissement.....	186
3	VALORISATION MATIERE DES FRACTIONS ORGANIQUES EXTRAITES DU L _{DMA} DE NOTH.....	188
3.1	Description et caractérisation des substrats	188
3.1.1	Les solutions de fractions organiques extraites.....	188
3.1.2	Les sols de l'étude	189
3.2	Tests de lixiviation en batch	196
3.2.1	Rappel des conditions expérimentales.....	196
3.2.2	Evolution des caractéristiques physico-chimiques des horizons	197
3.2.3	Caractérisation spécifique de la MOD des jus de lixiviation.....	199
3.2.4	Conclusion sur les tests de lixiviation en batch	205
3.3	Tests de percolation en colonne	205
3.3.1	Rappel des conditions expérimentales.....	205
3.3.2	Phase de stabilisation des colonnes	206
3.3.3	Evolution des caractéristiques physico-chimiques des percolats suite à l'injection des solutions HPO* ou TPH*	207
3.3.4	Caractérisation spécifique de la MOD des percolats	209
3.3.5	Spectroscopie de fluorescence 3D.....	219
3.3.6	Conclusion sur les tests de percolation en colonne.....	223
3.4	Tests de phytotoxicité	223
3.4.1	Rappel des conditions expérimentales et validation des tests de phytotoxicité	223
3.4.2	Effet des fractions HPO* et TPH* sur la germination de semences.....	224
3.4.3	Effet des fractions HPO* et TPH* sur la croissance de végétaux	225
3.4.4	Conclusion sur les tests de phytotoxicité.....	227
	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	229
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	XXVII
	ANNEXES	LXI

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Composition chimique des OMR françaises en 2007	15
Tableau 2 : Variabilité de la composition des L _{DMA} (Kjeldsen <i>et al.</i> , 2002)	22
Tableau 3 : Critères minimaux applicables aux rejets d'effluents liquides dans le milieu naturel (Annexe 1 de l'Arrêté ministériel du 15 février 2016)	23
Tableau 4 : Différents types de gestion des L _{DMA} (Renou <i>et al.</i> , 2008 ; Schlopu et Gavrilesco, 2010 ; Gao <i>et al.</i> , 2015)	25
Tableau 5 : Classification des L _{DMA} selon les caractéristiques de sa matière organique (Millot, 1986 ; Ramade, 1998 ; Berthe <i>et al.</i> , 2008 ; Feuillade <i>et al.</i> , 2009)	46
Tableau 6 : Comparaison de la composition des AH et AF issus des sols, des milieux aquatiques et des L _{DMA} (Filella <i>et al.</i> , 1995 ; Kang <i>et al.</i> , 2002 ; Nanny et Ratasuk 2002 ; Xiaoli <i>et al.</i> , 2008) (adapté de Tahiri <i>et al.</i> , 2014)	48
Tableau 7 : Compositions typiques de biogaz (Source Véolia, Germain <i>et al.</i> , 2015)	55
Tableau 8 : Principaux composants nécessaires à la croissance des microorganismes (Madigan <i>et al.</i> , 2014)	64
Tableau 9 : Composés inhibiteurs de la digestion anaérobie	66
Tableau 10 : Liste non exhaustive des études menées sur la digestion anaérobie des L _{DMA} seuls ou en mélange	69
Tableau 11 : Principaux paramètres de caractérisation des sols et pertinence (Baize, 2000)	74
Tableau 12 : Les sources de substances humiques naturelles	78
Tableau 13 : Méthodes de caractérisation de la matière organique dissoute : Techniques et intérêts (adapté de Leloup, 2013)	86
Tableau 14 : Variation des conditions expérimentales en fonction des études	94
Tableau 15 : Conditions expérimentales de tests BMP appliqués à des L _{DMA} en batch	98
Tableau 16 : Comparaisons des méthodes d'expérimentation les plus générales	99
Tableau 17 : Plans d'expériences les plus classiques (liste non exhaustive) (d'après Goupy, 2006)	101
Tableau 18 : Caractéristiques des différents types de test de lixiviation (adapté de François, 2004)	105
Tableau 19 : Paramètres influençant le relargage de polluants en conditions de lixiviation	107
Tableau 20 : Calcul des pourcentages des fractions ultrafiltrées	124
Tableau 21 : Détermination de la composition élémentaire des fractions HPO* et TPH*	126
Tableau 22 : Niveaux des facteurs de contrôle	129
Tableau 23 : Produits 2 à 2 des modalités n _i des facteurs F _i	130
Tableau 24 : Matrice d'expériences de Taguchi L ₈ (2 ⁴ 1)	130

Tableau 25 : Matrice du plan d'expériences	131
Tableau 26 : Méthodes utilisées pour l'analyse des paramètres globaux des substrats liquides	134
Tableau 27 : Caractéristiques principales des matrices utilisées pour le plan d'expériences.....	136
Tableau 28 : Caractéristiques principales du L _{DMA} et des boues digérées utilisés pour les tests BMP	138
Tableau 29 : Méthodes de caractérisation des échantillons de sols	145
Tableau 30 : Données chiffrées des injections sur les colonnes de sols reconstitués	151
Tableau 31 : Mise en œuvre du test ANOVA	154
Tableau 32 : Potentiel d'extraction de fractions de MOD à partir de différentes matrices	159
Tableau 33: Comparaison entre la distribution des PMA des fractions extraites du L _{DMA} de Noth et celle de fractions extraites de MON.....	160
Tableau 34 : Comparaison entre la MOD extraite de L _{DMA} et la MON.....	161
Tableau 35 : Comparaison entre l'indice SUVA des fractions de MOD extraite du L _{DMA} de Noth et celui de fractions extraites de MON.....	163
Tableau 36 : Indices HIX et FI de la MOD extraite du L _{DMA} de Noth et de la fraction d'AF naturelle	165
Tableau 37 : Matrice de Taguchi L ₈ (2 ⁴ 4 ¹) mise en œuvre	166
Tableau 38 : Production cumulée de méthane et ratio S/N obtenus pour chaque expérience ...	167
Tableau 39 : Expériences à considérer pour le calcul du ratio S/N moyen	168
Tableau 40 : Effet moyen de chaque facteur à son niveau optimal sur la production cumulée de méthane.....	170
Tableau 41 : Caractéristiques des digestats initiaux et finaux	174
Tableau 42 : Valeurs théoriques et expérimentales des COD des digestats initiaux	175
Tableau 43 : Indices SUVA du L _{DMA} de Noth et des digestats initiaux et finaux	177
Tableau 44 : Comparaison des productions cumulées de méthane aux données de la littérature (exprimées en LCH ₄ .gDCO _{éliminée} ⁻¹).....	180
Tableau 45 : Corrélation entre le caractère hydrophobe de la MOD à l'état initial et l'abattement du COD.....	184
Tableau 46 : Corrélation entre le caractère hydrophobe de la MOD à l'état initial et la production cumulée corrigée de biogaz ou la teneur en méthane	185
Tableau 47 : Corrélation entre la production cumulée corrigée de biogaz ou la teneur en méthane et l'abattement du COD.....	185
Tableau 48 : Caractéristiques des solutions de fractions HPO* et TPH*	188
Tableau 49 : Teneurs en fraction extraite et en COD des solutions de fractions HPO* et TPH*	189
Tableau 50 : Principales caractéristiques du sol de référence.....	190
Tableau 51 : Dénomination du sol de référence et de ses horizons	192
Tableau 52 : Principales caractéristiques du sol test.....	193

Tableau 53 : Dénomination du sol test et de ses horizons	195
Tableau 54 : Comparaison des apports en carbone dans les tests en batchs et en colonnes ...	196
Tableau 55 : Taux d'azote mobilisé par les horizons des Témoins du $S_{réf}$ et du S_{test} (en %).....	198
Tableau 56 : Caractère hydrophobe dominant de la MOD lixiviée	200
Tableau 57 : Masse de C_{org} mobilisée par les horizons de sol (en $mgC_{mobilisé}$) par rapport à leur masse initiale totale (en $mgC_{horizon}$) (rapport en %).....	201
Tableau 58 : Masse adsorbée de carbone apportée <i>via</i> la fraction HPO* (en $mgC_{adsorbé}$) rapportée à la masse de carbone des horizons de sol (en $mgC_{horizon}$) (rapport en %).....	203
Tableau 59 : Masse adsorbée de carbone apportée <i>via</i> la fraction TPH* (en $mgC_{adsorbé}$) rapportée à la masse de carbone des horizons de sol (en $mgC_{horizon}$) (rapport en %).....	205
Tableau 60 : Masse de carbone apportée par le $S_{réf}$ et le S_{test} reconstitués en colonne	206
Tableau 61 : Caractéristiques des percolats de colonne de sol après la mise à l'équilibre	207
Tableau 62 : Masses de C_{org} totales relarguées par le $S_{réf}$ et le S_{test} et aromaticité moyenne de la MOD des percolats des Témoins	210
Tableau 63 : Masse nette cumulée de C_{org} retenu par les colonnes du $S_{réf}$ et du S_{test}	218
Tableau 64 : Comparaison des capacités d'adsorption du C_{org} par le $S_{réf}$ et le S_{test} lors des tests de lixiviation en batchs et des tests de percolation en colonne.....	219
Tableau 65 : Evolution du HIX et de l'indice SUVA du $S_{réf}$ et du S_{test} au cours de l'Essai TPH*.	221
Tableau 66 : Evolution du FI du S_{test} au cours des différents tests de percolation	222
Tableau 67 : Taux de germination du maïs et de la tomate pour des apports croissants de fraction HPO* ou TPH* sur le $S_{réf}$ et le S_{test}	224
Tableau 68 : Longueur des parties aériennes du maïs et de la tomate pour des apports croissants de fractions HPO* ou TPH* sur le $S_{réf}$ et le S_{test}	226
Tableau 69 : Masse fraîche du maïs et de la tomate pour des apports croissants de fractions HPO* ou TPH* sur le $S_{réf}$ et le S_{test}	226
Tableau 70 : Textes fondamentaux en matière de gestion des déchets	lxiii
Tableau 71 : Matrice de Taguchi $L_{27}(3^{13})$ (13 facteurs à 3 niveaux).....	lxviii
Tableau 72 : Plan d'expérience de l'Exemple.....	lxix
Tableau 73 : Plan d'expérience et réponses de l'Exemple	lxix
Tableau 74 : Effets moyens sur la réponse	lxxii
Tableau 75 : Effets moyens sur le ratio S/N	lxxviii

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Subdivision des déchets ménagers et assimilés	9
Figure 2 : Hiérarchie des déchets énoncée par la Directive-cadre n°2008/98/CE.....	10
Figure 3 : DMA produits dans les pays de l'UE en 2014.....	13
Figure 4 : Composition des déchets ménagers et assimilés en France en 2007	14
Figure 5 : Gestion des DMA dans les pays de l'UE en 2014	16
Figure 6 : Destination des DMA collectés en 2013	17
Figure 7 : Parc français des ISDND	18
Figure 8 : Evolution de la composition du biogaz au cours des différentes phases de dégradation (Williams, 1998)	19
Figure 9 : Evolution de la composition de L_{DMA} au cours des différentes phases de dégradation (Williams, 1998)	21
Figure 10 : Granulométrie des principaux constituants de la MO et comparaison à d'autres organismes et complexes (adapté de Ranville et Schmiermund, 1999 et Petit Jean <i>et al.</i> , 2004)	35
Figure 11 : Dégradation anaérobie de la fraction organique en condition d'enfouissement et répartition du COD (adapté de Lema <i>et al.</i> , 1988 et Williams, 1998).....	37
Figure 12 : Mécanismes de formation des SH (d'après Stevenson, 1982 et adapté de Labanowski, 2004).....	40
Figure 13 : Mécanismes de formation des SH adaptées aux ISDND.....	44
Figure 14 : Diagrammes de Van Krevelen représentant les différences entre les SH des sols, des milieux aquatiques et des L_{DMA} (adapté de Tahiri <i>et al.</i> , 2014)	49
Figure 15 : Comparaison des procédés anaérobie et aérobie lors du traitement d'un effluent.....	51
Figure 16 : Schéma global du bilan de la méthanisation (adapté de Bernet et Buffière, 2015)	53
Figure 17 : Nombre total de stations de traitement et enrichissement du biogaz dans le monde entre 1987 et 2009 (Pettersson et Wellinger, 2009)	55
Figure 18 : Répartition de la production de biogaz en UE, France et Allemagne en 2013	56
Figure 19 : Voies de valorisation du biogaz produit par les unités de méthanisation	57
Figure 20 : Effet de la température sur le taux de croissance des microorganismes méthanogènes (Batstone <i>et al.</i> , 2002).....	59
Figure 21 : Paramètres pouvant être analysés sur les différentes matrices à chacune des étapes de la méthanisation (Cresson et Denat, 2015)	68
Figure 22 : Prédominance des fractions organiques extraites selon leur caractère hydrophobe au cours de la digestion anaérobie (Feuillade <i>et al.</i> , 2009)	72
Figure 23 : Facteurs influençant la réponse des végétaux aux substances humiques (Nardi <i>et al.</i> 2009 ; Rose <i>et al.</i> 2014) (adapté de Eyheraguibel, 2004)	80

Figure 24 : Teneur en matière organique de la surface des sols cultivés sur la période 1990-2004	81
Figure 25 : Poids de la méthode de Taguchi dans la littérature scientifique (données Scopus). 103	
Figure 26 : Publication de documents en sciences environnementales employant la méthode de Taguchi (données Scopus)	104
Figure 27 : Interactions chimiques induites par les activités racinaires (et microbiennes) (d'après Hinsinger 2001 ; Hinsinger <i>et al.</i> 2005)	110
Figure 28 : Démarche expérimentale globale de cette étude.....	117
Figure 29 : Démarche expérimentale de l'extraction des fractions organiques	118
Figure 30 : Protocole de séparation des acides humiques et fractionnement de la matière organique selon le caractère hydrophobe	119
Figure 31 : Protocole du fractionnement de taille en mode diafiltration.....	123
Figure 32 : Conditions expérimentales des tests BMP	132
Figure 33 : Localisation des sites de l'étude.....	133
Figure 34 : Composition des tests BMP	137
Figure 35 : Chromatogramme typique du mélange standard de gaz servant d'étalon	139
Figure 36 : Cartographie de la zone de prélèvement à Chamberet, France	141
Figure 37 : Profil du sol de référence (février 2014)	142
Figure 38 : Cartographie de la zone de prélèvement à Kara, Togo	143
Figure 39 : Profil du sol du Togo (mai 2016)	144
Figure 40 : Protocole des tests en batch	148
Figure 41 : Protocole des tests en colonne	149
Figure 42 : Protocole des tests de phytotoxicité	152
Figure 43 : Evolution de l'indice SUVA spécifique des fractions AH*, HPO*, TPH* et HPI* extraites de L _{DMA} en fonction de l'indice SUVA global des L _{DMA} dont elles sont issues	163
Figure 44 : MEEF des fractions TPH* (a) et HPO* (b) extraites du L _{DMA} de Noth, et la fraction AF de la Suwannee River (c).....	164
Figure 45 : Ratio S/N moyen pour chaque combinaison facteur/niveau	169
Figure 46 : Production cumulée de biogaz du témoin endogène rapportée à la masse de matières volatiles de boues ajoutée en fonction du temps	172
Figure 47 : Production cumulée de biogaz du témoin positif rapportée à la masse de cellulose ajoutée en fonction du temps	173
Figure 48 : Fractionnement hydrophobe des digestats initiaux et finaux.....	176
Figure 49 : Productions brutes cumulées de biogaz (a, c et e) et de méthane (b, d et f) des 5 tests BMP et des témoins endogènes correspondant en fonction du temps	179
Figure 50 : Méthode de calcul des productions corrigées cumulées de biogaz et de méthane..	180

Figure 51 : Productions cumulées corrigées de biogaz (a) et de méthane (b) des 5 tests BMP en fonction du temps.....	181
Figure 52 : Evolution de la teneur en méthane dans le biogaz produit au cours de la digestion anaérobie.....	182
Figure 53 : Productions cumulées de biogaz et de méthane des 5 tests BMP suite à 275 jours de digestion anaérobie.....	183
Figure 54 : Teneurs en méthane après 40 jours de digestion anaérobie	187
Figure 55 : Positionnement des horizons de l'étude sur le Diagramme de classification détaillée des textures (Jamagne, 1967).....	191
Figure 56 : Evolution du pH (a et b), de la conductivité (c et d) et de N_T (e et f) au cours des tests en batch du $S_{réf}$ et du S_{test}	197
Figure 57 : Fractionnement hydrophobe des jus de lixiviation des 4 horizons du $S_{réf}$ (a) et du S_{test} (b)	199
Figure 58 : Adsorption nette du C_{org} sur les horizons du $S_{réf}$ (a) et corrélation avec la masse de C_{org} apportée par le sol (b) - Essais HPO*	201
Figure 59 : Adsorption nette du C_{org} sur les horizons du S_{test} (a) et corrélation avec la masse de C_{org} apportée par le sol (b) - Essais HPO*	202
Figure 60 : Adsorption nette du C_{org} sur les horizons du $S_{réf}$ (a) et corrélation avec la masse de C_{org} apportée par le sol (b) - Essais TPH*	203
Figure 61 : Adsorption nette du C_{org} sur les horizons du S_{test} (a) et corrélation avec la masse de C_{org} apportée par le sol (b) - Essais TPH*	204
Figure 62 : Fréquence des injections effectuées sur les colonnes du $S_{réf}$ (a) et du S_{test} (b).....	206
Figure 63 : Evolution du pH (a et b), de la conductivité (c et d) et de N_T (e et f) au cours des tests de percolation en colonne du $S_{réf}$ et du S_{test}	209
Figure 64 : Fractionnement selon le caractère hydrophobe des percolats moyens des colonnes Témoin du S_{test} et du $S_{réf}$ (a) et des percolats 1, 2 et 3 de la colonne Témoin du $S_{réf}$ (b)	210
Figure 65 : Masse nette de C_{org} retenue par le $S_{réf}$ suite à l'apport organique (a) et C_{org} relargué par ce même sol (b) – Essai HPO*	213
Figure 66 : Masse nette de C_{org} retenue par le S_{test} suite à l'apport organique – Essai HPO*	214
Figure 67 : Fractionnement selon le caractère hydrophobe des percolats moyens du S_{test} et du $S_{réf}$ et des percolats 1, 2 et 3 du $S_{réf}$ – Essais HPO*	214
Figure 68 : Masse nette de C_{org} retenue par le $S_{réf}$ suite à l'apport organique (a) et C_{org} relargué par ce même sol (b) – Essai TPH*	216
Figure 69 : Masse nette de C_{org} retenue par le S_{test} suite à l'apport organique – Essai TPH*	217
Figure 70 : Fractionnement selon le caractère hydrophobe des percolats moyens du S_{test} et du $S_{réf}$ et des percolats 1, 2 et 3 du $S_{réf}$ – Essais TPH*	218
Figure 71 : MEEF des percolats Témoins à l'état initial du $S_{réf}$ (a) et du S_{test} (b).....	220

Figure 72 : Evolution de l'indice SUVA en fonction du HIX pour l'ensemble des percolats obtenus lors des tests de percolation en colonne 221

Figure 73 : Diagramme des effets moyens des facteurs sur la réponse lxxiii

Figure 74 : Concept de la fonction Perte de qualité lxxiv

Figure 75 : Exemple de dispersion des réponses lxxv

Figure 76 : Diagramme des effets moyens des facteurs sur le ratio S/N lxxviii

Figure 77 : MEEF des percolats issus de l'Essai TPH* du $S_{réf.}$ lxxxi

Figure 78 : MEEF des percolats issus du Témoin (a à f) et des Essais HPO* (g à l) et TPH* (m à q) du S_{test} lxxxii

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1 : Synthèse des textes fondamentaux en matière de gestion des déchets ménagers et assimilés	lxiii
Annexe 2 : Mise en œuvre de la méthode de Taguchi	lxv
Annexe 3 : Fiches synthétiques des sites de prélèvement des lixiviats	lxxix
Annexe 4 : Matrices d'excitation-émission de fluorescence des percolats des tests de percolation en colonne	lxxxi

LISTE DES ABREVIATIONS

ADEME	Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie
AF*	Acide de type fulvique
AGLC	Acides gras à longues chaînes
AGV	Acides gras volatils
AH*	Acides de type humique
ANOVA	Analyse de la variance
BMP	Biochemical methane potential
BRGM	Bureau de recherches géologiques et minières
CAH	Complexe argilo-humique
CEC	Capacité d'échange cationique
CMVE	Centrale méthanogène à vocation énergétique
COD	Carbone organique dissous
CODB	Carbone organique dissous biodégradable
COT	Carbone organique total
C_{org}	Carbone organique
COV	Carbone organique volatil
CPG	Chromatographie phase gazeuse
DBO₅	Demande biologique en oxygène au bout de 5 jours
DCO	Demande chimique en oxygène
DMA	Déchets ménagers et assimilés
Eh	Potentiel rédox
ETM	Eléments traces métalliques
EUP	Eau ultra-pure
FI	Indice de fluorescence
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HIX	Indice d'humification
HPI*	Substances de type hydrophile
HPO*	Substances de type hydrophobe
HR	Humidité résiduelle
I/S	Ratio Inoculum/Substrat
ISD	Installation de stockage des déchets
ISDD	Installation de stockage des déchets dangereux
ISDI	Installation de stockage de déchets inertes
ISDND	Installation de stockage de déchets non dangereux
L_{DMA}	Lixiviats de déchets ménagers et assimilés

L/S	Ratio liquide sur solide
MEEF	Matrice d'excitation et d'émission de fluorescence 3D
MES	Matières en suspension
MM	Matières minérales
MO	Matière organique
MOD	Matière organique dissoute
MODECOM	Méthode de caractérisation des ordures ménagères
MOS	Matière organique des sols
MS	Matières sèches
MV	Matières volatiles
MVS	Matières volatiles en suspension
N_{org}	Azote organique
NTK	Azote Kjeldahl
N_T	Azote total
OM	Ordures ménagères
OMR	Ordures ménagères résiduelles
PCI	Pouvoir calorifique inférieur
pH	Potentiel hydrogène
PMA	Poids moléculaire apparent
P_T	Phosphore total
RP	Référentiel Pédologique français
SH*	Substance de type humique
S/N	Ration Signal/Bruit
S/T	Taux de saturation
STEP	Station d'épuration
SUVA	Specific ultra-violet absorbance
TA	Titre alcalimétrique
TAC	Titre alcalimétrique complet
TAE	Taux d'acidité d'échange
TPH*	Substances de type transphilique
UE	Union européenne
UF	Ultrafiltration

LISTE DES COMMUNICATIONS

- **Publication dans des revues internationales avec comité de lecture**

- Baccot C., Pallier V., Feuillede-Cathalifaud G., 2016. Biochemical methane potential of fractions of organic matter extracted from a municipal solid waste leachate: impact of their hydrophobic character. Waste Management.

- **Communications internationales et actes de conférences**

- Baccot C., Pallier V., Feuillede-Cathalifaud G., 2013. Experimental design for the evaluation of the bio-methanogenic potential of leachate. French-Swedish winter school on waste management, 3-6, December, 2013, Göteborg, Sweden (communication orale, résumé).
- Baccot C., Pallier V., Feuillede-Cathalifaud G. Utilisation de matière organique extraite de lixiviat de déchets ménagers en amendement agricole : impact sur les caractéristiques des sols. 10^{ème} congrès international du GRUTTEE, 29-31 Octobre 2014, Limoges, France (communication orale, texte intégral).
- Baccot C., Pallier V., Feuillede-Cathalifaud G. Enrichment of a young municipal solid waste leachate with extracted fraction of organic matter: impact on its bio-methanogenic potential. 5th International symposium on energy from biomass and waste, 17-20 November 2014, Venice, Italy (communication orale, texte intégral).
- Baccot C., Pallier V., Feuillede-Cathalifaud G. Physical pretreatment of a municipal solid waste leachate by ultrafiltration: Impact on its biochemical methane potential. 15th International Waste Management and landfill symposium, 5-9 October 2015, Sardinia, Italy (communication orale, résumé).
- Baccot C., Pallier V., Feuillede-Cathalifaud G. Valorization of organic matter extracted from municipal solid waste leachate as agricultural soil enrichment: Impact on the characterization of soils from Togo and France. 15th International Waste Management and landfill symposium, 5-9 October 2015, Sardinia, Italy (communication orale, résumé).

INTRODUCTION GENERALE

Les avantages que présente la valorisation de la matière organique (MO) des déchets biodégradables sont bien connus depuis de nombreuses années : production d'énergie thermique ou électrique par digestion anaérobie, maintien du taux de matière organique dans les sols suite à un retour au sol, ou encore entretien des cycles naturels du carbone, de l'azote ou du phosphore. En France, le Gouvernement encourage ou impose de plus en plus de recourir à ces pratiques par l'intermédiaire d'aides au financement de projet, de campagnes nationales de sensibilisation ou de textes réglementaires. Les déchets biodégradables valorisables ont des origines diverses : alimentation humaine et animale, entretien des espaces verts, résidus des systèmes de traitement des effluents (boues urbaines et industrielles), industrie agro-alimentaire, agriculture, etc. En 2013, ils représentaient plus de 13%¹ des déchets produits en France (ADEME, 2015).

Malgré les textes réglementaires imposant de réduire la part de la fraction putrescible des déchets ménagers et assimilés (DMA) éliminés par enfouissement, cette fraction reste prédominante dans la composition des DMA avec une part de 32% (ADEME, 2010). Le lixiviat de déchets ménagers et assimilés (L_{DMA}), parfait reflet des caractéristiques des DMA enfouis, présente donc de fortes charges en MO avec d'importants volumes générés chaque année en France (de l'ordre du million de m^3). Le potentiel de valorisation organique de cet effluent est, de ce fait, extrêmement intéressant à exploiter, d'autant plus pour limiter les contraintes techniques et économiques associées à sa gestion. Plusieurs voies de valorisation ont déjà été envisagées dans le passé telles que la recirculation des L_{DMA} sur le massif de déchets enfouis (concept du bioréacteur), l'irrigation de sols à proximité du lieu de production, ou encore, la plus utilisée, la production de biogaz par digestion anaérobie. Cependant, en raison de la présence de composés toxiques tels que les éléments métalliques, les xénobiotiques et une charge minérale importante, ces voies de valorisation n'ont pas trouvées d'exploitation industrielle pérenne. Il paraît donc aujourd'hui pertinent de s'intéresser, non pas aux L_{DMA} bruts, mais plutôt à leurs fractions de matière organique dissoute (MOD) afin de s'affranchir des effets inhibiteurs ou indésirables liés à leur composition globale.

Ce travail de thèse s'intéresse donc à évaluer le potentiel de valorisation énergétique et matière de composés organiques extraits de L_{DMA} selon leur caractère hydrophobe. Après une extraction-purification, les molécules extraites sont caractérisées afin de les comparer aux fractions de matière organique naturelle, et ainsi estimer leur réactivité et leur potentiel de substitution. Dans un second temps, l'impact du caractère hydrophobe de la MOD sur la digestion anaérobie, et notamment la production de méthane, est estimé *via* la mise en place de tests

¹ Hors déchets de l'agriculture et de la sylviculture.

BMP. Enfin, une simulation d'un amendement organique par apport des fractions de MOD sur un sol en déficit de carbone, permet d'évaluer leur potentiel agronomique.

Dans un premier temps, un préambule permet de faire une mise en contexte du travail de thèse. Puis, une synthèse des connaissances bibliographiques sur la MO des L_{DMA} , ses voies de valorisation actuellement à l'étude et les outils pertinents de la caractérisation de sa réactivité, est présentée dans une première partie. La démarche expérimentale suivie au cours de cette thèse ainsi que les techniques utilisées et les analyses effectuées sont développées dans une seconde partie. Enfin, les résultats de la caractérisation des fractions de MOD extraites de L_{DMA} et de leurs valorisations par méthanisation et amendement organique sont synthétisés dans une dernière partie.

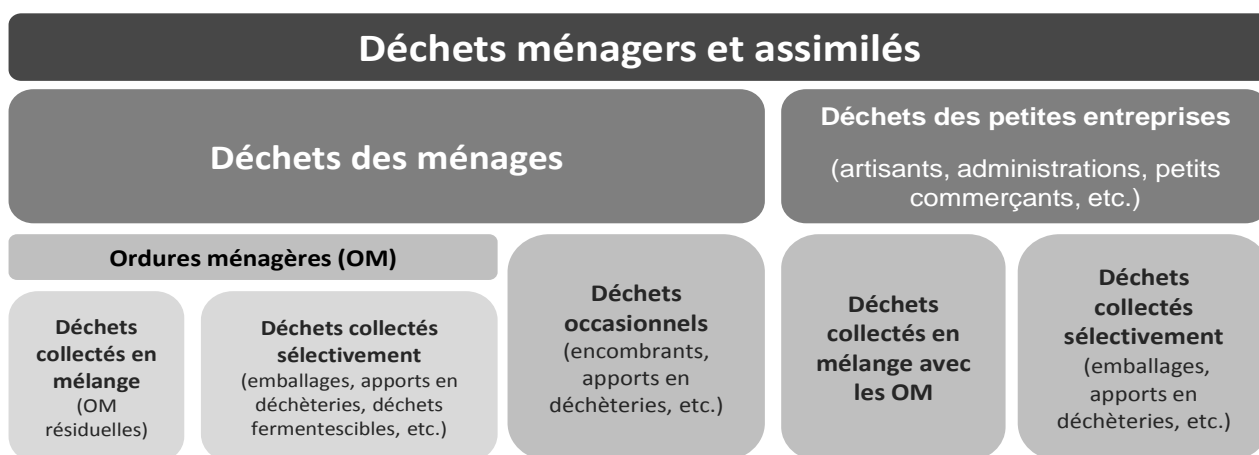
PREAMBULE

LA GESTION DES DECHETS MENAGERS ET ASSIMILES

1 Les déchets ménagers et assimilés

Un déchet est défini comme « toute substance ou tout objet dont le détenteur se défait ou dont il a l'intention ou l'obligation de se défaire » (Art. 3 de la Directive-cadre sur les déchets n°2008/98/CE). Les déchets peuvent être classés suivant leur producteur (ménage, industrie, agriculture), leurs propriétés (dangereux, non dangereux, inerte), leur mode de collecte (porte à porte, point d'apport volontaire, etc.) ou encore suivant le traitement qu'ils subissent (valorisation, enfouissement, incinération, etc.).

Les déchets ménagers et assimilés (DMA) regroupent les déchets issus des ménages et ceux provenant des petites entreprises, collectés dans les mêmes conditions que les déchets ménagers (Figure 1).



Source : ADEME 2015

Figure 1 : Subdivision des déchets ménagers et assimilés

1.1 Evolution de la réglementation

1.1.1 Contexte européen

Les premières décisions historiques établissant les bases réglementaires de la gestion des déchets en Europe émanent du sommet de Paris en octobre 1972 et se concrétisent par l'adoption de la Directive-cadre n°75/442/CEE en 1975. Ce texte a été abrogé en novembre 2008 par la Directive-cadre n°2008/98/CE. L'une de ses orientations majeures instaure une hiérarchie dans la gestion des déchets (Figure 2).



Figure 2 : Hiérarchie des déchets énoncée par la Directive-cadre n°2008/98/CE

Cette priorisation doit être mise en œuvre dans la législation et la politique environnementale des États membres de l'Union Européenne (UE). Le premier effet recherché est la prévention quantitative (réduction des tonnages) et qualitative (réduction de la nocivité) de la production des déchets. Toutes les étapes de vie d'un bien (conception, production, distribution, consommation et fin de vie) sont concernées et tous les transferts de pollution ou création d'autres impacts environnementaux doivent être évités. L'élimination, par enfouissement et incinération essentiellement, doit avoir lieu en dernier recours. Ce classement reste, cependant, très général. En effet, suivant les modes de traitement utilisés (enfouissement, incinération, etc.), la Directive-cadre n°2008/98/CE ne précise ni hiérarchie ni norme de qualité à respecter. Elle se concentre seulement sur des objectifs de réduction (p. ex. un minimum de 50 % en poids global de déchets ménagers tels que le papier, le métal, le verre et le plastique devront être réemployés ou recyclés d'ici 2020).

Toujours dans l'optique de limiter les atteintes à l'environnement et à la santé humaine, la Directive n°1999/31/CE pose plusieurs fondamentaux concernant la mise en décharge des déchets. Tout d'abord trois catégories d'installation de stockage des déchets (ISD) y sont définies :

- ISD de classe I pour les déchets industriels dangereux (ISDD),
- ISD de classe II pour les déchets ménagers non dangereux² (ISDND),
- ISD de classe III pour les déchets dits inertes (ISDI).

Ce texte législatif stipule aussi que les émissions telles que les lixiviats et le biogaz doivent être suivies et traitées. Enfin, il prévoit un abattement³ progressif de 25% avant 2006, 50% avant 2009 et 65% avant 2016 de la part des déchets biodégradables stockés en ISDND, obligeant ainsi indirectement à prétraiter les ordures par tri, incinération, compostage, etc., et à n'enfouir que des déchets ultimes⁴.

² Déchets constitués pour une large part des déchets générés par les ménages. Ils peuvent également inclure les déchets similaires générés par des petites entreprises et des établissements publics et collectés par les services municipaux. Ils ne comprennent pas les déblais et les gravats. Cette proportion des déchets municipaux peut varier d'une commune à l'autre et d'un pays à l'autre, en fonction du système local de gestion des déchets.

³ Calculé par rapport à la totalité des déchets municipaux biodégradables produits en 1995 (Données Eurostat, bureau des statistiques de l'Union Européenne).

⁴ Déchet, résultant ou non du traitement d'un déchet, qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux (Art. L 541-1 du Code de l'Environnement).

L'application combinée des Directives-cadre n°1999/31/CE et n°2008/98/CE permet notamment de répondre à la priorité de réduction des quantités de déchets enfouies en chiffrant les objectifs et limitant l'enfouissement aux seuls déchets ultimes.

1.1.2 Contexte national

L'évolution de la législation des déchets en France est basée sur la législation européenne. En effet, l'UE légifère principalement à travers des Directives qui doivent être transposées dans la réglementation de chaque Etat membre.

La loi n°92-646 du 13 juillet 1992, découlant de la Directive-cadre n°75/442/CEE, symbolise un tournant majeur dans la gestion des déchets en France. En effet, au 1^{er} juillet 2002, les collectivités locales étaient dans l'obligation de substituer toutes les décharges sauvages par des centres de stockage, appelés aujourd'hui installations de stockage des déchets (Arrêté du 19 janvier 2006). Parallèlement, la restriction d'enfouissement aux seuls déchets ultimes a nécessité l'essor d'une gestion des déchets multi-filières impliquant des opérations de tri en vue de recyclage, de réemploi ou encore de valorisation (matière ou énergétique). Enfin, dans le but de prévenir et limiter la production des déchets, la notion d'éco-conception a été introduite.

Le Grenelle Environnement regroupant l'Etat français, les collectivités locales, les entreprises, les syndicats et les ONG, vient renforcer en 2007 la politique française en matière de gestion des déchets. Les lois Grenelle I (Loi n°2009-967 du 03 août 2009 de programmation relative à la mise en œuvre du Grenelle de l'Environnement) et II (Loi n°2010-788 du 12 juillet 2010 portant engagement national pour l'environnement) fixent, entre autres, des objectifs de recyclage et de prévention à la source (p. ex. réduire de 7% la production d'OM et assimilées par habitant entre 2009 et 2014) ou encore l'amélioration de la prise en charge des biodéchets⁵ pour les détourner de l'enfouissement (valorisation matière et organique fixée à 35% en 2012 et à 45% en 2015).

Cette législation est concrétisée notamment via le plan national de réduction et de valorisation des déchets établi entre 2014 et 2020. Il est basé sur la priorité donnée au principe de prévention de la production de déchets énoncée par la Directive-cadre n°2008/98/CE (Figure 2) et sur la notion d'économie circulaire⁶. Ce plan fixe entre autres les objectifs suivants : baisse de 10% des

⁵ Tout DND biodégradable de jardin ou de parc, tout DND alimentaire ou de cuisine issu notamment des ménages, des restaurants, des traiteurs ou des magasins de vente au détail, ainsi que tout déchet comparable provenant des établissements de production ou de transformation de denrées alimentaires (Article 8 du décret n°2011-828).

⁶ La Loi n°2015-992 du 17 août 2015 relative à la transition énergétique pour la croissance verte remet en question le modèle économique linéaire « produire, consommer, jeter » et propose d'assurer une transition vers l'économie circulaire. Il s'agit d'un concept économique qui s'inscrit dans le cadre du développement durable et dont l'objectif est de produire des biens et des services tout en limitant la consommation et le gaspillage des matières premières, de l'eau et des sources d'énergie.

DMA produits par habitant par rapport à 2010 et valorisation matière des déchets non dangereux non inertes de 55% en 2020 et de 60% en 2025. Le champ des compétences des régions en matière de prévention et de gestion des déchets ayant été élargi par la loi NOTRe (Loi n°2015-991 du 07 août 2015 portant nouvelle organisation territoriale de la République, Art. 8), ce sont à elles d'élaborer et de mettre en œuvre le plan national de réduction et de valorisation des déchets à l'échelle des territoires.

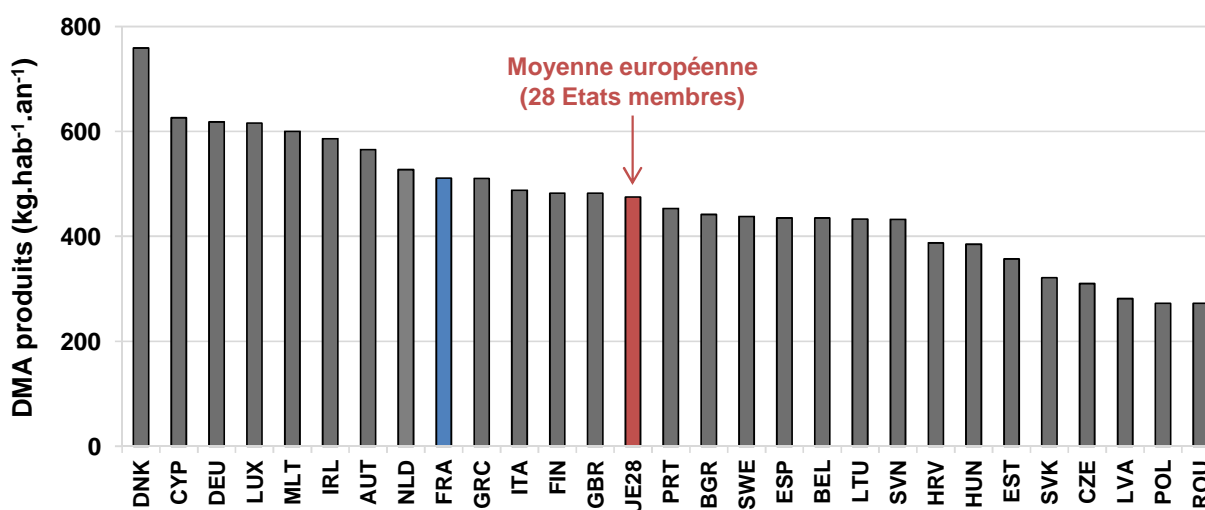
En matière d'enfouissement, les orientations législatives visant à réduire la part des DMA enfouis (loi n°92-646 ; décret n°2011-828 ; arrêté ministériel du 09/09/1997) ont été traduites et confirmées à travers le plan national de réduction et de valorisation des déchets. Il annonce une réduction de 30% des tonnages mis en décharge en 2020 et de 50% en 2025. De plus, l'arrêté ministériel du 9 septembre 1997 relatif aux installations de stockage de déchets non dangereux non et la Loi n°2005-1319 du 26 décembre 2005 concernant la mise en décharge des déchets introduisent de nouvelles contraintes pour les pétitionnaires et exploitants. Ils ont désormais l'obligation de réduire la part de déchets biodégradables ; de stocker et gérer les lixiviats produits *in situ* tout en respectant des normes pour les rejets liquides vers le milieu naturel ; de mettre en place des installations de valorisation, de destruction ou de stockage du biogaz afin de limiter les nuisances, risques et pollutions. Enfin, les barrières de sécurité passive et active doivent être améliorées (coefficients de perméabilité imposés, utilisation de géomembranes).

Les textes fondamentaux en matière de gestion de déchets et d'enfouissement sont reportés en Annexe 1.

Au cours des dernières décennies, des textes techniques très précis ont succédé aux textes généraux de la gestion des déchets. Les contraintes imposées aux pétitionnaires conduisent à la création d'installations de plus en plus performantes et respectueuses de l'environnement et de la santé humaine. Cependant, beaucoup de progrès restent à faire pour optimiser la gestion des déchets, certains objectifs fixés n'ayant pas été atteints (p. ex. les 25% et 50% d'abattement de la part des déchets biodégradables stockés en ISD à atteindre en 2006 et 2009 respectivement). Enfin, il faut noter que l'exclusion progressive des déchets biodégradables des ISDND devra entraîner dans les prochaines années une révision globale de la gestion des sites avec, notamment, la production de lixiviats et de biogaz qualitativement différents.

1.2 Production et composition physico-chimique des DMA

En 2014, chaque Européen a produit en moyenne 475 kg de DMA selon Eurostat⁷. Ce chiffre est en constante baisse depuis 2007 (-9% en 7 ans). Il dissimule cependant de fortes disparités, puisqu'un danois produit 759 kg de déchets contre 272 kg pour un roumain. Le français se situe à la 9^{ième} place parmi les plus gros producteurs (Figure 3).



Source : Eurostat – mars 2016

Figure 3 : DMA produits dans les pays de l'UE en 2014

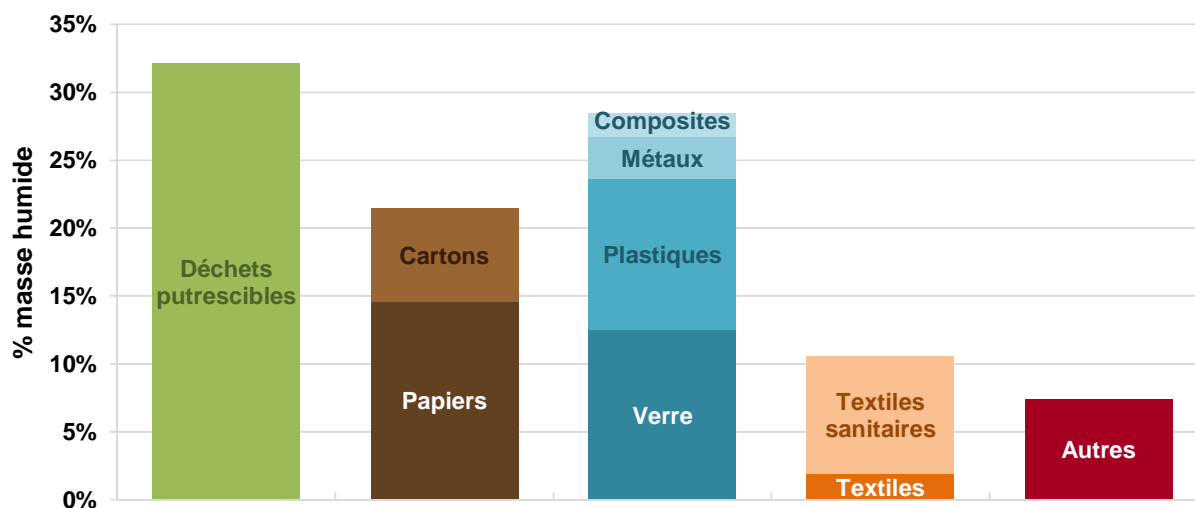
A l'échelle française, la production des DMA est suivie depuis de nombreuses années, d'abord à travers l'observation des installations de traitement puis à partir des enquêtes sur la collecte des déchets. Après une période de croissance régulière des DMA, une baisse de 6% de la production est notée entre 2007 et 2014 grâce aux efforts de prévention et à la réorganisation de la collecte (tendance identique à celle européenne). Ainsi, en 2014, chaque français a produit 511 kg de DMA⁸ ou, plus directement, 400 kg de déchets ménagers, ceux-ci représentant environ 80% des DMA (Eurostat).

Au-delà de la quantification du gisement, la connaissance de la composition moyenne des DMA est indispensable à l'orientation de la politique « Déchets », l'optimisation des actions de prévention, de valorisation et de traitement ainsi qu'à l'aide des choix techniques et organisationnels locaux. Dans ce cadre, l'Etat a mandaté l'ADEME en 2007 pour réaliser la deuxième campagne nationale de caractérisation des DMA, la première datant de 1993. Pour

⁷ Bureau des statistiques de l'Union Européenne.

⁸ Hors déblais et gravats.

répondre à cela l'agence a développé une méthode de caractérisation des ordures ménagères (MODECOM) prenant en compte l'ensemble des types de collecte et distinguant l'origine des déchets. Cette campagne de caractérisation a montré que la composition des DMA a peu changé entre 1993 et 2007. Seuls les textiles sanitaires (couches, lingettes, nappes et serviettes papier, etc.) ont connu une progression de plus de 160% passant de 13 à 34 kg par habitant et par an. Les déchets d'emballages (plastiques, cartons, etc.) représentaient un tiers du gisement et les déchets putrescibles occupaient 32% des poubelles soit environ 125 kg.hab⁻¹.an⁻¹ (Figure 4). En revanche, la composition des ordures ménagères résiduelles (OMR), celles qui ne sont pas triées, a sensiblement évolué avec les progrès des collectes séparées. En 2007, les français jetaient moitié moins de papiers, cartons et verres dans la poubelle du non recyclable par rapport à 1993 (ADEME, 2010).



Source : ADEME – MODECOM 2007

Figure 4 : Composition des déchets ménagers et assimilés en France en 2007⁹

A travers la composition chimique des OMR (Tableau 1), une baisse de leur toxicité globale a été observée entre 1993 et 2007. Ceci peut être lié à la progression des collectes séparées des déchets dangereux diffus et d'une meilleure conception de nombreux produits. En revanche, l'augmentation de plus de 5% de la part des déchets putrescibles sur cette même période a conduit à l'élévation du taux d'humidité, de la matière organique (MO) totale ainsi que du carbone organique (ADEME, 2010).

Des marges de progrès importantes sont encore possibles en matière de prévention, tri et collecte. Environ 130 kg des OMR produites annuellement par habitant (chiffre réactualisé en

⁹ Hors Déchets occasionnels (voir définition Figure 1).

2011) pourraient faire l'objet de gestes de prévention (compostage domestique, évitement du gaspillage de produits alimentaires, limitation des photocopies, etc.). Jusqu'à 95 kg.hab⁻¹.an⁻¹ des poubelles grises contiennent encore de déchets potentiellement recyclables avec notamment 63% du gisement présentant un potentiel de valorisation organique. Néanmoins, en 2016, le recyclage de la totalité de ce gisement n'est pas envisageable pour des raisons techniques et/ou économiques (matériaux trop petits, dispersés ou souillés ; absence de filière industrielle ; etc.) impliquant alors la définition de déchet ultime.

Si une nouvelle caractérisation des DMA venait à être faite en 2016, presque dix ans plus tard, une évolution de leur composition serait certainement notée compte tenu de l'application de la politique « Déchets » citée précédemment paragraphe 1.1 et de l'évolution des modes de vies et des produits de consommation.

Tableau 1 : Composition chimique des OMR françaises en 2007

Paramètres	Teneur moyenne	Paramètres	Teneur moyenne
Taux d'humidité	36,7% MB	Chlore	2878 mg.kgMS ⁻¹
Matière organique totale	65,8% MS	Fluor	100 mg.kgMS ⁻¹
Soufre	0,17% MS	Cuivre	56 mg.kgMS ⁻¹
Hydrogène	5,2% MS	Cadmium	1,3 mg.kgMS ⁻¹
PCI humide	9284 J.gMS ⁻¹	Chrome	87 mg.kgMS ⁻¹
Carbone organique	34,9% MS	Nickel	20 mg.kgMS ⁻¹
Azote Kjeldahl	1,1% MS	Zinc	301 mg.kgMS ⁻¹
Azote organique	0,71% MS	Mercure	0,1 mg.kgMS ⁻¹
Azote ammoniacal	0,014% MS	Arsenic	2,5 mg.kgMS ⁻¹
		Sélénium	0,22 mg.kgMS ⁻¹

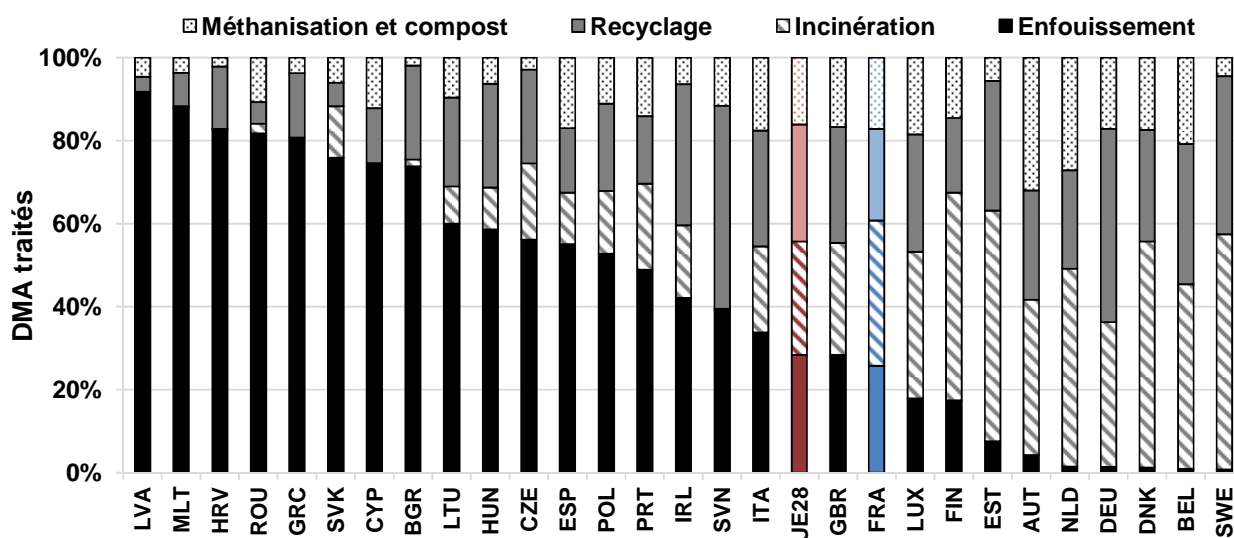
Source : ADEME – MODECOM 2007

1.3 Filières d'élimination des déchets ménagers et assimilés

Après une collecte en porte à porte, en point d'apport volontaire ou en déchèterie, les DMA sont envoyés dans l'une des 4 filières principales de traitement : la valorisation matière, la valorisation organique, l'incinération ou l'enfouissement.

1.3.1 Généralités sur la gestion des DMA

En plus des grands écarts constatés en termes de production de DMA en UE (paragraphe 1.2), leur gestion est une autre source de disparité. Selon le bureau des statistiques européennes, la Lettonie enfouit la très grande majorité de ses DMA en décharges (92%) alors que la Suède incinère environ 57% de ses ordures. La Slovénie est à la pointe du recyclage (49%) et l'Autriche championne du compostage (32%). La France se caractérise par une forte proportion d'incinération (35%) et un retard persistant sur le recyclage (22%). L'Allemagne est incontestablement le meilleur élève de la classe européenne, plus de 63% de ses déchets municipaux étant recyclés ou compostés. Enfin, seuls cinq Etats membres (Pays-Bas, Allemagne, Danemark, Belgique et Suède) se sont quasiment affranchis de l'enfouissement (< 2%) au profit de l'incinération, du recyclage et de la valorisation de la matière organique (Figure 5). Enfin, excepté Malte et la Lettonie qui ont intensifié leur recours à l'enfouissement entre 1995 et 2014 (+40%), les pays de l'UE ont diminué de plus de 55% la part de déchets enfouis sur cette même période (Figure 5).



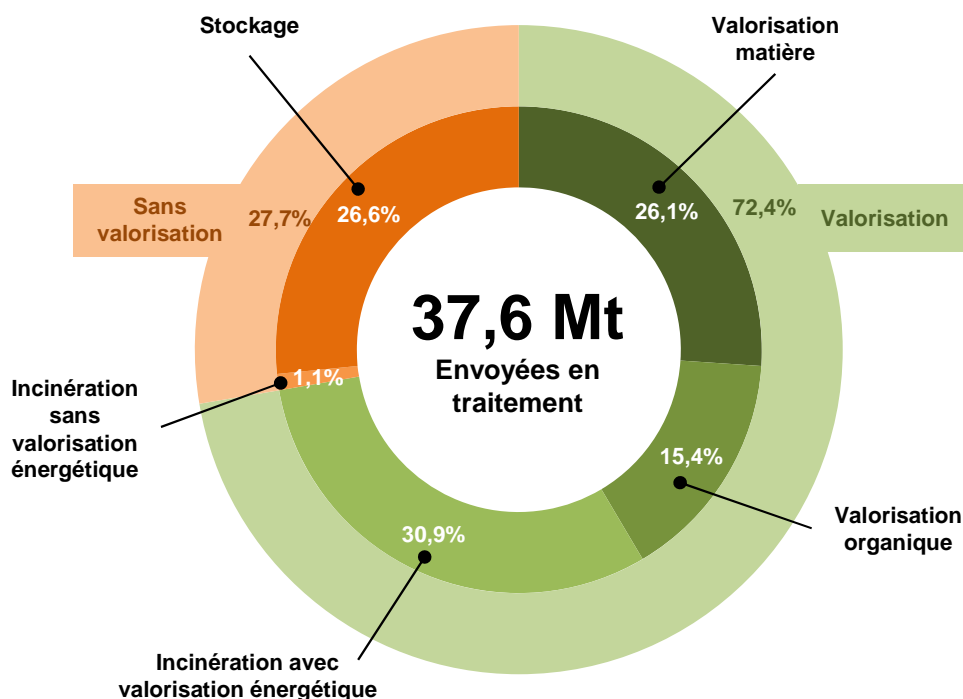
Source : Eurostat – mars 2016

Figure 5 : Gestion des DMA dans les pays de l'UE en 2014¹⁰

Au niveau national, la répartition entre les différents modes de traitement des DMA est assez proche de celle de l'UE (en rouge, Figure 5). L'incinération (avec et sans valorisation énergétique), la mise en centre de stockage et la valorisation matière sont employées en

¹⁰ Dans la moitié des pays de l'UE (Roumanie, Malte, Croatie, Slovaquie, Bulgarie, Lituanie, Hongrie, Irlande, Slovénie, Italie, Royaume-Uni, Estonie, Suède et Autriche) 1 à 40% des DMA produits ne sont pas traités.

proportions quasi similaires (32%, 26,6% et 26,1% respectivement), tandis que la valorisation organique n'est qu'à 15,4%. Il est toutefois important de noter que 72,4% des DMA sont valorisés et près de 42% des DMA collectés sont orientés vers une filière de recyclage (Figure 6) (ADEME, 2013).



Source : ADEME – Enquête collecte, Données 2013 provisoires

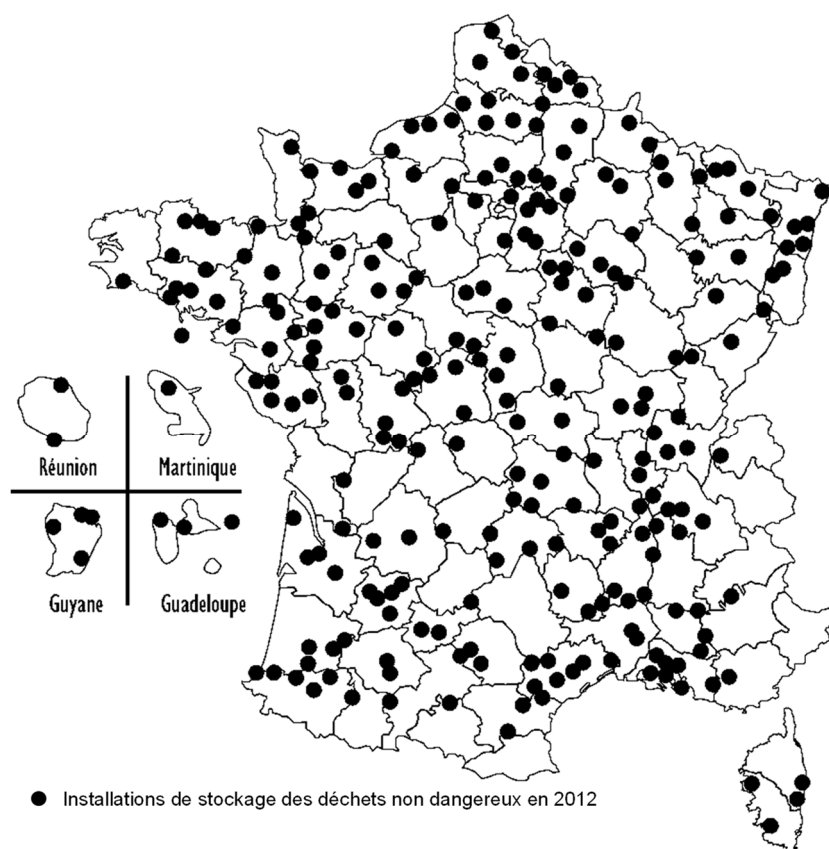
Figure 6 : Destination des DMA collectés en 2013

1.3.2 L'enfouissement

Bien que la mise en centre de stockage doive être le dernier recours dans la hiérarchie des modes de gestion des déchets (Figure 2), elle se positionne en seconde place après l'incinération. Seuls les centres de stockage de classe II habilités à recevoir des DMA seront considérés dans ce travail.

Entre 2000 et 2012, le nombre d'ISDND a diminué de 40% passant de 399 à 238 sites. Le parc français (Figure 7) s'est recomposé en installations plus importantes et mieux équipées. La capacité moyenne annuelle des ISDND a ainsi augmentée de 56 000 à 96 000 tonnes. Cependant, comme la réglementation le souhaite, le tonnage des DMA envoyés en ISDND diminue régulièrement depuis 2000 : un recul de 22% a été observé entre 2000 et 2012 passant de 24,9 millions de tonnes à 19,5 millions de tonnes (ADEME, 2012). Considérant que la part

putrescible des DMA est évaluée à un tiers (Figure 4), 6,5 millions de tonnes de déchets enfouis ont un caractère fermentescible et sont susceptibles de se dégrader spontanément.



Source : ADEME – Enquête ITOM 2012

Figure 7 : Parc français des ISDND

Au cours de la phase d'exploitation des ISDND, 2 sous-produits de dégradation sont générés. Ils doivent obligatoirement être contrôlés et maîtrisés afin de limiter les nuisances à l'environnement et à la santé humaine.

Le premier sous-produit correspond au biogaz. Il est issu de la dégradation (aérobie puis très rapidement anaérobie) de la MO des déchets ménagers par un écosystème microbien complexe. La production et la composition exacte de ce biogaz varient avec la nature des déchets, leur âge, leur teneur en humidité, la température, le pH, la disponibilité des nutriments et la présence d'inhibiteurs (El-Fadel et Massoud, 2000). Williams (2005) donne l'évolution de la composition du biogaz en fonction des phases de dégradation des DMA¹¹ (Figure 8). Dans des conditions stabilisées, les 2 principaux constituants du biogaz sont le méthane (CH₄; 60-65 % en volume) et le dioxyde de carbone (CO₂; 35-40 %) (Soupios *et al.*, 2005 ; Xydis *et al.*, 2013). Le ratio

¹¹ Phase I : Hydrolyse et dégradation aérobie ; Phase II : Hydrolyse et Acidogénèse ; Phase III : Acétogénèse ; Phase IV : Méthanogénèse ; Phase V : Stabilisation.

volumique de CH_4 et de CO_2 est évalué entre 1,2 à 1,5. D'autres produits minoritaires sont également présents tels que des sulfures d'hydrogène, des mercaptans et des composés organiques volatils.

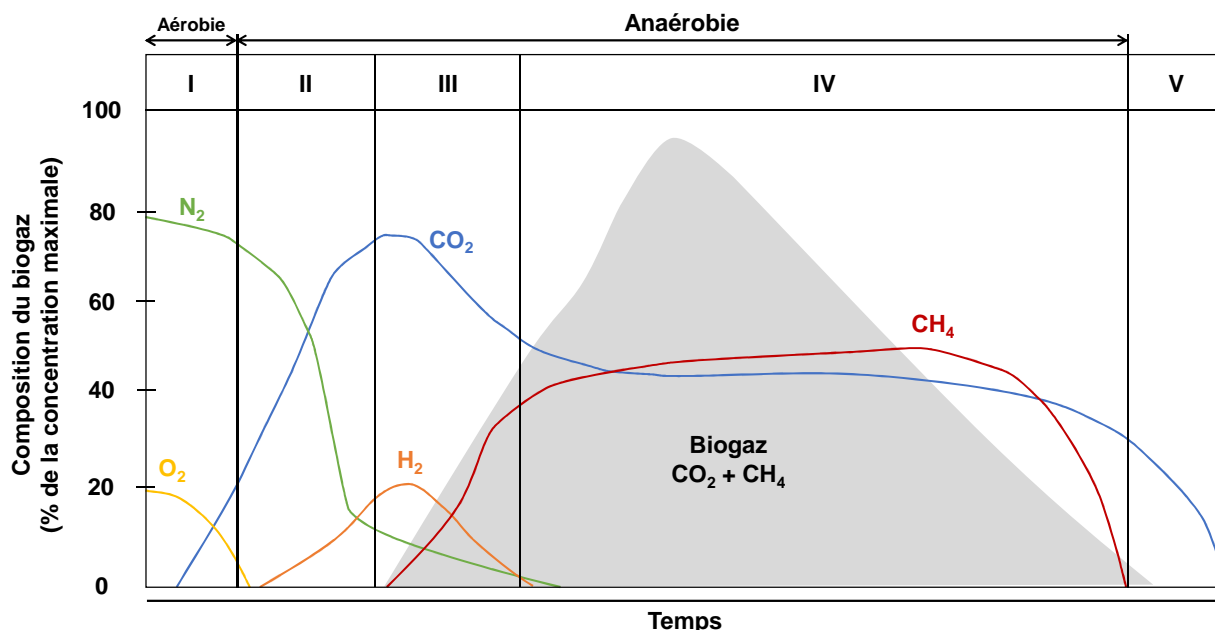


Figure 8 : Evolution de la composition du biogaz au cours des différentes phases de dégradation (Williams, 1998)

Sachant que le méthane et le dioxyde de carbone sont des gaz à effet de serre, le biogaz est susceptible d'avoir un impact non négligeable sur l'environnement s'il n'est pas parfaitement géré. La réglementation impose donc sa collecte et son traitement ou sa destruction (généralement par torchère) (Arrêté ministériel du 9 septembre 1997). Enfin, il est intéressant de noter que ce biogaz possède un fort potentiel calorifique et énergétique. Il peut constituer une source d'énergie intéressante se substituant à l'énergie fossile s'il est valorisé énergétiquement ou thermiquement.

Le second sous-produit généré au cours de l'enfouissement des DMA est le lixiviat.

2 Le lixiviat issu de la gestion des déchets ménagers et assimilés

2.1 Génèse

La formation du lixiviat de déchets ménagers et assimilés (L_{DMA}) est la résultante de deux mécanismes. D'une part, la présence d'eau dans la masse de déchets (infiltrations non uniformes et intermittentes d'eau de pluie et d'eau de ruissellement et présence d'humidité dans les déchets

au moment de leur enfouissement) génère une phase liquide (El-Fadel *et al.*, 1997). D'autre part, les mécanismes biologiques et physico-chimiques complexes qui ont lieu au sein des déchets, permettent la solubilisation et/ou la dégradation de composés. Ainsi, en se chargeant progressivement en microorganismes et en substances chimiques minérales et organiques la phase liquide devient un lixiviat reflétant l'hétérogénéité de composition des DMA qu'il traverse.

2.2 Composition et production

Les quantités produites de L_{DMA} ainsi que sa composition sont très variables. Elles sont directement influencées par de nombreux paramètres tels que les caractéristiques des déchets (composition, degré de décomposition, taux d'humidité, température, etc.), les mécanismes physico-chimiques et biologiques qui ont lieu au sein du massif ou encore les particularités du centre de stockage (mode de gestion, âge, conditions climatiques, etc.) (El-Fadel *et al.*, 2002). Les L_{DMA} sont donc des effluents complexes, caractéristiques des DMA dont ils sont issus.

La composition globale des L_{DMA} est fréquemment déterminée grâce à des analyses physico-chimiques dérivées du traitement des eaux. Quatre principaux groupes de constituants peuvent être distingués dans les L_{DMA} (Christensen *et al.*, 1998 ; Kjeldsen *et al.*, 2002 ; Foo et Hameed, 2009) :

- La matière organique dissoute ou en suspension : éléments biodégradables (acides gras volatiles (AGV), etc.) et réfractaires à la biodégradation (composés de type fulvique et humique, etc.). Cette MO provient directement des DMA enfouis (Tableau 1 et Figure 4, paragraphe 1.2) ;
- Les composés minéraux majeurs sous forme ionique : calcium, magnésium, sodium, potassium, ammonium, fer, manganèse, chlorure, sulfate, hydrogencarbonate, etc. ;
- Les cations de métaux lourds à l'état de traces : cadmium, chrome, cuivre, plomb, nickel, zinc, etc. ;
- Les composés organiques anthropiques : hydrocarbures aromatiques, phénols, hydrocarbures aliphatiques chlorés, pesticides, etc.

D'autres composés peuvent être détectés dans ces effluents tels que le bore, le soufre, l'arsenic, le sélénium le lithium ou encore le mercure. Cependant, ces éléments sont présents en très faibles quantités et sont donc d'une importance secondaire.

L'évolution de la composition des L_{DMA} est principalement due à la succession des phases de dégradation des DMA (Figure 9). Suite à l'enfouissement, les premiers L_{DMA} produits sont très peu chargés en éléments polluants (Phase I : Hydrolyse et dégradation aérobie). Ils résultent essentiellement de l'expulsion de l'eau initialement présente dans les déchets lors du

compactage et des circulations d'engins sur le massif. Au cours de l'Hydrolyse et de l'Acidogénèse (Phase II) les conditions aérobies évoluent vers des conditions anaérobies et réductrices, permettant la croissance des microorganismes facultatifs en oxygène et anaérobies. La forte activité de cette flore acidogène entraîne ainsi une chute du pH entre 4 et 5 ayant pour effet la solubilisation de certains composants minéraux initialement présents dans les DMA tels que les éléments métalliques (EMs). En parallèle, l'hydrolyse des protéines génère une libération importante d'azote ammoniacal (sous forme NH_4^+ ou NH_3). Les L_{DMA} acides produits au cours de cette période présentent alors des teneurs en AGV pouvant représenter jusqu'à 95 % de leur charge organique totale (Wang *et al.*, 2009), et leur demande chimique en oxygène (DCO) peut s'élever jusqu'à $150 \text{ gO}_2.\text{L}^{-1}$. Les L_{DMA} les plus chargés en polluants sont obtenus en phase Acétogène (Phase III) au cours de laquelle est produit l'acide acétique, précurseur des macromolécules organiques. En phase méthanogène (Phase IV), la consommation des acides et de la MO soluble par les bactéries méthanogènes (de plus en plus présentes dans le milieu), engendre une augmentation du pH et des conditions réductrices. A mesure de l'établissement d'une méthanogénèse stable, la charge organique des lixiviats diminue (Ham et Bookter, 1982). En fin de dégradation (Phase V : Stabilisation), les L_{DMA} produits sont caractérisés par un pH neutre et de faibles concentrations en AGV, EMs et particules solides en suspension. Les concentrations des composés des L_{DMA} varient donc sur des plages de valeurs très larges comme le montre le Tableau 2.

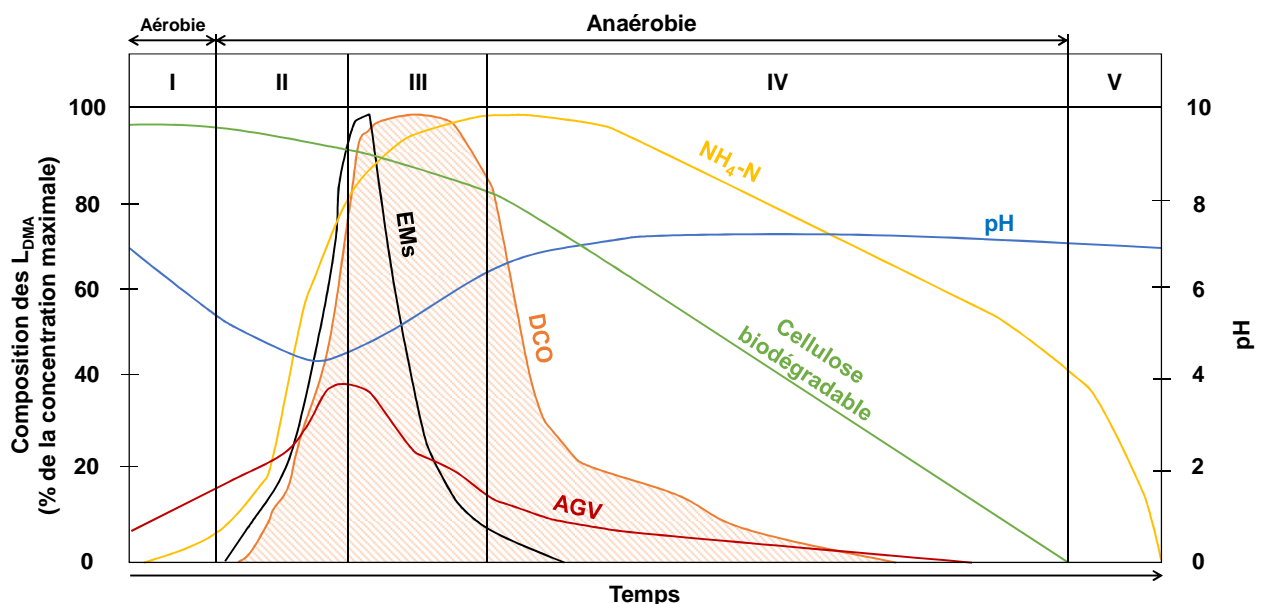


Figure 9 : Evolution de la composition de L_{DMA} au cours des différentes phases de dégradation (Williams, 1998)

Le caractère potentiellement dangereux des L_{DMA} issus des ISDND a été démontré par plusieurs études d'écotoxicologie (Marttinen *et al.*, 2002 ; Silva *et al.*, 2004 ; Koshy *et al.*, 2007). Cependant, les causes de leur effet toxique sont difficiles à identifier du fait de la complexité de composition de ces effluents. Les métaux, les composés chlorés organiques et inorganiques ainsi que l'ammoniaque ont toutefois été identifiés comme des composés potentiellement toxiques (Koukal *et al.*, 2003 ; Renou *et al.*, 2008).

Tableau 2 : Variabilité de la composition des L_{DMA} (Kjeldsen *et al.*, 2002)

Paramètres	Plage de valeurs	Paramètres	Plage de valeurs
pH	4,5 – 9	Ammonium (mg.L ⁻¹)	50 – 2200
Conductivité (μS.cm ⁻¹)	2500 – 35000	Calcium (mg.L ⁻¹)	10 – 7200
Matière sèches (mg.L ⁻¹)	2000 – 60000	Magnésium (mg.L ⁻¹)	30 – 15000
Carbone organique total (COT) (mg.L ⁻¹)	30 – 29000	Fer (mg.L ⁻¹)	3 – 5500
DCO (mg.L ⁻¹)	140 – 152000	Manganèse (mg.L ⁻¹)	0,03 – 1400
Demande biochimique en oxygène (DBO ₅) (mg.L ⁻¹)	20 – 57000	As (mg.L ⁻¹)	0,01 – 1
Rapport DBO ₅ / DCO	0,02 – 0,80	Cd (mg.L ⁻¹)	0,0001 – 0,4
Azote inorganique (mg.L ⁻¹)	14 – 2500	Cr (mg.L ⁻¹)	0,02 – 1,5
Phosphore total (mg.L ⁻¹)	0,1 – 23	Cb (mg.L ⁻¹)	0,005 – 1,5
Chlorure (mg.L ⁻¹)	150 – 4500	Cu (mg.L ⁻¹)	0,005 – 10
Sulfate (mg.L ⁻¹)	8 – 7750	Pb (mg.L ⁻¹)	0,001 – 5
Hydrogénocarbonates (mg.L ⁻¹)	610 – 7320	Hg (mg.L ⁻¹)	0,00005 – 0,16
Sodium (mg.L ⁻¹)	70 – 7700	Ni (mg.L ⁻¹)	0,015 – 13
Potassium (mg.L ⁻¹)	50 – 3700	Zn (mg.L ⁻¹)	0,03 – 1000

La majeure partie des lixiviats est produite en phase anaérobie une fois l'oxygène consommé. En effet, la courte phase aérobie qui suit l'enfouissement est peu propice à la formation de cet effluent car les déchets ne sont pas suffisamment humides (Barlaz *et al.*, 1992). Dans la littérature, il n'existe quasiment aucune donnée concernant le volume moyen global de lixiviat produit suite à l'enfouissement. En 1994, Hjelm *et al.*, ont établi une moyenne (basée sur plusieurs sites européens) de l'ordre de 0,8 à 1,0 L.an⁻¹.tonne⁻¹ de déchets enfouis. Sachant qu'une vingtaine de millions de tonnes de DMA sont enfouies chaque année sur le territoire français (ADEME, 2012) et que les capacités restantes du parc national d'ISDND (hors projet de création et d'extension) sont estimées à plusieurs millions de tonnes (ADEME, 2015), des volumes importants de lixiviat de DMA sont produits chaque année en France (de l'ordre du million de m³). Des modèles complets ont été mis au point pour obtenir une estimation plus fiable (HELP, Aziz *et al.*, 1994 ; un modèle pour l'évaluation de la production de lixiviat dans les décharges Pantini *et al.*, 2014 ; etc.). Cependant, ils exigent de connaître un grand nombre de

paramètres souvent difficiles à mesurer (évaporation, biodégradation des déchets, pertes dues aux vapeurs, etc.).

2.3 Devenir des lixiviats

Les volumes importants de L_{DMA} générés ne peuvent pas, de par leur nature, leur composition et leur toxicité, être rejetés dans le milieu naturel sans épuration préalable. Ces effluents doivent donc faire l'objet d'une gestion rigoureuse et respecter des valeurs réglementaires avant d'être rejetés dans le milieu naturel (Tableau 3).

Tableau 3 : Critères minimaux applicables aux rejets d'effluents liquides dans le milieu naturel (Annexe 1 de l'Arrêté ministériel du 15 février 2016)¹²

Matières en suspension (MES)	< 100 mg.L ⁻¹ si flux journalier max < 15 kg.j ⁻¹ < 35 mg.L ⁻¹ au-delà
COT	< 70 mg.L ⁻¹
DCO	< 300 mg.L ⁻¹ si flux journalier max < 100 kg.j ⁻¹ < 125 mg.L ⁻¹ au-delà
DBO ₅	< 100 mg.L ⁻¹ si flux journalier max < 30 kg.j ⁻¹ < 30 mg.L ⁻¹ au-delà
Azote global	Concentration moyenne mensuelle < 30 mg.L ⁻¹ si flux journalier max > 50 kg.j ⁻¹
Phosphore total	Concentration moyenne mensuelle < 10 mg.L ⁻¹ si flux journalier max > 15 kg.j ⁻¹
Phénols	< 0,1 mg.L ⁻¹ si le rejet dépasse 1 g.j ⁻¹
Métaux totaux, dont :	< 15 mg.L ⁻¹
Cr ⁶⁺	< 0,1 mg.L ⁻¹ si le rejet dépasse 1 g.j ⁻¹
Cd	< 0,2 mg.L ⁻¹
Pb	< 0,5 mg.L ⁻¹ si le rejet dépasse 5 g.j ⁻¹
Hg	< 0,05 mg.L ⁻¹
As	< 0,1 mg.L ⁻¹
Fluor et composés en F	< 15 mg.L ⁻¹ si le rejet dépasse 150 g.j ⁻¹
CN libres	< 0,1 mg.L ⁻¹ si le rejet dépasse 1 g.j ⁻¹
Hydrocarbures totaux	< 10 mg.L ⁻¹ si le rejet dépasse 100 g.j ⁻¹
Composés organiques halogénés en AOX ou EOX	< 1 mg.L ⁻¹ si le rejet dépasse 30 g.j ⁻¹

Les métaux totaux sont la somme de la concentration en masse par litre des éléments suivants : Pb, Cu, Cr, Ni, Zn, Mn, Sn, Cd, Hg, Fe, Al.

AOX : Composés organohalogénés adsorbables sur charbon actif ; EOX : Composés organohalogénés extractibles.

¹² Lorsque les conditions locales du milieu récepteur l'exigent, des normes plus sévères sont fixées par arrêté préfectoral.

Suite à la comparaison entre la variabilité de composition des L_{DMA} (Tableau 2) et les valeurs réglementaires à respecter avant rejet au milieu naturel (Tableau 3), il apparaît indispensable de mettre en place une gestion efficace des L_{DMA} . En effet, (i) vu les charges importantes de composés à éliminer, les rendements épuratoires doivent être très performants ; (ii) en raison de la grande diversité d'espèces, les traitements ne doivent pas être sélectifs ; et (iii) la variabilité temporelle importante des caractéristiques des L_{DMA} impose des contraintes supplémentaires au niveau du choix du procédé de traitement et notamment une grande flexibilité.

Plusieurs types de gestion des L_{DMA} peuvent être mis en œuvre sur le site de production ou *via* une installation extérieure (Tableau 4). Cependant, le plus généralement, ces effluents font l'objet d'un processus de traitement sur site. Chaque unité de traitement des L_{DMA} est alors conçue de manière à atteindre un taux d'épuration tel que l'effluent rejeté réponde aux valeurs réglementaires limites, et elles combinent le plus souvent plusieurs techniques. Usuellement, un procédé biologique est utilisé en premier lieu. Il permet notamment d'éliminer la DBO_5 et l'ammoniac. Dans un second temps, un traitement physico-chimique peut être appliqué pour éliminer les composés réfractaires à la biodégradation. D'autres arrangements peuvent cependant exister. Par exemple, la combinaison d'un procédé anaérobie et aérobie permet d'éliminer simultanément l'azote et le carbone (Abbas *et al.*, 2009).

Tableau 4 : Différents types de gestion des L_{DMA} (Renou *et al.*, 2008 ; Schlopu et Gavrilescu, 2010 ; Gao *et al.*, 2015)

Type de gestion	Conditions d'utilisation	Avantages	Inconvénients
Gestion sans traitement			
Irrigation	Méthode utilisée dans les zones géographiques où l'abondance des pluies amène à la production de grands volumes de L_{DMA} dilués.	<ul style="list-style-type: none"> - Dilution des L_{DMA} déjà peu chargés ; - Affinage d'un prétraitement. 	<ul style="list-style-type: none"> - Difficulté d'accessibilité aux terrains à irriguer ; - Abattement de la fraction organique limitée ; - Formations d'aérosols, relargage de composés toxiques, etc.
Recirculation sur le massif de déchets (concept du bioréacteur)	Méthode adaptée aux L_{DMA} contenant une charge polluante biodégradable voire très biodégradable.	<ul style="list-style-type: none"> - Traitement peu coûteux ; - Diminution du temps de stabilisation de l'ISDND de 2-3 ans à plusieurs décennies ; - Augmentation du taux de CH_4 dans le biogaz ; - Accélération du tassement des déchets ; - Traitement partiel des L_{DMA} ; - Diminution du volume de L_{DMA} par évaporation ou rétention sur les déchets. 	<ul style="list-style-type: none"> - Possible acidification du milieu par accumulation d'AGV et de NH_4^+ pouvant entraîner l'inhibition de la méthanogénèse ; - Abattement insuffisant de la charge polluante pour envisager une évacuation directe des L_{DMA} en STEP ; - Problèmes d'aspersion irrégulière et de production d'aérosols liés à l'injection sur le massif ; - Rapport efficacité/coût peu intéressant.
Gestion avec traitement			
Traitements biologiques	Méthodes très largement étudiées et utilisées pour les L_{DMA} contenant une charge polluante biodégradable voire très biodégradable.		
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Aérobie (Biofiltration, Disques biologiques, Réacteur à lit fluidisé, Lagune aérée, Boues activées, Réacteur séquentiel discontinu, etc.)	-	<ul style="list-style-type: none"> - Abattement d'une part de la charge biodégradable et des NH_3-N ; 	<ul style="list-style-type: none"> - Les composés réfractaires et toxiques peuvent inhiber les réactions biologiques ; - Production de grandes quantités de boues.
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Anaérobie (Digesteur anaérobie, UASB, AnSBR, CSTR, etc.)	-	<ul style="list-style-type: none"> - Méthodes adaptées aux très fortes charges organiques biodégradables ; - Solution économique largement employée ; - Faible production de boues ; - Précipitation des EMs par H_2S ; - Production de biogaz. 	<ul style="list-style-type: none"> - Les composés réfractaires et toxiques peuvent inhiber les réactions biologiques ; - Faible rendement ; - Très faible abattement des NH_3-N, voire augmentation de leur concentration ; - Temps de digestion important.

STEP : Station d'épuration ; UASB : Réacteur anaérobie à flux ascendant ; AnSBR : Réacteur anaérobie séquentiel ; CSTR : Réacteur infiniment mélangé

Tableau 4 : Différents types de gestion des LDMA (Renou *et al.*, 2008 ; Schlopu et Gavrilescu, 2010 ; Gao *et al.*, 2015) (suite)

Type de gestion	Conditions d'utilisation	Avantages	Inconvénients
Gestion avec traitement			
Traitements physico-chimiques	- Méthode utilisée en pré ou post traitement ou traitement complet pour l'abatement des composés non biodégradables ou indésirables contenus dans les LDMA ; - Traitement possible d'un polluant spécifique.		
▪ Procédés membranaires	- Méthodes très largement utilisées et permettant de traiter un grand nombre de polluants ; - Souvent utilisées en complément d'autre(s) traitement(s).	- Abatement des : ○ MES (MF) ; ○ Composés à hauts PMA (UF) ; ○ Sulfates, sels, ions responsables de la dureté (NF) ; - Composés organiques et inorganiques (OI).	- Techniques onéreuses ; - Colmatage possible (UF).
▪ Coagulation - Floculation	Méthode principalement, utilisée en pré ou post traitement des LDMA composés d'éléments réfractaires à la biodégradation.	- Méthode simple et peu coûteuse ; - Abatement des EMs et des MES.	- Production importante de boues à traiter (élimination par enfouissement) ; - Abatement de la DCO limité.
▪ Précipitation chimique	Méthode adaptée aux LDMA contenant des composés organiques non biodégradables et de fortes teneurs en ammonium et en EMs.	- Abatement des NH ₃ -N, EMs et des composés organiques non biodégradables ; - Méthode simple et peu coûteuse.	- De fortes teneurs en EMs peuvent entrainer des surcoûts de traitement ; - MO mal traitée/précipitée.
▪ Oxydation chimique	Méthode utilisée en complément d'autre(s) traitement(s).	- Abatement de polluants spécifiques organiques et inorganiques.	- Méthode énergivore et onéreuse ; - Grandes quantités d'oxydant requises ; - Production de substances intermédiaires susceptibles d'augmenter la toxicité des LDMA ; - Relargage possible de O ₃ à l'atmosphère.
▪ Stripping à l'air	Méthode particulièrement adaptée aux LDMA riches en ammonium.	- Traitement optimal pour éliminer les NH ₃ -N ; - Bons abattements du CH ₄ et des COV par ailleurs.	- Nécessite un traitement de l'air rejeté ; - Dépôt de calcaire dans les installations ; - Abatement de la DCO limité.

MF : Microfiltration ; PMA : Poids moléculaires apparents ; UF : Ultrafiltration ; NF : Nanofiltration ; OI : Osmose inverse ; COV : Composés organiques volatils

Tableau 4 : Différents types de gestion des LDMA (Renou *et al.*, 2008 ; Schlopu et Gavrilescu, 2010 ; Gao *et al.*, 2015) (suite)

Type de gestion	Conditions d'utilisation	Avantages	Inconvénients
Gestion avec traitement			
Traitements physico-chimiques	- Méthode utilisée en pré ou post traitement ou traitement complet pour l'abattement des composés non biodégradables ou indésirables contenus dans les LDMA ; - Traitement possible d'un polluant spécifique.		
▪ Adsorption sur charbon actif	Méthode utilisée en complément d'autre(s) traitement(s).	- Adsorption non sélective permettant d'éliminer une grande variété de polluants organiques et inorganiques ; - Abattement de la couleur ; - Lorsque la méthode est couplée à un traitement biologique : amélioration de la nitrification et de la siccité des boues.	- Colmatage possible du charbon ; - Technique onéreuse.
▪ Procédés électrolytiques	-	- Abattement de la couleur et de la charge organique réfractaire ou non.	nd
▪ Echange d'ions	Technique encore peu adaptée aux LDMA et utilisée en complément d'autre(s) traitement(s).	- Abattement des NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ et EMs.	nd
▪ Flottation	-	- Abattement des flottants tels que les colloïdes, des substances huileuses et graisseuses, des fibres, des microorganismes, des EMs.	- Pas d'abattement de la DCO.
▪ Evaporation	Méthode adaptée à tout type de LDMA.	- Réduction des volumes de LDMA produits ; - Traitement des condensats facilité.	- Résidus très concentrés en composés polluants.
Co-traitement			
Co-traitement avec des eaux usées en STEP	Méthode adaptée aux LDMA contenant une charge polluante biodégradable voire très biodégradable.	- Solution économique largement employée ; - Bon abattement des MES et de la charge organique ; - Apport de l'azote nécessaire au procédé (la part de phosphore étant apportée par les eaux usées).	- Augmentation possible de la concentration des effluents pouvant aller jusqu'à la surcharge de la STEP ; - Corrosion des réseaux ; - Réduction possible de l'efficacité de la chaîne de traitement à cause de la présence d'EMs et de composés réfractaires à la biodégradation.

nd : non donné

3 Conclusion

Malgré une réglementation de plus en plus restrictive vis-à-vis de l'enfouissement des déchets, en 2012 plus d'un quart des DMA générés ont été enfouis, 6,5 millions de tonnes présentant encore une part fermentescible. Ainsi, chaque année pour le seul territoire français, des dizaines de millions de m³ de L_{DMA} contenant de fortes charges organiques sont produits et doivent être pris en charge. Cependant, du fait de leurs caractéristiques physico-chimiques complexes, la gestion de ces effluents représente l'une des contraintes techniques et financières majeures des exploitants. L'élimination très coûteuse de ces L_{DMA} occasionne des frais durant la phase d'exploitation de l'ISDND mais aussi au cours du suivi post-fermeture fixé au minimum à 25 ans (Arrêté du 15 Février 2016). Billard H. (2001) annonce des coûts de traitement variant d'un facteur 10 (d'environ 6 à 70€ par m³ de L_{DMA} produit) pour différents traitements classiquement mis en œuvre (traitement biologique couplé à une coagulation-floculation, rejet en STEP, etc.). D'autre part, Hermanns Stengele et Moser (2012) donnent l'exemple du déversement des L_{DMA} produits sur un ISDND en post-exploitation dans le réseau d'eaux usées qui engendre des frais de l'ordre de 30 à 50% des coûts globaux de suivi. Dans le cas d'une épuration des L_{DMA} sur le site, les coûts d'élimination peuvent même être doublés. Il apparaît alors pertinent de considérer les L_{DMA} comme un réservoir de matière organique valorisable disponible à court, moyen et long terme, et d'envisager des voies de réutilisation telles que la méthanisation ou l'amendement organique.

PARTIE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1 La matière organique issue des L_{DMA}

1.1 Généralités

La Matière Organique (MO) désigne l'ensemble des composés hydrocarbonés d'origine naturelle (autres que les organismes vivants) et anthropique d'un écosystème. C'est une composante ubiquiste des milieux terrestres, aquatiques et anthropiques. Sa composition est basée sur un assemblage d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, de soufre et de phosphore et, lorsqu'elle est générée dans un milieu naturel, elle est principalement issue de l'activité métabolique des micro-organismes. Cependant, l'origine et la composition de cette matrice restent propres à chaque environnement. Ainsi, la répartition des différentes fractions de la MO varie significativement selon l'origine de l'échantillon (Imai *et al.*, 2001) et il est possible de définir des caractéristiques propres à chaque milieu.

En dépit de son hétérogénéité, 2 types de composés sont systématiquement distingués en proportions variables au sein de la MO : (i) des composés identifiables qui sont généralement facilement dégradables (acides aminés, protéines, lipides, sucres, etc.), et (ii) des composés difficilement identifiables et réfractaires (substances humiques, etc.) (Dignac, 1998 ; McDonald *et al.*, 2004).

Les substances non humifiées sont composées de molécules de structures assez simples (protéines, polysaccharides, acides aminés, hydrocarbures, etc.). Elles peuvent être rapidement dégradées (Ishiwatari *et al.*, 1995) mais aussi entrer dans des réactions de polymérisation et de condensation pour se transformer en des macromolécules nettement plus complexes telles que les substances humiques (SH) (Cheshire *et al.*, 1992 ; Stevenson, 1994).

Les SH sont en effet formées par polymérisation et condensation des biopolymères. Ce sont des macromolécules hydrophobes de nature très complexe, qui ne sont définies ni par leur structure ni par leurs fonctions chimiques, mais par leur mode d'extraction. Opérationnellement, des techniques d'extractions séquentielles permettent de les diviser en fonction de leur solubilité à différents pH (Inbar *et al.*, 1992 ; Chen *et al.*, 2002 ; Piccolo, 2002 ; Labanowski et Feuillade, 2009) :

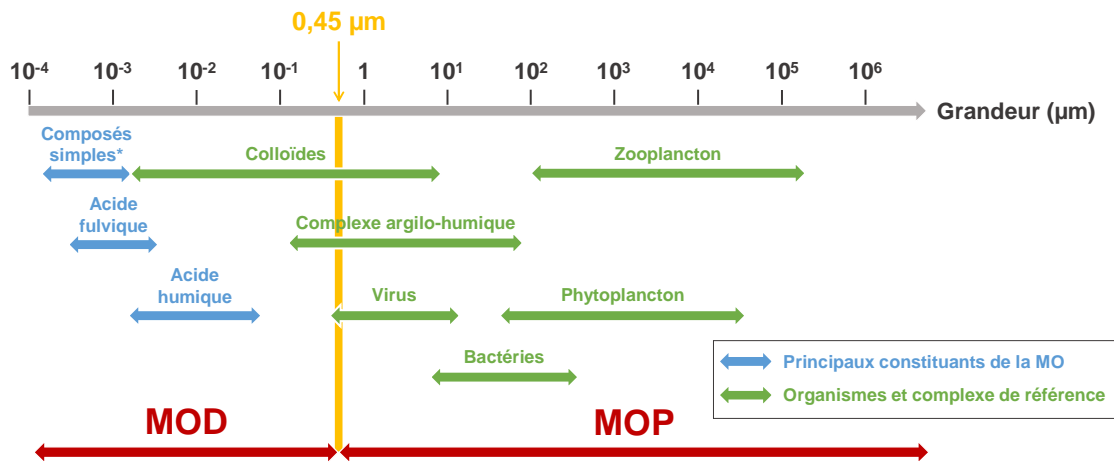
- Les humines : insolubles quel que soit le pH ;
- Les acides humiques (AH) : insolubles pour des pH inférieurs à 2 ;
- Les acides fulviques (AF) : solubles quel que soit le pH. Ils peuvent être classés en trois fractions distinctes selon leur caractère hydrophobe décroissant (Malcolm et MacCarthy, 1992) : les substances hydrophobes (HPO), les substances transphiliques (TPH) et les substances hydrophiles (HPI).

Les SH sont caractérisées par une grande variété de groupes fonctionnels tels que les acides carboxyliques, les alcools, les phénols, les groupes aminés, les quinones, les carbonyles et les méthoxyles. D'autres fonctions sont également présentes mais en proportions plus faibles.

La diversité fonctionnelle de la MO lui confère un rôle prépondérant puisqu'elle peut, entre autre, s'associer fortement avec les micropolluants métalliques (Garnier, 2004 ; Christl *et al.*, 2005 ; Louis *et al.*, 2009) ou organiques (McCarthy et Jimenez, 1985 ; Akkanen *et al.*, 2001) et contrôler ainsi leur réactivité et leur disponibilité. Ces propriétés complexantes sont principalement liées à la présence des groupements carboxyliques et phénoliques.

Du fait de sa grande complexité et réactivité (directement dues à son vaste ensemble de composés en constante évolution), l'étude de la MO peut s'avérer difficile et il est impossible de la caractériser par une méthode analytique unique. En conséquence, une majorité d'études de la MO repose non pas sur une caractérisation exacte par des composés définis, mais sur une caractérisation par des groupes de constituants de propriétés voisines. Une telle approche, qualifiée de fonctionnelle, permet d'accéder directement aux propriétés d'importance environnementale des MO.

La MO dissoute (MOD) est communément distinguée de la MO particulaire (MOP). Un consensus international définit la MOD comme l'ensemble des composés organiques « hydrosolubles » dont la taille est inférieure à 0,45 μm (McDonald *et al.*, 2004) (Figure 10). Au-delà de cette taille de séparation, la MO est considérée comme particulaire. Cette porosité a pour origine celle des membranes commercialisées, dans les années 1930. Ce choix a été appuyé entre 1980 et 1990 dans le domaine des sciences environnementales par une généralisation de l'usage de ce seuil de filtration et son inscription dans différentes législations (Ranville et Schmiermund, 1999). Cependant, les différentes tailles de séparation trouvées dans la littérature (0,2 μm et 0,7 μm) ainsi que la variété des matériaux de filtration (PTFE, fibres de verre, etc.) rendent la comparaison des résultats difficile. Enfin, il faut noter qu'à 0,45 μm , il y a toujours présence de colloïdes (Figure 10).



* Composés simples = carbohydrates, glucides et lipides

Figure 10 : Granulométrie des principaux constituants de la MO et comparaison à d'autres organismes et complexes (adapté de Ranville et Schmiermund, 1999 et Petit Jean *et al.*, 2004)

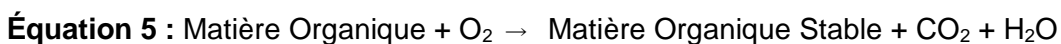
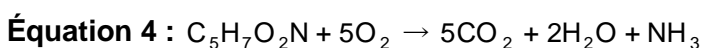
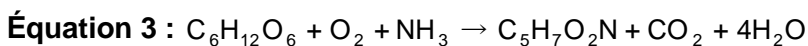
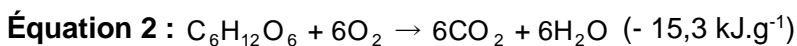
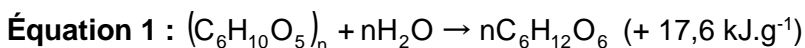
1.2 Evolution de la matière organique au cours du temps

1.2.1 Mécanismes de biodégradation de la matière organique en condition d'enfouissement

1.2.1.1 Dégradation aérobie

Une première phase de dégradation de la MO a lieu en aérobie juste après l'enfouissement des DMA.

En présence d'oxygène, les composés organiques sont biodégradés selon 4 réactions métaboliques : (i) l'hydrolyse des polymères (cas des composés hydrocarbonés, Équation 1), (ii) la biooxydation des monomères (cas du glucose, Équation 2), (iii) la production et la maintenance de la biomasse (Équation 3) et (iv) la biooxydation de la biomasse (Équation 4). Toutefois, la biodégradation aérobie de la MO peut être résumée par une unique équation (Équation 5).



Ces réactions de catabolisme et d'anabolisme aérobie s'accompagnent d'une réorganisation des composés organiques non minéralisés en molécules hétérogènes et complexes (polysaccharides, lignines, protéines, etc.) d'une plus grande stabilité chimique et biologique. Cette MO stable s'apparente à l'humus des sols naturels (Francou, 2003). Dans les sols naturels, les SH sont généralement considérées comme étant constituées de noyaux polycycliques associés à des chaînes latérales composés de groupements carboxyliques, phénoliques, de polypeptides et d'hydrate de carbone (Duchauffour, 1991). La formation de l'humus en aérobie et en anaérobie est discutée aux paragraphes 1.2.2.1 et 1.2.2.2.

1.2.1.2 Dégradation anaérobie

La phase anaérobie en condition d'enfouissement est beaucoup plus longue et plus complexe que la phase aérobie (Christensen et Kjeldsen, 1989).

En absence d'oxygène, la MO est biodégradée selon une succession d'étapes métaboliques conduisant à la formation d'éléments simples tels que le dioxyde de carbone (CO₂), le méthane (CH₄) et l'eau (H₂O), et la formation de matière recombinaison plus stable d'un point de vue biologique et chimique (Équation 6).

Équation 6 : Matière Organique → Matière Organique Stable + CO₂ + CH₄ + H₂O

Les 3 étapes cataboliques de génération du méthane sont illustrées Figure 11 et décrites ci-après.

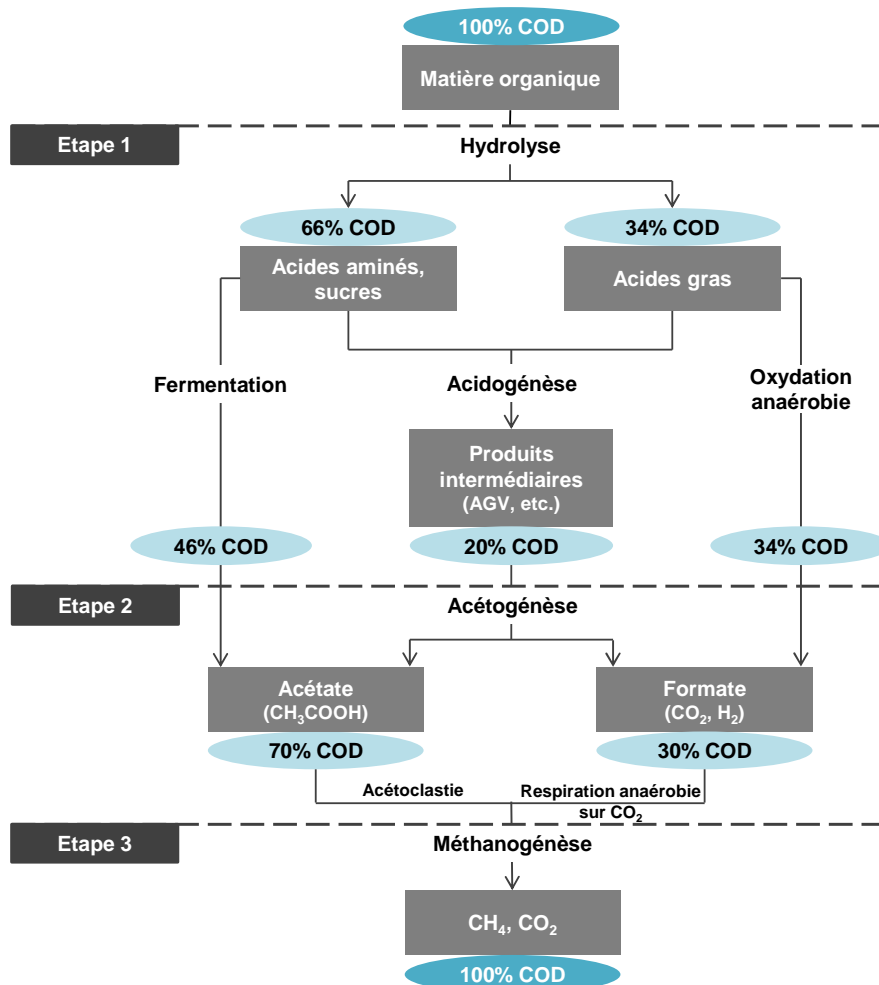


Figure 11 : Dégradation anaérobie de la fraction organique en condition d'enfouissement et répartition du COD (adapté de Lema et al., 1988 et Williams, 1998)

- **Etape 1 : La fermentation acide**

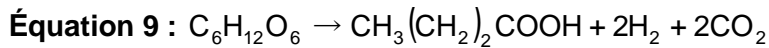
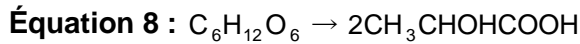
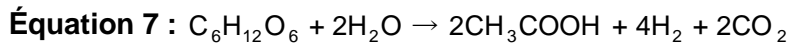
L'hydrolyse

Tout comme l'hydrolyse aérobie, l'hydrolyse anaérobie implique un large spectre de microorganismes. Ce sont généralement des populations hétérotrophes et anaérobies facultatives ou strictes. Les enzymes extracellulaires générées par ces populations catalysent la formation de composés hydrosolubles plus simples, monomères ou oligomères, assimilables par les microorganismes (Équation 1).

L'acidogénèse

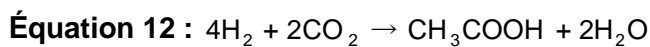
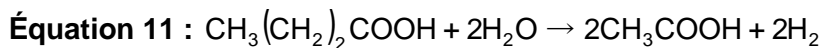
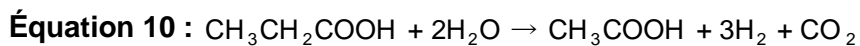
Cette étape correspond à la transformation des produits de l'hydrolyse en composés simples (hydrogène, dioxyde de carbone, ammoniacque et eau), et la formation d'alcools et d'acides gras volatils (AGV) (acide formique, acide acétique, acide propionique, acides butyrique et iso-butérique, acides valérique et iso-valérique, etc.). L'acidogénèse est réalisée par les mêmes

groupes de populations que l'hydrolyse anaérobie. A titre d'exemples, 3 réactions sont fournies ci-dessous (Équation 7, Équation 8 et Équation 9, d'après Thauer, 1977).



- **Etape 2 : L'acétogénèse**

2 groupes distincts de bactéries acétogènes convertissent les sous-produits de l'acidogénèse (notamment les AGV) en acétate, hydrogène et dioxyde de carbone qui sont les précurseurs directs du méthane. Cette conversion se déroule principalement selon 3 réactions (Équation 10, Équation 11 et Équation 12, d'après Thauer, 1977).

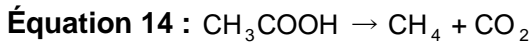
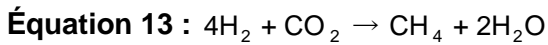


L'Équation 10 et l'Équation 11 correspondent aux réactions d'acétogénèse à partir des acides propionique et butyrique. Elles sont réalisées par un nombre restreint de bactéries dites hétéroacétogènes productrices obligées d'hydrogène. Thermodynamiquement irréalisables dans les conditions standard, ces réactions sont possibles pour de faibles pressions partielles en H_2 ($< 10^{-4}$ atm). Ces conditions sont permises dans la mesure où le dihydrogène est consommé par les bactéries méthanogènes et les bactéries sulfato-réductrices. Une accumulation de dihydrogène dans le milieu entraîne de fortes teneurs en AGV, une baisse du pH et ainsi, l'absence de production de méthane. Les réactions homoacétiques (Équation 12) réalisée par les bactéries homoacétogènes, réduisent le CO_2 en acide acétique en utilisant l'hydrogène.

- **Etape 3 : La méthanogénèse**

La méthanogénèse est une étape strictement anaérobie qui conduit à la formation de CH_4 et de CO_2 à partir des produits issus des trois phases précédentes. Les bactéries méthanogènes font parties des archaebactéries caractérisées par leur autotrophie, c'est-à-dire par leur capacité d'utiliser les éléments simples tels que le dihydrogène, le dioxyde de carbone, l'acide acétique, l'acide formique, le méthanol et le méthylamine comme source de carbone, d'oxygène, d'azote et

d'hydrogène. Les deux principaux substrats de la méthanogénèse sont l'acide acétique et le dioxyde de carbone.



Les bactéries hydrogénophiles réduisent le dioxyde de carbone avec l'hydrogène pour former du méthane et de l'eau (Équation 13). Il s'agit de la respiration anaérobie avec CO_2 comme accepteur final d'électron. Les bactéries acétoclastiques, quant à elles, décarboxylent l'acide acétique en méthane (Équation 14, acétoclastie). Elles sont responsables de plus de 70% de la méthanogénèse (Smith et Mah, 1966). La diminution de la teneur en acide acétique conduit à une augmentation des valeurs de pH.

Parallèlement aux 3 étapes métaboliques décrites précédemment (fermentation acide, acétogénèse et méthanogénèse), une biotransformation de la biomasse et des composés organiques plus difficilement biodégradables a lieu, conduisant ainsi à la formation de MO stable (Reinhart et Townsend, 1998). Cette stabilisation de la MO en condition anaérobie, souvent mal définie, est assimilable au stade d'humification des sols ou des composts (Pichler et Kôgel-Knaber, 2000 ; Berthe *et al.*, 2008 ; Francou *et al.*, 2008).

1.2.2 Processus d'humification

Les substrats résultant de l'évolution anaérobie de la MO sont si réfractaires à la dégradation que l'activité microbienne est ralentie. Le processus de type humification peut ainsi durer plus d'un siècle au sein de l'ISDND. De ce fait, peu de données sont répertoriées sur cette dernière phase de dégradation de la MO. La plupart des informations sur ce processus ont donc été déduites d'observations faites sur d'autres milieux, comme la tourbe et les sédiments (Bozkurt *et al.*, 2000).

Les processus de l'humification permettent aux composés organiques faiblement biodégradables de subir une lente métabolisation les conduisant à la formation de molécules complexes de type¹³ SH. Cette évolution est appelée « humification » de la matière organique. De plus, à partir des propriétés des acides humiques et fulviques, Artiola-Fortuny J. et Fuller W.H. (1982) ont mis en évidence un état plus proche de l'humification pour les AH.

¹³ Marque l'origine anthropique.

L'architecture des SH est si complexe qu'il n'est pas possible, en l'état actuel des connaissances scientifiques, d'identifier précisément leur structure ou leur composition, qui sont d'ailleurs variables d'un environnement à un autre et au cours du temps. Les processus d'humification combinent une succession d'étapes de décomposition et de réassemblage des fragments produits, qui tendent à générer des composés de plus en plus complexes, aromatiques et de poids moléculaires apparents de plus en plus élevés (Zech *et al.*, 1989 et 1992 ; Merritt et Erich, 2003). Malgré les différents travaux qui ont porté sur ces SH, les avis restent très partagés quant à leurs structures et le processus de leur formation. Plusieurs théories ont été développées pour expliquer leur genèse.

1.2.2.1 Théories dans les milieux terrestres (aérobie)

Les théories de formation des substances de type humique (SH*) sont peu étudiées dans le cas de l'enfouissement en ISDND et des lixiviats. La plupart des théories élaborées pour décrire la formation des SH à partir des débris végétaux et animaux se sont appuyées sur des observations issues de l'étude des milieux terrestres. Dans les sols, Stevenson (1982) propose 4 voies de formation des SH (Figure 12). Ces voies peuvent être soit biologiques, soit chimiques, soit une combinaison de ces 2 processus.

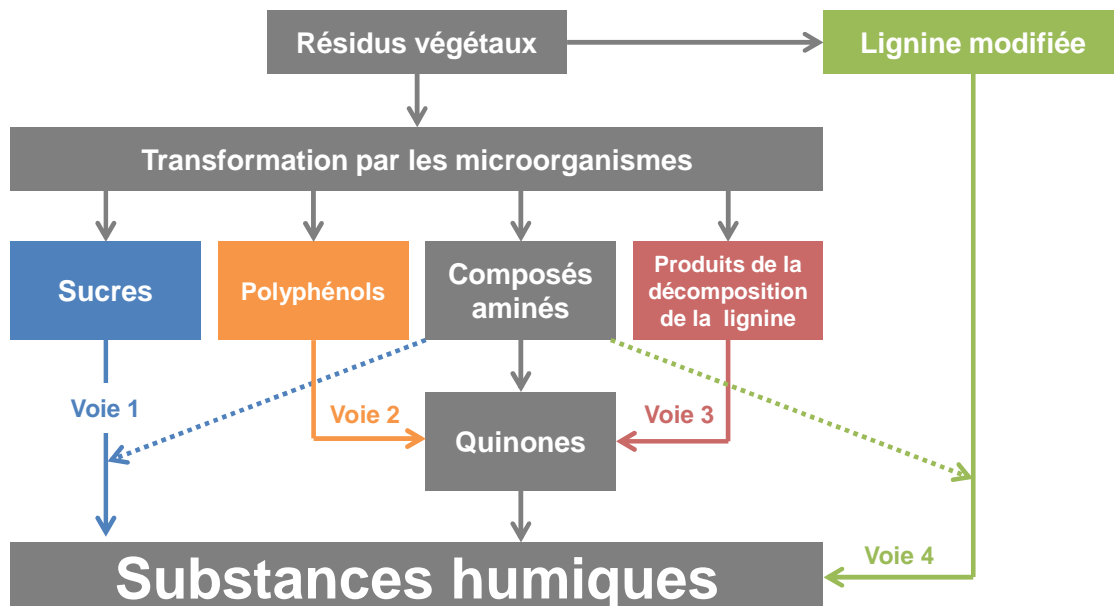


Figure 12 : Mécanismes de formation des SH (d'après Stevenson, 1982 et adapté de Labanowski, 2004)

- **Modèles polymériques**

Théorie de condensation des sucres et acides aminés : Voie 1

Les sucres et les acides aminés issus du métabolisme bactérien et de la biodégradation des MO sont polymérisés par condensation abiotique. Au cours de cette réaction, appelée réaction de Maillard, une fonction amine est ajoutée au groupement aldéhyde d'un sucre pour former une glycosamine N substituée (Cheshire *et al.*, 1992). Cette glycosamine peut soit se décomposer en aldéhydes et cétones (acetol et diacetyl), soit se réorganiser selon le réarrangement d'Amadori pour former une cétosamine N substituée. Selon les conditions du milieu, un furfural (forte déshydratation) ou une réductone (déshydratation modérée) est formé à partir de cette cétosamine. La formation des SH par la réaction de Maillard est assez controversée (Sutton et Sposito, 2005 ; Von Lützow *et al.*, 2006) en particulier pour les milieux aquatiques car elle nécessite des pH et des températures élevées sinon elle est extrêmement lente. Dans les sols elle peut être catalysée par des oxydes de fer ou de manganèse tels que la birnessite, qui est généralement abondante (Jokic *et al.*, 2001 ; Qi *et al.*, 2012).

Théorie des polyphénols : Voies 2 et 3

Selon cette théorie, les SH proviendraient de combinaisons de biopolymères issus de la biodégradation des végétaux et d'autres constituants organiques. Au cours de la voie 2, la lignine est décomposée en unités structurales primaires (unités phénylpropène) qui sont déméthylées et oxydées en polyphénols. Ces molécules conduisent ensuite à la formation de SH.

Au cours de la voie 3, les polyphénols sont synthétisés par des microorganismes à partir de sources de carbone non-ligneuse telles que la cellulose ou l'hémicellulose. Ces polyphénols bactériens conduisent à la formation de SH sous l'action d'enzymes polyphénoloxydase qui les transforment en quinones, puis par association de celles-ci avec d'autres constituants de la MO comme les acides aminés (Stout *et al.*, 1981). L'ordre de formation des SH par la voie des polyphénols serait les polyphénols, les AF, les AH et les humines (Stevenson, 1994).

Théorie de la lignine modifiée ou théorie de Waksman : Voie 4

Les SH proviendraient de fragments de lignine partiellement dégradés et modifiés par des microorganismes. De ces dégradations/modifications résulteraient la perte de groupes méthoxyl (OCH_3), la génération de O-hydroxyphénols et l'oxydation des chaînes latérales aliphatiques formant les groupements carboxyliques libres (COOH). La lignine modifiée s'associerait, entre autres, avec des composés azotés de type protéique. L'ordre de formation des SH par dégradation de la lignine serait la lignine, les humines, les AH et enfin les AF (Stevenson, 1994).

D'autres théories ont été élaborées à partir des 4 précédentes.

Théorie de la préservation sélective : Substances humiques végétales

Selon cette théorie, les SH résultent de la modification et de la préservation des tissus végétaux (notamment la lignine, la cutine et la subérine) (Hatcher et Spiker, 1988 ; Kögel-Knabner *et al.*, 1992). Fengel et Wegener (1989) et Showalter (1993) affirment qu'une partie des tissus végétaux est constituée de noyaux de type humique, dans lesquels des composés aromatiques (lignine) et aliphatiques (cutine), des hydrates de carbone (hémicellulose) et des protéines s'agencent pour former une structure chimique stable. En effet, bien que la lignine et ses dérivés soient considérés comme les principaux précurseurs des SH (Johansson *et al.*, 1994), les polymères aliphatiques interviennent également (Almendros *et al.*, 2000). Tegelaar *et al.* (1989) indiquent que des polyesters naturels (cutines et subérines) peu décomposés et d'autres molécules aliphatiques non hydrolysables et insolubles servent également de précurseurs aux acides humiques.

Théorie de la réaction combinée polyphénols-Maillard

Selon cette théorie, il est peu probable que dans des environnements naturels la voie des polyphénols et la réaction de Maillard aient lieu séparément. En effet, sucres, protéines et polyphénols coexistent aussi bien dans les sols que dans les eaux. Jokic *et al.* (2004) ont montré que le processus d'humification par réaction combinée polyphénols-Maillard est considérablement accéléré en présence de birnessite¹⁴ et qu'elle conduit plus efficacement à la formation de SH que la seule réaction de Maillard.

• **Modèle par agrégation**

Théorie des supramolécules

Toutes les théories précédentes reposent sur l'idée que les SH sont formées de polymères de structures chimiques différentes de leurs précurseurs, liés par liaison covalente (Wershaw, 2004). Cependant, suite aux progrès des méthodes d'investigation, ces modèles polymériques ont été remis en cause et d'autres modèles se sont progressivement développés : les modèles par agrégation. Une théorie innovatrice suggère que les SH seraient constituées d'agrégats supramoléculaires de fragments de faibles poids moléculaires apparents (1000 à 1500 Da) issus de la dégradation de végétaux et liés par des liaisons non covalentes telles que les interactions π - π , les interactions hydrophobes, les liaisons hydrogène ou encore les forces de Van der Waals (Wershaw, 1994 ; Piccolo, 2001 et 2002 ; Sutton et Sposito, 2005). Les agrégats ainsi formés

¹⁴ Oxyde de manganèse, composé aussi de calcium, de potassium et de sodium. Il est formé par précipitation dans les lacs, les océans et les eaux souterraines.

s'assemblent en large conformations de haut poids moléculaires par des liaisons faibles qui peuvent aisément être dissociées par ajout d'acide organique.

Aucune preuve évidente n'existe pour privilégier l'un ou l'autre des modèles et aucune théorie n'apparaît plus probable que les autres. La formation des SH résulte très probablement de la combinaison de plusieurs mécanismes simultanés, la contribution relative de chacun étant certainement dépendante du type d'environnement et des conditions bio-physico-chimiques qui y règnent. De plus, des composés répondant aux propriétés des AH et AF peuvent être produits en phase de dégradation ou d'humification de la MO. Cependant, il est très difficile de discerner les SH produites par les processus d'humification de celles générées par les phénomènes de dégradation. L'étude des processus d'humification est ainsi très complexe et en constante évolution.

1.2.2.2 Théories dans les ISDND (anaérobiose)

A l'heure actuelle, aucune transposition des théories de l'humification des sols n'a été faite aux LDMA. Cependant, l'occurrence des différentes théories abordées précédemment peut être discutée pour les conditions d'enfouissement.

Dans les conditions d'anaérobiose et d'humidité que propose l'ISDND, la théorie de Waksman (voie 4) trouve un certain intérêt (Labanowski, 2004). Des fragments ligneux légèrement modifiés peuvent alors exister et conduire à des substances de type humique*¹⁵ (SH*). Parallèlement, la présence de cellulose et d'hémicellulose soumises à l'intense activité bactérienne du massif de déchets peut amener à la synthèse de polyphénols bactériens précurseurs de SH* (théorie des polyphénols, voies 2 et 3). En revanche, la biodégradation de ces composés phénoliques au cours du temps (Barlaz *et al.*, 1990) peut limiter cette voie d'humification. Dans le cas d'un déficit de substrat, les microorganismes peuvent aussi réutiliser des SH précédemment synthétisés pour en produire d'autres (Coates *et al.*, 2002). Cependant, en condition anaérobie, la lignine est difficilement biodégradable et peut se trouver en partie préservée (Blanchette, 1995 ; Stinson et Ham, 1995). La genèse des SH* par la voie des polyphénols ligneux (nécessitant la rupture du polyéther en ses unités fondamentales) est alors limitée. De même, la théorie de condensation des sucres et acides aminés (voie 1) nécessite des variations de température et d'humidité que le confinement en ISDND ne favorise pas. Les principales théories émises par Stevenson (1982) et discutées précédemment, s'appliquent essentiellement à des environnements naturels exempts de pollution ou faiblement pollués. Cependant, dans le cas des ISDND, il est nécessaire d'intégrer l'aspect anthropogénique de la MO dans la genèse des SH*. Les xénobiotiques organiques peuvent ainsi s'incorporer ou s'associer aux SH*. En outre, la dégradation de

15 L'origine anthropique des SH est marquée par un astérisque signifiant qu'elles s'apparentent à des SH naturelles (« de type »).

composés anthropogènes par la biomasse peut également conduire à la synthèse de polyphénols anthropogéniques donnant alors, selon les réactions classiques, des SH*.

La théorie des supramolécules est également envisageable dans une ISDND, l'hydrolyse anaérobie de la MO conduisant à la formation de très nombreuses petites molécules pouvant représenter les bases de supramolécules à l'origine des SH*. La théorie des substances humiques végétales transposée aux ISDND suppose que les SH sont en partie apportées par les déchets végétaux et libérées progressivement lors de leur dégradation. Le caractère réfractaire de la lignine peut permettre de préserver les noyaux humiques à base de complexe ligno-cellulosique (Sjöström, 1993) et ligno-hémicellulosique (Newman, 1992). Cependant, bien que cette théorie explique la présence de SH* dès l'enfouissement des premiers déchets, l'apport limité de végétaux et le lessivage des DMA devraient conduire non pas à l'enrichissement de ces composés mais à leur épuisement. Néanmoins, il est envisageable que cette théorie soit essentiellement vérifiée au cours des premiers stades de la dégradation.

Ainsi, les mécanismes de formation des SH définis par Stevenson (Figure 12) peuvent être adaptés au cas des ISDND (Figure 13).

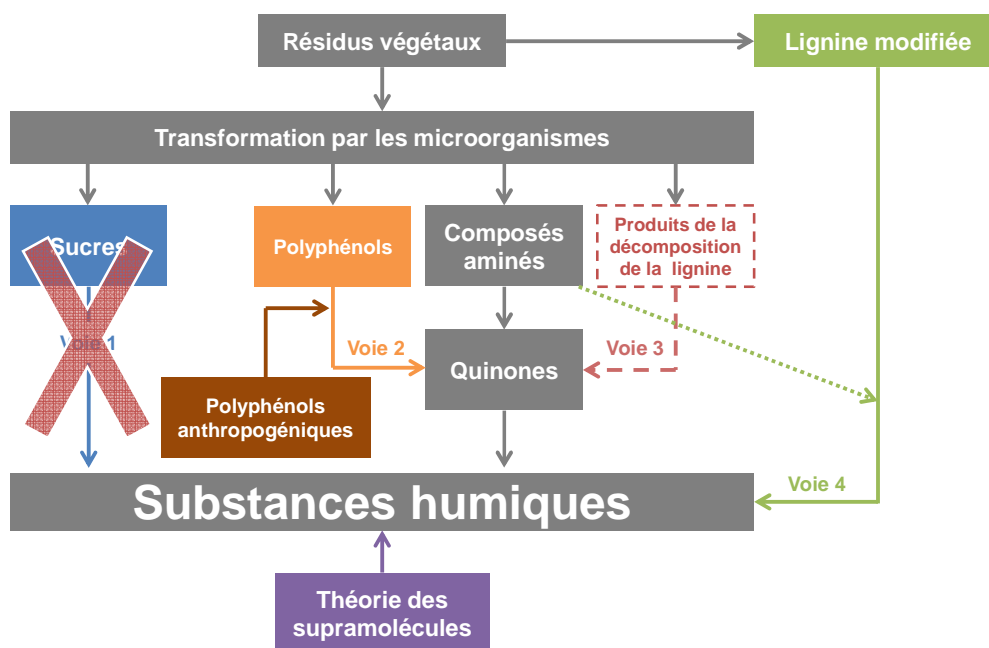


Figure 13 : Mécanismes de formation des SH adaptées aux ISDND

Au-delà de ces théories, Labanowski (2004) a démontré que la MO contenue dans un L_{DMA} dit stabilisé peut être présentée comme le mélange d'éléments issus de trois contributions distinctes :

- Une contribution allochtone soulignant l'origine des structures végétales fortement dégradées avec essentiellement la présence de dérivés ligneux ;

- Une contribution anthropique avec la présence de plusieurs composés assimilables à des matières plastiques fortement dégradées ou à des xénobiotiques ;
- Une contribution autochtone avec la présence d'éléments liés au cycle de vie des microorganismes de la décharge et non plus au résultat de leur activité.

Que ce soit dans les milieux naturels ou dans les ISDND, il semble évident que le processus d'humification n'est pas soumis à une seule théorie, mais que plusieurs d'entre elles interviennent, probablement dès lors que les conditions du milieu le permettent.

1.2.3 Classification des L_{DMA} en fonction de la matière organique

Millot (1986) et Ramade (1998) ont établi une classification des L_{DMA} selon la durée d'enfouissement en comparant leurs paramètres physico-chimiques. Un L_{DMA} de moins de 5 ans correspondrait à un L_{DMA} jeune se situant dans les premières phases de dégradation (hydrolyse et acidogénèse). Un L_{DMA} de 5 à 10 ans, dit intermédiaire, serait produit lors des phases d'acétogénèse et de méthanogénèse. Et enfin, un L_{DMA} de plus de 10 ans serait stabilisé et appartiendrait aux phases de fin de dégradation. Cependant, plusieurs auteurs (François *et al.*, 2006 ; Lou *et al.*, 2014) ont mis en évidence des incohérences entre la qualité du L_{DMA} et l'âge de dégradation des DMA. Il est donc très difficile, voire impossible, d'associer une durée fixe et prédéfinie à une phase de dégradation. De plus, même si le L_{DMA} est représentatif de l'état microbiologique du système, les différentes zones d'une ISDND ne sont pas forcément toutes au même stade d'avancement.

Les SH* et les AGV constituant la majeure partie de la MO contenue dans les L_{DMA} (Tahiri *et al.*, 2016), la classification de ces effluents en fonction de la proportion d'AGV et de l'état d'humification des molécules organiques semble donc plus pertinente. Les mêmes catégories de L_{DMA} que celles citées précédemment sont distinguées : les L_{DMA} jeunes, intermédiaires et stabilisés (Tableau 5). L'état d'humification peut être évalué par la classification des molécules organiques du L_{DMA} selon leur caractère hydrophobe (Labanowski et Feuillade, 2009) ou selon leur poids moléculaire apparent (PMA) (Berthe *et al.*, 2008).

L'indice SUVA, rapport de l'absorbance UV à 254 nm sur la concentration en carbone organique dissous (COD) dans le L_{DMA}, traduit la présence de molécules aromatiques. Son calcul est considéré comme très pertinent dans la caractérisation de l'humification des molécules organiques (François *et al.*, 2006) et son évolution est fonction des différentes phases de dégradation (Berthe *et al.*, 2008).

Tableau 5 : Classification des L_{DMA} selon les caractéristiques de sa matière organique (Millot, 1986 ; Ramade, 1998 ; Berthe *et al.*, 2008 ; Feuillade *et al.*, 2009)

	L _{DMA} jeune	L _{DMA} intermédiaire	L _{DMA} stabilisé
Phase de dégradation associée	Hydrolyse et acidogénèse	Acétogénèse et méthanogénèse	Fin de méthanogénèse et stabilisation
DCO (gO ₂ .L ⁻¹)	> 20	3 à 15	< 2
Biodégradabilité (DBO ₅ /DCO)	> 0,3 Moyenne	0,1 à 0,3 Assez faible	< 0,1 Très faible
Composés organiques	80% AGV	5-30% AGV + AH* et AF*	AH* et AF*
Substances de type humiques	AH* < 10% HPI* > 50%	AH* < 10% HPI* ≤ 50%	AH* > 30% HPI* < 20%
Rapport AH*/AF*	0,1 à 0,5	< 0,5	> 0,5
Poids moléculaires apparents	nd	[> 30 kDa] < 10 % [< 1 kDa] > 70 %	[> 30 kDa] ≈ 50 % [< 1 kDa] > 20 %
Stabilité des molécules	Très faible	Faible	Elevée
Indice SUVA (L.cm ⁻¹ .gC ⁻¹)	< 10	10 à 30	> 30

nd : Non donné

Les L_{DMA} jeunes contiennent des molécules très instables libérées dans la phase aqueuse suite au lessivage des DMA. Il s'agit de composés de type fulvique (HPI* > 50%) de petite taille dont le PMA peut être inférieur à 0,5-1 kDa (Harmsen 1983 ; Calace *et al.*, 2001). Le rapport AH*/AF* est alors faible ainsi que les pourcentages en AH* et en HPO*. La faible valeur de l'indice SUVA indique également la présence de molécules peu aromatiques (Weishaar *et al.*, 2003). Enfin, au regard de l'évolution du rapport DBO₅/DCO, cette catégorie de L_{DMA} est considérée comme la plus facilement biodégradable (Kjeldsen *et al.*, 2002 ; Kulikowska and Klimiuk, 2008).

Des macromolécules plus stables et de taille plus importante apparaissent dans les L_{DMA} intermédiaires. Elles sont caractérisées par un pourcentage en HPI* inférieur ou égal à 50 %, une part de TPH* supérieure à celle de HPO*, et un pourcentage de AH* qui augmente progressivement tout en restant inférieur à 10%. L'augmentation du rapport AH*/AF* et de l'indice SUVA indique une stabilisation du système liée à un ralentissement des processus de transformation ou à un changement du type de microorganismes responsables des biotransformations.

Enfin, les composés organiques très stables et de haut poids moléculaire prédominent dans les L_{DMA} stabilisés. L'augmentation significative de la proportion d'AH* (> 30%), le pourcentage en HPO* supérieur à celui en TPH* et le pourcentage en HPI* inférieur à 20% résultent des processus d'humification. Lagier (2000) a déterminé que 80% du COD d'un L_{DMA} stabilisé est

constitué de macromolécules de type humique. Le rapport AH^*/AF^* et l'indice SUVA augmentent de manière continue jusqu'à atteindre des valeurs de 2,5 et 60 $L.cm^{-1}.gC^{-1}$ respectivement. De plus, la diminution de la concentration en acides carboxyliques et l'augmentation des molécules organiques récalcitrantes sont traduites par les faibles valeurs de DCO et de rapport DBO_5/DCO (Kjeldsen *et al.*, 2002).

Il existe une relation entre le degré d'humification de la MO et l'état d'avancement de la dégradation des DMA : plus les molécules sont complexes, hydrophobes, aromatiques et de haut poids moléculaire et plus la dégradation est avancée (Calace *et al.*, 2001 ; Kang *et al.*, 2002 ; Labanowski et Feuillade-Cathalifaud, 2003 ; Berthe *et al.*, 2008). A l'inverse, les molécules simples et hydrophiles ont encore un potentiel de dégradation.

1.3 Comparaison des matières organiques du L_{DMA} et du milieu naturel

1.3.1 La charge organique

Les eaux de surfaces et les eaux souterraines présentent des concentrations en COD inférieures à 50 $mgC.L^{-1}$ et généralement de l'ordre de la dizaine de $mgC.L^{-1}$ (Aiken *et al.*, 1992 ; Gron *et al.*, 1996 ; Croué, 2004 ; Evans *et al.*, 2005 ; Labanowski et Feuillade, 2011 ; Hayzoun, 2014). Au niveau des sols, le stock de carbone organique se situe généralement dans les horizons superficiels (30 premiers cm). Il est fonction du climat, de la couverture végétale, des pratiques agricoles, de la pédologie, etc. Quel que soit le mode d'occupation du sol et son mode d'extraction, la fraction hydrosoluble de ce carbone organique (ou fraction extractible) est minoritaire dans le sol avec des teneurs variant de 0,01 à 0,1% de la totalité du stock (Rees et Parker, 2005 ; Lavaud, 2006). Selon les études, cette fraction peut être exprimée soit en concentration volumique, soit en concentration massique si la masse de carbone est rapportée à la masse de sol analysée. Ainsi, Evans *et al.* (2008) ont relevé des concentrations inférieures à 90 $mgC.L^{-1}$ au niveau de l'horizon de surface de 12 sites européens et nord-américains suite à des ajouts azotés réguliers. Gregorich *et al.*, (2003) et Matlou et Haynes (2006) ont analysés des teneurs en carbone organique extractible comprises entre 151 et 1 226 $mgC.kg^{-1}$ de sol sur différentes cultures. Les L_{DMA} sont caractérisés, quant à eux, par d'importantes concentrations en carbone organique pouvant varier de 30 à 29 000 $mgC.L^{-1}$ selon la phase de dégradation des DMA : la teneur en carbone organique diminue au cours de la dégradation des DMA (Kjeldsen *et al.*, 2002).

1.3.2 Les substances humiques

De nombreuses recherches se sont appliquées à caractériser les acides humiques et fulviques extraits de divers milieux (eaux naturelles, eaux souterraines, sols, L_{DMA}, tourbe, compost, etc.) pour mieux les identifier (Artiola-Fortuny et Fuller, 1982 ; Weis *et al.*, 1989 ; Aiken et Leenheer, 1993 ; Prudent *et al.*, 1995 ; Senesi *et al.*, 1996 ; Martin-Mousset *et al.*, 1997 ; Mejbri, 1997 ; Christensen *et al.*, 1998 ; Lagier, 2000 ; Kang *et al.*, 2002 ; Tahiri *et al.*, 2016). Cependant, malgré les études menées sur ces composés organiques, leur structure chimique exacte, leur PMA et leur genèse restent mal connus, principalement en raison de leurs divers processus de formation (Eyheraguibel, 2004 ; Canellas *et al.*, 2008 ; Chung *et al.*, 2011 ; Nasir *et al.*, 2011). De nombreuses techniques analytiques, destructrices (analyses élémentaires, pyrolyse, GC-MS, HPSEC, etc.) ou non (RMN, spectroscopie infrarouge et UV-visible, etc.) ont été utilisées pour caractériser qualitativement et quantitativement les structures moléculaires des SH (Abbt-Braun *et al.*, 2004 ; Canellas *et al.*, 2008 ; Chung *et al.*, 2011 ; Nasir *et al.*, 2011). Ces informations, essentielles pour comprendre le rôle des SH au cours des différents processus environnementaux (Sierra *et al.*, 2006), permettent aussi d'effectuer des comparaisons entre leurs diverses origines (notamment L_{DMA}, sol, milieux aquatiques) (Tableau 6).

Tableau 6 : Comparaison de la composition des AH et AF issus des sols, des milieux aquatiques et des L_{DMA} (Filella *et al.*, 1995 ; Kang *et al.*, 2002 ; Nanny et Ratasuk 2002 ; Xiaoli *et al.*, 2008) (adapté de Tahiri *et al.*, 2014)

Paramètres		AH			AF		
		L _{DMA}	Sols	Milieux aquatiques	L _{DMA}	Sols	Milieux aquatiques
Composition élémentaire (% de poids)	C	56,1 - 63,1	54 - 62	51 - 60	45,6 - 55,7	43 - 55	42 - 51
	O	25,9 - 30,2	29,5 - 36,8	33,4 - 40,8	29,6 - 35,2	42,9 - 51,4	44,2 - 53,2
	H	7,0 - 8,8	2,9 - 5,8	3,7 - 5,1	6,2 - 9,6	3,3 - 5,9	3,6 - 4,3
	N	1,8 - 8,3	1,6 - 4,8	2,0 - 2,1	1,7 - 12,0	0,7 - 4,1	1,0 - 1,6
	S	nd	nd	nd	3,4 - 5,1	0,1 - 3,5	nd
Groupes fonctionnels (meq.gC ⁻¹)	Acidité totale	7,1 - 8,9	5,6 - 8,9	5,9	9,6 - 16,6	6,4 - 14,2	6,2
	COOH	4,5 - 5,9	1,5 - 5,7	3,4	6,5 - 10,7	6,1 - 11,2	3,9
	OH phénolique	2,2 - 3,7	2,1 - 5,7	2,5	1,0 - 4,7	1,2 - 5,7	2,3
Composition structurale (%)	C aromatique	26,2 - 36,2	41	nd	27,2 - 29,9	21 - 35	22,3
	C carboxylique	16,4 - 19,0	nd	nd	14,8 - 27,5	10 - 30	16,1

nd : Non déterminé

Quel que soit le milieu de formation des SH, elles sont principalement composées de carbone, d'oxygène, d'hydrogène, d'azote et de groupements fonctionnels (COOH, OH, C=O). Les teneurs de ces éléments varient en fonction du type (AH ou AF) et de l'origine des SH (Tableau 6).

Globalement, les AH* et AF* provenant des L_{DMA} présentent des propriétés proches de celles des SH issues d'autres milieux (Lagier, 2000, Tahiri *et al.*, 2014). Toutefois, quelques différences peuvent être observées. Les SH* des L_{DMA} ont une plus faible aromaticité et moins d'oxygène que les SH du sol et des milieux aquatiques. Au contraire, elles contiennent plus de carbone aliphatique, d'azote, de soufre et d'hydrogène (Kang *et al.*, 2002 ; Zhang *et al.*, 2009). D'après Nanny *et al.* (2002), les SH* originaires des L_{DMA} sont plus hydrophobes et ont un pouvoir complexant plus faible par rapport aux SH des milieux naturels du fait de fonctions oxygénées (COOH, OH) moins fréquentes.

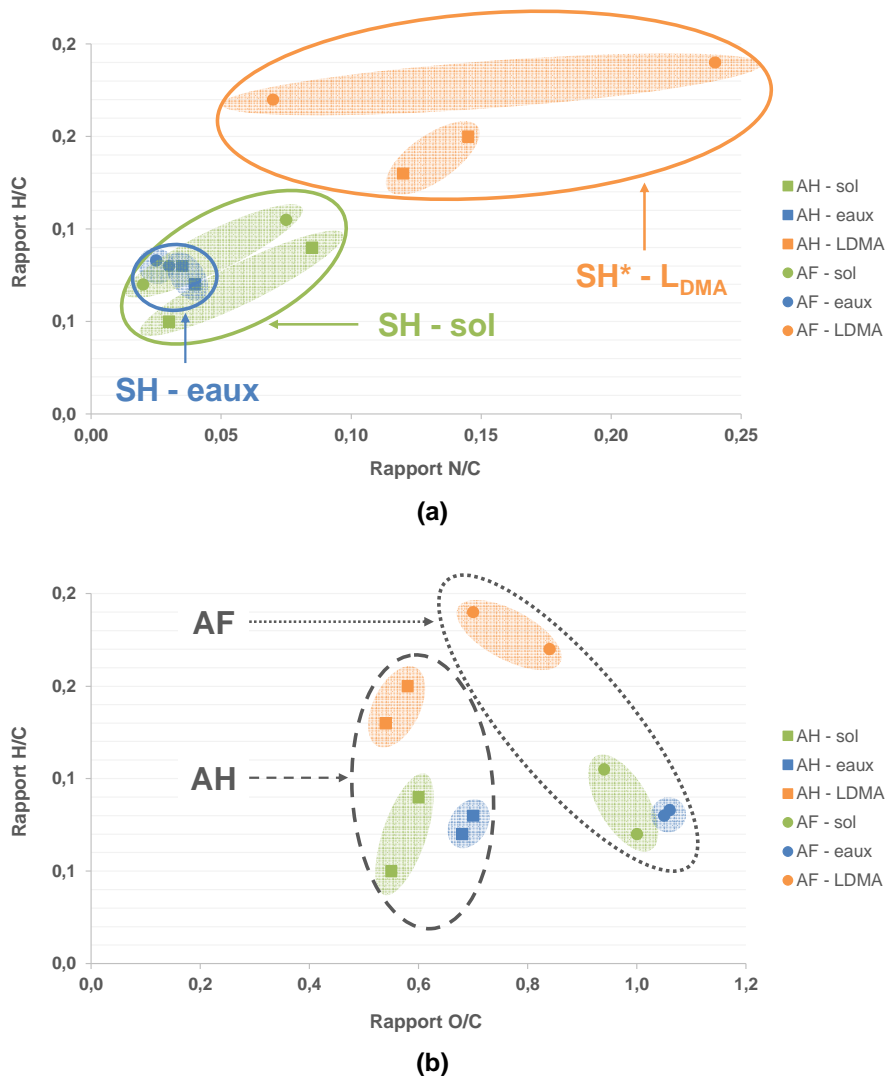


Figure 14 : Diagrammes de Van Krevelen représentant les différences entre les SH des sols, des milieux aquatiques et des L_{DMA} (adapté de Tahiri *et al.*, 2014)

La présence plus importante d'hydrogène et d'azote dans les SH* issues des L_{DMA} est bien illustrée par le premier diagramme de Van Krevelen (graphique a, Figure 14). Alors que, sur la base des rapports H/C et N/C, les SH* des L_{DMA} sont facilement distinguées, celles des milieux aquatiques et des sols peuvent être confondues. En revanche, en considérant le rapport O/C (graphique b, Figure 14), les AH* et AF* issus des L_{DMA} présentent des similitudes avec ces mêmes fractions d'origine naturelle. Généralement, les AH sont plus riches en carbone qu'en oxygène (O/C ≈ 0,6). Au contraire, les AF possèdent un taux d'oxygène supérieur à celui du carbone (O/C ≈ 0,9). Chen *et al.* (2003) expliquent cette relative richesse en oxygène des AF par rapport aux AH par la prépondérance de groupements fonctionnels de nature acide et l'abondance d'hydrates de carbone. Enfin, les rapports atomiques des AH (H/C, O/C et N/C) sont systématiquement plus faibles que ceux des AF, notamment le rapport N/C (graphiques a et b, Figure 14).

Les différences constatées entre les SH de systèmes naturels et celles de L_{DMA} soulignent, d'une part, l'état moins avancé dans l'humification des SH* par rapport aux SH et, d'autre part, leur caractère atypique marqué par la composition hétérogène du déchet (teneurs en azote et en soufre élevées) et par les conditions particulières du milieu.

Au vue de la prédominance des SH* au sein des L_{DMA} en fin de dégradation des DMA (Pichler et Kôgel-Knaber, 2000 ; Berthe *et al.*, 2008 ; Francou *et al.*, 2008) et des similitudes entre leur structure moléculaire et celles des SH des milieux naturels (Nanny et Ratasuk 2002 ; Tahiri et al., 2014), les L_{DMA} représentent un réservoir non négligeable de COD face aux milieux aquatiques et aux sols. De plus, la facilité d'extraction de cette MO permet d'envisager sa valorisation.

2 Valorisation de la MO extraite des L_{DMA}

Aujourd'hui, des voies de valorisation de composés organiques d'origines diverses (déchets industriels, alimentaires, agricoles, etc.) existent. Compte tenu de la charge organique importante des L_{DMA}, de tels exutoires telles que la valorisation énergétique par méthanisation ou encore la valorisation agronomique par amendement sur sols agricoles, peuvent trouver leur intérêt sur ces effluents.

Ce chapitre propose donc une description précise de ces 2 voies de valorisation ainsi qu'un inventaire des études réalisées sur la valorisation de la MO des L_{DMA} en tant que substrat de digestion anaérobie ou que biostimulant pour les cultures.

2.1 Valorisation énergétique : la méthanisation

2.1.1 Intérêts, contraintes et pratiques

La méthanisation (encore appelée « digestion anaérobie ») est une transformation de la MO en un biogaz énergétique composé principalement de méthane (CH_4) et de dioxyde de carbone (CO_2) par un consortium microbien fonctionnant en anaérobiose. Les étapes et réactions mises en jeu sont similaires à celles présentées dans le cas de l'enfouissement des DMA (paragraphe 1.2.1.2). Cette digestion anaérobie peut avoir lieu naturellement dans tous les milieux où de la MO est présente en absence d'oxygène, et où les conditions physico-chimiques sont compatibles avec celles du vivant. Cette transformation anaérobie se produit donc dans les milieux tels que les marais, les rizières, les sédiments, le sol, le fonds des lacs, etc. Elle peut aussi être mise en œuvre volontairement dans des unités dédiées grâce à un équipement industriel appelé « réacteur » ou « digesteur ». Ainsi, dès les années 1940, du biogaz est produit à partir de déchets agricoles et d'élevage, et suite à la première crise pétrolière des années 1970, la forte augmentation du coût de l'énergie a contribué à un large développement des recherches fondamentales et appliquées dans ce domaine. Plus récemment, les questions de réchauffement climatique et d'épuisement des ressources en énergie fossile renforcent le rôle que peut jouer la méthanisation. Toutefois, le méthane étant un puissant gaz à effet de serre (impact environ 25 fois plus important que le CO_2), les émissions à l'atmosphère doivent être parfaitement maîtrisées au cours des procédés (Moletta et Verstraete, 2015).

Cette digestion anaérobie permet non seulement d'économiser de l'énergie fossile et donc de réduire le bilan carbone, mais aussi de dépolluer/stabiliser des substrats organiques (liquides ou solides) tout en réduisant leurs volumes et en produisant une énergie renouvelable à partir d'une biomasse.

L'exemple du traitement d'un effluent par fermentation anaérobie permet d'accentuer les points forts de la méthanisation vis-à-vis de la technologie aérobie plus largement répandue (Figure 15).

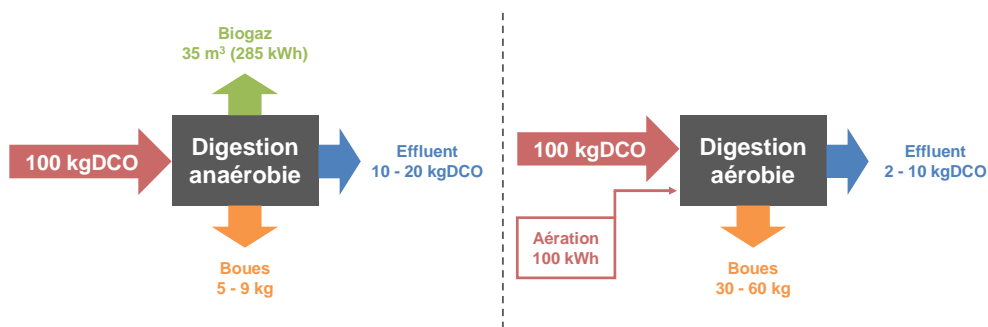


Figure 15 : Comparaison des procédés anaérobie et aérobie lors du traitement d'un effluent

Les avantages de la digestion anaérobie sont alors les suivants :

- Faible production de boues : la fermentation méthanogène génère 5 à 10 fois moins de biomasse que les procédés à boues activées ;
- Traitement de charges organiques élevées : de 2 à 80 kgDCO.m⁻³.jour⁻¹ avec des rendements épuratoires de plus de 80% ;
- Faible coût énergétique : contrairement aux procédés aérobies, il ne faut pas transférer de l'oxygène au milieu, action énergivore ;
- Valorisation énergétique du biogaz produit.

Toutefois, la méthanisation présente des inconvénients : seule la MO biodégradable peut être traitée, ce qui nécessite d'associer la digestion anaérobie à une autre technique (incinération, enfouissement) lorsque qu'elle est utilisée pour dépolluer un substrat ; les composés ligneux plus difficilement dégradables doivent être prétraités par compostage afin de finaliser la maturation de la MO ; et un traitement des excédents hydriques du procédé peut être nécessaire (Boulangier, 2011).

Le marché de la digestion anaérobie en France est décrit selon l'origine des ressources de MO traitées. Ainsi, 4 filières de méthanisation sont distinguées, produisant du biogaz à partir de MO issues de fractions organiques de déchets, du secteur agricole et des terroirs (fumiers, lisiers, vinasses, etc.) des stations d'épuration (STEP) des eaux résiduaires urbaines (boues) et du domaine industriel. En parallèle, le stockage des DMA en ISDND constitue la 5^{ème} filière de production du biogaz, sans que toutefois ce dernier soit systématiquement valorisé.

La méthanisation est pratiquée à des échelles très variables avec des digesteurs domestiques de quelques mètres cubes en Chine ou en Inde jusqu'à plusieurs dizaines de milliers de mètres cubes pour des méthaniseurs industriels installés partout dans le monde.

2.1.2 Les produits de la digestion anaérobie

En entrée du procédé, la MO à transformer en biogaz, qu'elle soit soluble ou particulaire, est un composant d'un substrat solide (déchet) ou liquide (effluent), les autres composants de cette matrice étant l'eau et les matières minérales. Le bilan de ce processus de transformation biologique implique une croissance des microorganismes au fur et à mesure de la conversion de la fraction biodégradable de la MO (Figure 16). De manière grossière, 5 à 10% (m/m) de la fraction organique convertie se retrouve sous forme de biomasse microbienne et le reste sous forme de biogaz. Cette proportion peut être comparée à celle obtenue suite à un traitement aérobie pour lequel 50% de la MO dégradée est convertie en biomasse (Bernet et Buffière, 2015).

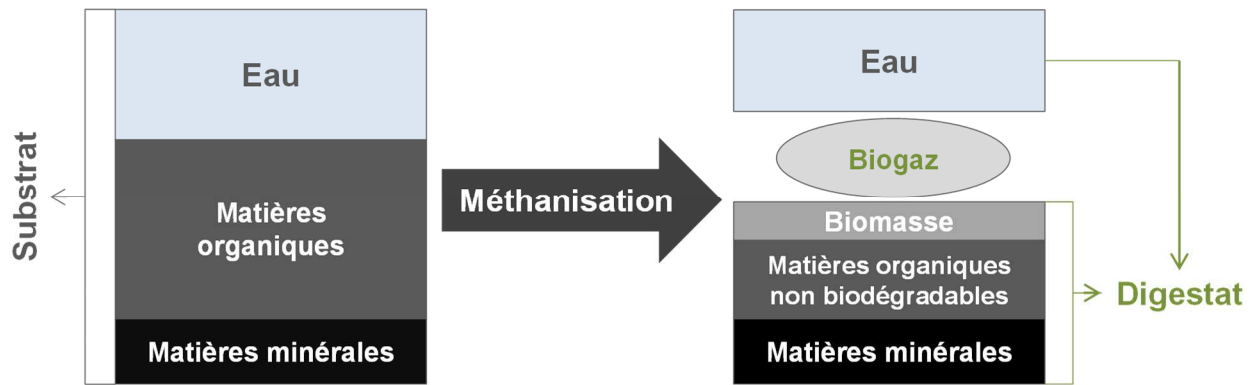


Figure 16 : Schéma global du bilan de la méthanisation (adapté de Bernet et Buffière, 2015)

Suite à ce bilan de la méthanisation, 2 produits résultent : le digestat et le biogaz (Figure 16).

2.1.2.1 Les digestats

Au cours du processus de méthanisation, la nature physique et chimique des substrats est modifiée. Bien que la majorité de son carbone organique soit convertie en biogaz, l'azote, le phosphore, le potassium et les composés inorganiques ou bio-réfractaires (plastiques, composés ligneux, etc.) présents initialement sont concentrés selon leurs affinités.

Le suivi qualitatif du digestat permet, d'une part d'évaluer et d'optimiser les performances du procédé, et d'autre part de connaître les teneurs en polluants résiduels et/ou la valeur agronomique en fonction des débouchés potentiels. Des bilans entrée/sortie sont ainsi établis par comparaison des caractéristiques initiales des substrats méthanisés à celles du digestat produit, et des indicateurs de performances du procédé peuvent être calculés (rendement matière, taux de dégradation des solides volatils, rendement épuratoire, rendement méthane, etc.). Les paramètres généralement analysés sont les suivants : matières sèches (MS), matières volatiles (MV), DCO, COT, concentration d'un polluant ciblé, présence de microorganismes pathogènes¹⁶.

La réglementation actuelle considère le digestat de méthanisation comme un déchet. Cependant, en fonction de la nature des intrants et du procédé de méthanisation, il présente une composition et une valeur agronomique variable et si ses caractéristiques s'y prêtent, il peut être valorisé directement sous forme brute par épandage¹⁷ sur les sols cultivés. De plus, suite à un post-

¹⁶ L'utilisation de digestats porteurs de microorganismes pathogènes nécessite une étape d'hygiénisation pré ou post-traitement (pasteurisation, compostage ou chaulage).

¹⁷ La réglementation de l'épandage du digestat varie en fonction des départements, du règlement sanitaire départemental, des arrêtés préfectoraux en vigueur, des décrets d'application départementaux de la directive nitrate, etc (ADEME, 2011).

traitement¹⁸, les caractéristiques du digestat ou de ses différentes fractions peuvent répondre aux critères imposés par les normes en vigueur pour les amendements et fertilisants organiques (NF U44-051, NF U44-095 et NF U42-001). Ces matrices deviennent alors des produits organiques épandables (sortie du statut de déchet) sans contrainte et le producteur peut envisager leur mise sur le marché, par exemple, en tant qu'amendement de fond après une séparation de phases (fraction liquide substituable aux engrais minéraux car riche en azote ammoniacal et en potassium et fraction solide concentrée en MO et en phosphore). Tout ou partie du digestat peut également être orienté vers un procédé d'épuration ou vers une filière d'élimination telle que l'enfouissement. Dans ce dernier cas, la stabilité (ou degré de maturité) du sous-produit peut être évaluée par la mesure de son potentiel méthanogène résiduel ou par des tests de respirométrie aérobie (AT₄, Indice de Stabilité Biologique) (Cresson et Denat, 2015).

2.1.2.2 Le biogaz

- **Composition et production**

Le biogaz est majoritairement composé de CH₄ (carbone sous sa forme la plus réduite) et de CO₂ (carbone sous sa forme la plus oxydée). Cependant, jusqu'à plus de 140 autres substances (gaz ou composés) peuvent être présentes : le dihydrogène (H₂), le diazote (N₂), le sulfure d'hydrogène (H₂S), les composés organiques volatils (COV), des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), des composés halogénés, des métaux lourds et des siloxanes, etc. La composition typique du biogaz issu d'ISDND est comparée à celles de la digestion de boues urbaines et d'effluents industriels et celle du gaz naturel (Tableau 7). Le biogaz issu de la fermentation des DMA présente la plus basse gamme de teneurs en CH₄ et la plus haute en CO₂. Ceci peut être expliqué par le fait que les ISDND ne sont pas des systèmes optimisés pour la méthanisation tels que le sont les méthaniseurs. La variabilité des DMA et de leur teneur en MO influence inévitablement la qualité du biogaz généré.

De manière évidente, la qualité énergétique d'un biogaz dépend de sa teneur en méthane. Le pouvoir calorifique inférieur (PCI)¹⁹ du CH₄ est de 9,94 kWh.Nm⁻³ dans les conditions normales de température et de pression (0°C et 1 atm)²⁰ (Camacho et Prevot, 2008). Le PCI d'un biogaz est considéré comme quasiment proportionnel à son pourcentage volumique en CH₄. Cependant, en

¹⁸ Déshydratation par séparation physique (filtration, centrifugation, évaporation) avec ou sans ajout de réactifs chimiques (coagulant, floculant, etc.), concentration de nutriments et éléments fertilisants (filtration, osmose inverse, extraction gazeuse, formation de struvite) ou post-compostage.

¹⁹ Quantité de chaleur dégagée par la combustion complète d'une unité de combustible, la vapeur d'eau étant supposée non condensée et la chaleur non récupérée.

²⁰ Un mètre cube de biogaz équivaut à 1L de mazout.

pratique, il dépend aussi des pourcentages volumiques des autres composés majeurs présents : CO₂, N₂, O₂, et H₂O.

Tableau 7 : Compositions typiques de biogaz (Source Véolia, Germain et al., 2015)

Composants	Biogaz d'ISDND	Biogaz d'un digesteur de boues urbaines	Biogaz d'un méthaniseur d'effluents industriels	Gaz naturel
CH ₄ (% vol)	35 - 65	60 - 70	60 - 80	80 - 90
CO ₂ (% vol)	15 - 50	30 - 40	20 - 40	0,5 - 1
N ₂ (% vol)	5 - 40	0 - 0,2	-	0 - 15
H ₂ S (% vol)	0 - 0,003	0 - 0,4	0 - 2	0
NH ₃ (% vol)	0 - 0,005	0 - 0,1	0 - 0,1	0
Autres (% vol)	0 - 0,01	0 - 0,01	0 - 0,01	3 - 10
O ₂ (% vol)	0 - 5	0	0	0
PCI (kWh.Nm ⁻³)	4 - 5	6 - 7	6 - 8	8 - 11

PCI : Pouvoir calorifique inférieur

L'augmentation exponentielle du nombre de stations de traitement et d'enrichissement du biogaz dans le monde entre 1987 et 2009 (Figure 17) laisse pressentir l'intérêt grandissant pour la production de biogaz au cours de ces 20 dernières années (Arnaud et Gricourt, 2015).

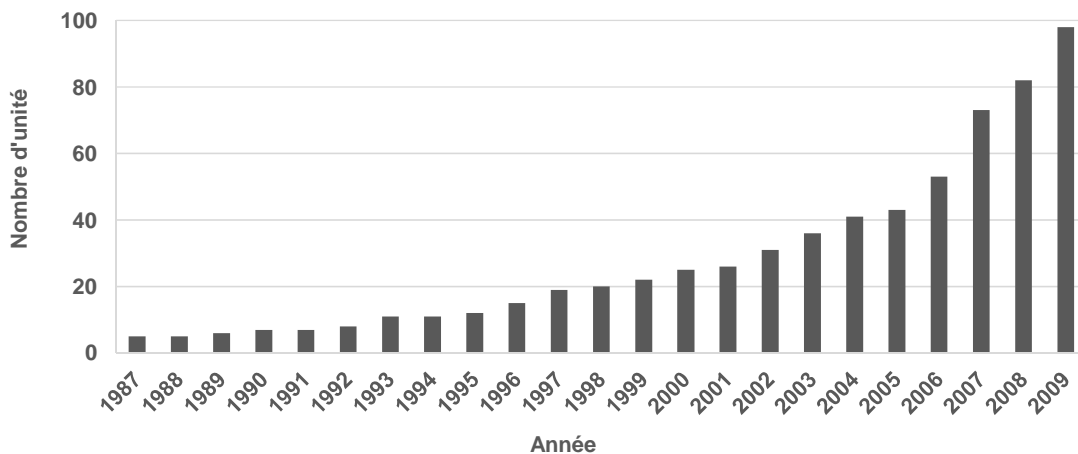
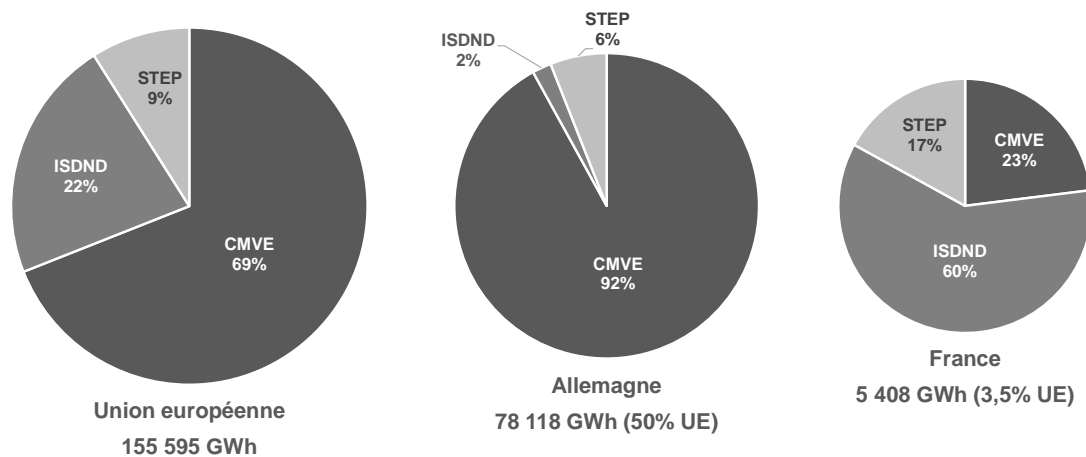


Figure 17 : Nombre total de stations de traitement et enrichissement du biogaz dans le monde entre 1987 et 2009 (Petersson et Wellinger, 2009)

La production mondiale de biogaz est très difficilement estimable. En 2013, elle a toutefois été évaluée à environ 155 TWh à l'échelle européenne, et elle est principalement répartie selon 3 secteurs : les centrales méthanogènes à vocation énergétique (CMVE) telles que les digesteurs agricoles, industriels, etc., les ISDND et les STEP (Figure 18) (EurObserv'ER-Biogaz Barometer

2014). En France, la majorité du biogaz est produit via l'enfouissement des DMA (60%). En revanche, malgré l'abondance de substrats organiques sur le territoire (déchets alimentaires, agricoles, industriels, etc.), les CMVE restent encore peu nombreuses par rapport à l'Allemagne, et contribuent à hauteur de 23% de la production du biogaz français. En septembre 2016, l'hexagone comptait 224 unités de méthanisation à la ferme (effluents d'élevage et déchets agricoles) et 29 unités territoriales (effluents d'élevage et déchets industriels et de collectivités) (site internet SINOE déchets). L'objectif ambitieux de 1 500 nouveaux méthaniseurs dans les fermes d'ici à 2020 a de ce fait été fixé par le Gouvernement en mars 2013 (plan « Energie méthanisation autonomie azote »). L'Allemagne qui a fortement développé la production d'énergie renouvelable à partir de biomasses, produit environ 50% du biogaz de l'UE. De plus, cet Etat membre comptait environ 8 000 installations en 2015 dont une très forte proportion de CMVE agricoles utilisant des cultures énergétiques²¹ (Bassard *et al.*, 2016). Cette différence de développement est largement expliquée par les divergences de politique environnementale et notamment les coûts nationaux de rachat de l'énergie très différents et les contraintes liées à l'injection du biogaz dans le réseau de gaz naturel.



Source : EurObserv'ER-Biogas Barometer 2014

Figure 18 : Répartition de la production de biogaz en UE, France et Allemagne en 2013

• Valorisation du biogaz

Le biogaz produit par méthanisation peut être valorisé de différentes manières (Figure 19). Une valorisation thermique par combustion du biogaz en chaudière permet de produire de la chaleur (eau chaude, vapeur à moyenne ou haute pression, alimentation de fours de procédés)

²¹ Cultures destinées à la production de bois ou de céréales, et utilisées pour leur pouvoir énergétique en tant que substrat ou co-substrat de méthanisation, le but ultime étant la production d'énergie.

consommée par le digesteur lui-même ou à proximité du site de production (logements particuliers, réchauffage de serre, séchage de boues, etc.). Une autre option de valorisation est la cogénération. Elle permet la production simultanée d'électricité et de chaleur. Selon les conditions économiques les plus intéressantes, l'électricité est soit utilisée directement sur le site soit revendue au réseau. La chaleur, quant à elle, connaît les mêmes débouchés que lors d'une valorisation thermique. Enfin, suite à une épuration poussée du biogaz, consistant principalement à augmenter le pourcentage de CH_4 pour atteindre une qualité similaire à celle du gaz naturel (Tableau 7), un biométhane peut être produit et valorisé directement par injection dans un réseau de distribution du gaz ou en tant que biocarburant bioGNV (gaz naturel véhicule).

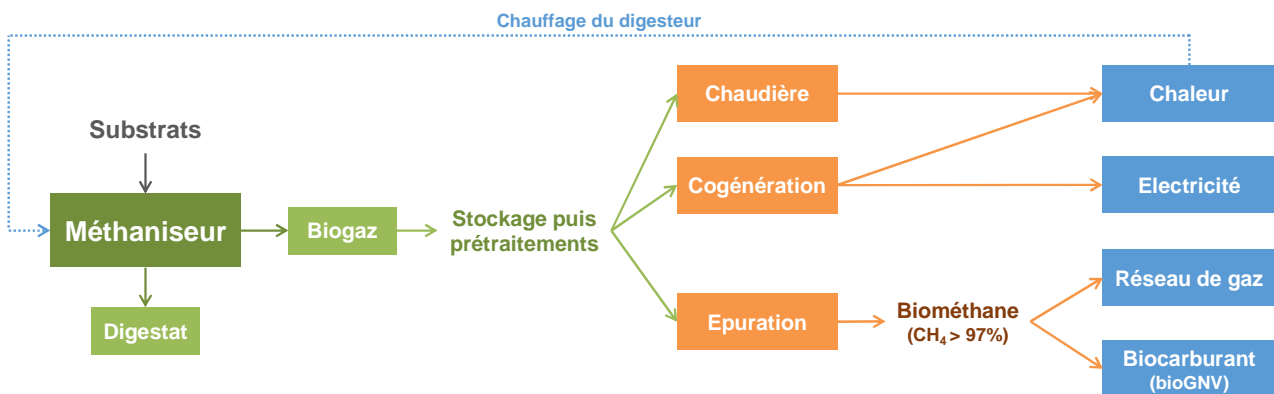


Figure 19 : Voies de valorisation du biogaz produit par les unités de méthanisation

Le biogaz présentant un caractère corrosif lié à sa saturation en eau ainsi qu'à la présence de CO_2 et H_2S (Tableau 7), il doit être prétraité en amont de sa valorisation pour préserver les installations (Figure 19). Ce prétraitement comporte au moins une étape de condensation des vapeurs fréquemment accompagnée d'une étape de désulfuration. De plus, afin de contrôler la qualité du biogaz et maintenir un débit constant en entrée des procédés de valorisation, le gaz produit lors de la digestion anaérobie doit être stocké en amont. La capacité de stockage est généralement dimensionnée pour au moins 25 à 33% de la production journalière de l'installation et 4 modes de stockage du biogaz existent actuellement sur le marché : les gazomètres indépendants de type sphériques, les gazomètres souples ou « ballons », les cloches gazométriques et les couvertures de cuves étanches (Arnaud et Gricourt, 2015).

A titre d'exemple, en 2006, dans les STEP municipales exploitées par Véolia Eau en Europe, 95 000 000 Nm^3 de biogaz étaient produits annuellement dans les digesteurs, dont 75 000 000 Nm^3 valorisés sous forme de chaleur ou d'électricité (soit près de 80%). Cela représentait alors une production annuelle d'environ 100 000 MWh électriques (soit la consommation annuelle de presque 13 600 français) et 173 000 MWh de chaleur (Arnaud et Gricourt, 2015).

Le biogaz pourrait couvrir environ 10% de la consommation nationale de gaz naturel si les ISDND, les STEP et CMVE étaient totalement exploitées. Cependant, malgré ces avantages, l'exploitation du potentiel énergétique représenté par le biogaz est encore assez peu développée en France comme vu précédemment (Figure 18). L'obligation de collecter le biogaz dans les ISDND et l'encouragement à le valoriser énergétiquement peuvent être le point de départ du développement d'une filière industrielle pérenne. De plus, avec la publication des textes officiels relatifs aux obligations des producteurs de biodéchets (Loi Grenelle II) et aux tarifs d'achat du biogaz (Arrêté du 23 novembre 2011), le cadre légal a progressé en 2011. Enfin, la publication des textes relatifs à l'injection du biométhane dans le réseau de distribution du gaz naturel vient renforcer cette politique.

Sur les plans industriel et économique, la recherche sur la production de biogaz est quasiment systématiquement rapportée à la quantité de méthane. En effet, il s'agit du composé faisant l'objet de la valorisation énergétique et ce, quelle que soit la filière choisie (Figure 19).

2.1.3 Mise en œuvre

2.1.3.1 Les paramètres clés

La méthanogénèse est influencée par de nombreux facteurs environnementaux qui doivent faire l'objet d'un suivi régulier pour assurer le bon fonctionnement du procédé (Hall *et al.*, 1992).

- **La température**

La présence de microorganismes impliqués dans la méthanogénèse a été rapportée dans un très large éventail de températures : de 2°C dans les sédiments marins à plus de 100°C dans les zones géothermiques (Chynoweth et Pullammanappallil, 1996). Cependant, ils se répartissent en 3 catégories, selon la plage de températures pour laquelle leur croissance est optimale (Batstone *et al.*, 2002) :

- Les psychrophiles dominant entre 4 et 20°C avec un optimum de croissance vers 15°C ;
- Les mésophiles dominant entre 20 et 40°C avec un optimum vers 37°C ;
- Les thermophiles dominant entre 45 et 70°C avec un optimum vers 60°C.

Les variations du taux de croissance relatif (par rapport aux thermophiles) de ces 3 types de bactéries méthanogènes en fonction de la température sont illustrées Figure 20. De manière générale, la cinétique de dégradation double à chaque augmentation de 10°C jusqu'à des températures critiques d'environ 60°C pour les microorganismes thermophiles (Chynoweth et Pullammanappallil, 1996).

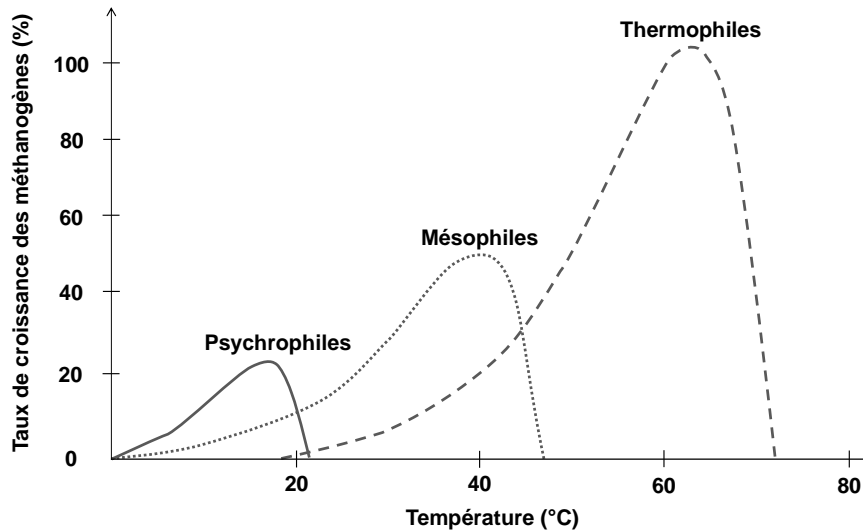


Figure 20 : Effet de la température sur le taux de croissance des microorganismes méthanogènes (Batstone *et al.*, 2002)

L'augmentation de la température affecte les réactions biochimiques de part (Batstone *et al.*, 2002) :

- L'augmentation des vitesses réactionnelles (comme prédit selon la loi d'Arrhenius) ;
- La diminution des vitesses de réaction au-delà d'un optimum (> 40°C pour les mésophiles et > 65°C pour les thermophiles) ;
- La diminution des rendements stœchiométriques due à une augmentation de l'énergie nécessaire au renouvellement et à la maintenance cellulaire ;
- La modification des chemins réactionnels due aux variations des conditions thermodynamiques et des communautés bactériennes ;
- L'augmentation du taux de mortalité microbienne due à une augmentation de l'énergie nécessaire à la maintenance.

La température a donc une influence considérable sur les processus biologiques. Elle affecte également les réactions physico-chimiques (équilibres liquide/gaz et acide/base, dissolution des solides, etc.) et biochimiques (hydrolyse, etc.) (Sanders *et al.*, 2003). Cependant, Córdoba *et al.* (1988) ont montré que la température améliorait les rendements épuratoires et la production de méthane, et Dinopoulou *et al.* (1987), en s'intéressant plus particulièrement à l'acidogénèse, ont constaté que le rendement d'acidification était croissant avec la température. Enfin, Karakashev *et al.* (2005) ont étudié l'effet de la température sur la complexité de l'écosystème méthanogène. Ils ont pu montrer que les réacteurs mésophiles présentaient une diversité bactérienne supérieure à celle des réacteurs thermophiles.

La biodégradation anaérobie ne produit que très peu de chaleur contrairement aux processus aérobies. C'est pour cela qu'il est nécessaire de chauffer les digesteurs anaérobies afin de la maintenir en température.

- **Le pH et l'alcalinité**

Le pH est un paramètre essentiel car l'écosystème de la digestion anaérobie est sensible à ce facteur (Bailey et Ollis, 1986). Les microorganismes peuvent être séparés en fonction de leur pH optimal de croissance :

- Les acidophiles : $1 < \text{pH} < 5,5$;
- Les neutrophiles : $5,5 < \text{pH} < 8$;
- Les alcalophiles : $8,5 < \text{pH} < 11,5$.

Le pH a également un effet indirect sur le fonctionnement du système par la modification des équilibres chimiques des acides et bases faibles, notamment les AGV et l'azote ammoniacal dont la forme ionisée (NH_3) peut inhiber la méthanisation (paragraphe 2.1.3.2).

Pour ces raisons, le pH du procédé anaérobie doit être maintenu dans sa gamme optimale : de 6,7 et 7,3 (Barker, 1943 ; Braun, 2007). Lorsque le pH s'éloigne de cette plage de valeurs, c'est généralement le signe d'un mauvais fonctionnement du digesteur et de l'accumulation soit d'acides soit de composés alcalins. Un procédé opérant à un pH trop bas (inférieur à pH 4) ou trop élevé (supérieur à pH 9) a tendance à inhiber l'activité bactérienne (Clark et Speece, 1971). Cependant, certains auteurs ont mis en évidence l'adaptation de populations anaérobies à des pH inférieurs à 5 (Goodwin et Zeikus, 1987). Jain et Mattiasson (1998) ont étudié l'adaptation d'une culture de bactéries méthanogènes à des pH allant jusqu'à 4. Ils ont montré que la production de méthane était fortement ralentie mais non stoppée, et que le rendement de méthane restait suffisamment élevé (au minimum 16% de la situation de référence à pH = 7) pour envisager de nouvelles perspectives de traitement pour les effluents très acides comme les effluents de papeteries.

Le pH est fortement lié à l'alcalinité que l'on associe au pouvoir tampon, c'est à dire la capacité du milieu à maintenir un pH stable en absorbant les protons. En digestion anaérobie, l'alcalinité dépend principalement de la concentration en bicarbonate (HCO_3^-), en AGV et parfois en ammonium lorsque l'effluent à traiter est riche en azote. Dans ce dernier cas, l'azote est réduit en grande partie en ammonium (NH_4^+) qui est un acide faible. Dans tous les cas, le bicarbonate assure la plus grande part de l'alcalinité (Bernet et Buffière, 2015). De ce fait, en réacteur, l'ajout de bicarbonate de sodium permet de contrôler le pH, et cette addition peut être réalisée jusqu'au seuil de toxicité du sodium soit $3,5 \text{ g.L}^{-1}$ selon Chynoweth et Pullammanappallil (1996).

- **Le potentiel redox**

Les bactéries acétogènes et méthanogènes étant strictement anaérobies, le potentiel redox du milieu a une influence considérable. Les méthanogènes requièrent un potentiel inférieur à -100 ou -300 mV selon les études (Aguilar-Juarez, 2000).

- **Les caractéristiques des substrats**

La biodégradation anaérobie des lipides, protéines et hydrates de carbone n'engendre pas la même quantité de biogaz et plus précisément de CO₂ et CH₄ et leur hydrolyse en condition optimale n'a pas la même vitesse. Tous ces polymères n'induisent donc pas la même charge organique biodégradable.

L'étape d'hydrolyse étant réalisée par l'intermédiaire d'exo-enzymes, la taille des particules dégradées, et plus précisément leur surface spécifique, est également un facteur important : il détermine la surface de contact disponible entre les enzymes et les substrats (Vavilin et al., 1996 ; Palmowski et Müller, 2000 ; Garcia-Heras, 2003). Ainsi, la cinétique de l'ensemble du processus voire même sa stœchiométrie, peut être affectée par ce facteur. Palmowski et Müller (2000) ont étudié l'influence de la réduction de la taille particulaire des déchets organiques sur leur digestion anaérobie et, selon leurs travaux, celle-ci a 2 conséquences :

- Dans le cas d'un substrat riche en fibre et caractérisé par une faible biodégradabilité, elle augmente stœchiométriquement le rendement de biogaz. C'est le cas des déchets verts (foin et feuilles dans cette étude) dont la production de gaz a pu être augmentée de plus de 20% après broyage. Cependant, sur un mélange de pommes, carottes, pommes de terre et viande, aucun effet n'a été observé. Cela est attribué à la forte biodégradabilité de ces substrats, conséquence de leur composition et de leur structure (notamment faible contenu en cellulose et lignine) ;
- La réduction de la granulométrie diminue le temps nécessaire à leur dégradation, et ce, quels que soient les substrats (cependant, plus particulièrement vrai pour les substrats faiblement biodégradables). Par exemple, la fermentation en batch du foin et des feuilles a été achevée (production de biogaz proche de 0) 2 fois plus rapidement avec broyage que sans.

Ces observations ont été confirmées par d'autres travaux, notamment ceux de Tong *et al.* (1990) (in Sanders *et al.*, 2003) et Veeken et Hamelers (2000).

Au facteur « taille des particules », s'ajoute un facteur structurel : le degré de complexité polymérique de la MO (Garcia-Heras, 2003). De manière plus générale, il s'agit de la biodisponibilité, voire la bioaccessibilité, de la MO vis-à-vis des microorganismes et des enzymes

qu'ils sécrètent (Sanders *et al.*, 2003). Ainsi, la matière peut être momentanément indisponible de part une taille élevée des particules mais également inaccessible à long terme à cause de facteurs structurels tels que la présence d'un complexe ligno-cellulosique où la lignine empêche la dégradation de la cellulose et des hémicelluloses.

De manière générale, la DCO permet une estimation directe de la teneur en MO du substrat. Lorsqu'elle est réalisée sur l'entrée et la sortie du digesteur, elle permet aussi de calculer le taux d'abattement du procédé de traitement. La mesure du carbone organique total (COT) peut également être une alternative (Bernet et Buffière, 2015).

La nature et la quantité de microorganismes présents initialement dans le substrat ont une influence considérable vis-à-vis de la balance acidogénèse/méthanogénèse. L'inoculation des digesteurs a, par conséquent, un impact majeur sur le démarrage de la production de biogaz.

La composition des substrats conditionne également la présence de composés inhibiteurs spécifiques ainsi que le contenu en nutriments nécessaires au développement des bactéries anaérobies. L'azote, le phosphore, le potassium, le calcium, le magnésium, le chlore et le soufre sont les principaux nutriments auxquels s'ajoutent certains EMs (fer, cuivre, zinc, nickel, molybdène, sélénium, cobalt, etc.). Tous sont nécessaires mais peuvent être toxiques à des concentrations excessives (Chynoweth et Pullammanappallil, 1996 ; El Fadel *et al.*, 1996 ; Mata-Alvarez, 2003).

- **Les nutriments**

Outre la MO qui sert de source de carbone et d'énergie aux bactéries, celles-ci ont des besoins nutritionnels en macro et microéléments.

L'azote et le phosphore sont les principaux macronutriments nécessaires aux populations microbiennes anaérobies (Chynoweth et Pullammanappallil, 1996). Selon ces auteurs, la formule empirique moyenne d'une bactérie anaérobie est $C_5H_7O_2NP_{0,06}$ et les besoins respectifs en azote et phosphore peuvent être estimés à partir de cette formule brute. Le contenu nécessaire en N et P du substrat à dégrader est souvent exprimé à travers les rapports C/N/P ou DCO/N/P. Les ratios C/N sont toutefois les plus employés. Cependant, une des difficultés est de déterminer les ratios relatifs à la MO biodégradable et non les ratios C_T/N_T .

Les proportions minimales en N et P peuvent ainsi être estimées à partir de la formule empirique donnée précédemment : l'azote représente environ 12% de la biomasse totale, le phosphore

1,5%, et on considère habituellement que 10% de la charge traitée sert à la croissance bactérienne (rendement de croissance de $0,1 \text{ g}_{\text{biomasse}} \cdot \text{gDCO}_{\text{traitée}}^{-1}$). Pour une charge organique de $5000 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ et un rendement épuratoire de 80%, les quantités minimales en azote et phosphore se calculent alors de la manière suivante :

$$\text{Charge éliminée : } 5000 \times 0,8 = 4000 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{Biomasse formée : } 4000 \times 0,1 = 400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{Azote requis : } 400 \times 0,12 = 48 \text{ mgN} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{Phosphore requis : } 400 \times 0,015 = 6 \text{ mgP} \cdot \text{L}^{-1}$$

En normalisant la quantité d'azote à 7 (Hall *et al.*, 1992), le rapport DCO/N/P est de 583/7/0,88. De plus, le rendement épuratoire dépend de la configuration du procédé et les rendements de croissance peuvent varier.

Les proportions idéales sont donc difficiles à quantifier. Hall *et al.* (1992) rapportent que des rapports DCO/N de 400/7 et 1000/7 sont suffisants pour le traitement de faibles et fortes charges, et que le rapport N/P doit être supérieur à 7. Moletta (2005) et Braun (2007) évoquent quant à eux un rapport DCO/N/P minimal de 800/5/1. Enfin, Mata-Alvarez (2003) et Wens *et al.* (2001) préconisent des optimums à DCO/N/P = 600/7/1 et DCO/N/P = 400/5/1 respectivement.

En dehors de ces macronutriments, les bactéries anaérobies ont besoin d'un grand nombre de microéléments tels que des vitamines et des acides aminés. Seuls certains microorganismes méthanogènes comme *Methanobacterium thermoautotrophicum*, sont capables de synthétiser l'ensemble de leurs composants cellulaires uniquement à partir d'un milieu inorganique (Murray et Zinder, 1985). Pour les autres espèces, le milieu de croissance doit contenir entre autres, des sels minéraux et des vitamines (Zeikus, 1977).

En règle générale les quantités de carbone à éliminer sont trop importantes pour qu'il y ait un équilibre C/N/P. Par exemple, les effluents d'abattoir ou la biomasse végétale présentent des surplus en azote, alors que les effluents de papeterie sont moins riches en N. De plus, les besoins en micronutriments sont difficiles à établir car ces éléments peuvent être présents sans pour autant être biodisponibles (Speece, 1996). La co-digestion ou l'ajout contrôlé d'une solution nutritive, notamment lors du démarrage, permettent de contrebalancer les carences d'un substrat.

Madigan *et al.* (2014) donnent les fonctions cellulaires et les formes chimiques des principaux composants nécessaires à la croissance des microorganismes généralement ajoutés dans les milieux synthétiques.

**Tableau 8 : Principaux composants nécessaires à la croissance des microorganismes
(Madigan *et al.*, 2014)**

Composé	Fonction au niveau de la cellule	Forme chimique apportée par le milieu synthétique
Azote	Elément le plus abondant après la carbone ; Très présent au niveau des acides nucléiques et des acides aminés	NH ₄ Cl, (NH ₄) ₂ SO ₄ , N ₂ , KNO ₃
Calcium	Aide à stabiliser la paroi cellulaire des bactéries ; Important dans la stabilisation des endospores	CaCl ₂
Facteurs de croissance	Nécessaires en faibles quantités	Vitamines, aminoacides, purine, pyrimidines
Fer	Présent dans les cytochromes	FeCl ₃ , FeSO ₄ , différents fer chélatés (avec l'EDTA p.e.)
Magnésium	Stabilise les ribosomes, la membrane cellulaire et les acides nucléiques	MgCl ₂ , MgSO ₄
Micronutriments	Nécessaires pour des enzymes spécifiques	Cr, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Se, V, Zn
Phosphore	Constituant des acides nucléiques et des phospholipides	KH ₂ PO ₄ , Na ₂ HPO ₄
Potassium	Utilisé par diverses enzymes	KCl, KH ₂ PO ₄
Sodium	Nécessaire à plusieurs enzymes	NaCl
Sulfure	Constituant d'acides aminés (cystéine et de la méthionine), de vitamines (thiamine, biotine) et du coenzyme A	Na ₂ SO ₄ , KH ₂ SO ₄ , Na ₂ S ₂ O ₃ , Na ₂ S, cystéine, etc.

Cependant, le suivi des paramètres clés de la méthanisation ne signifie pas pour autant que toute la MO biodégradable soit convertie en biogaz. La notion de performance des réacteurs de méthanisation doit être prise en compte (performance maximale = rendement de conversion de la MO biodégradable proche de 100%) et les principaux inhibiteurs de la digestion anaérobie doivent faire l'objet d'un suivi.

2.1.3.2 Les principaux inhibiteurs

De nombreux composés organiques ou inorganiques peuvent affecter de manière réversible ou non certaines étapes (particulièrement la méthanogénèse) voire l'ensemble du processus anaérobie (Chen *et al.*, 2008). Cependant, contrairement à une idée reçue, les microorganismes anaérobies, et particulièrement les méthanogènes, ne sont pas plus sensibles aux composés toxiques que la flore aérobie, à l'exception des hydrocarbures aliphatiques chlorés (Kleerebezem et Macarie, 2003). La capacité d'adaptation des microorganismes est un facteur essentiel. Il est également possible d'abaisser les seuils de toxicité de certains composés d'un facteur 10 par une adaptation appropriée (Speece, 1996). Ainsi, un grand nombre de composés organiques

présupposés toxiques, comme le chloroforme, peuvent être dégradés par digestion anaérobie après adaptation de la flore qui est le point clé (Lettinga, 1995).

L'inhibition peut provenir soit du ou des substrats (concentrations trop élevées), soit de certains produits intermédiaires de la dégradation (H^+ , H_2 , NH_4^+ , H_2S , AGV, etc.) (Garcia-Heras, 2003). Selon Mata-Alvarez (2003), les inhibiteurs les plus fréquents sont les AGV, le pH (H^+), NH_4^+ et H_2S . De manière plus complète, il est possible d'ajouter NO_3^- , NO_2^- , les métaux lourds, certains xénobiotiques tels que des solvants, des médicaments, des pesticides, des surfactants ou des phénols (Barlaz, 1996) ainsi que l'oxygène pour les anaérobies strictes.

Batstone *et al.* (2002) distinguent 2 types d'inhibitions :

- Les inhibitions biocides avec une toxicité « réactive » irréversible. Elles concernent l'oxygène, les acides gras à longues chaînes (AGLC), les détergents, les aldéhydes, les NO_2^- ou les antibiotiques ;
- Les inhibitions « biostatiques » avec une toxicité normalement réversible. Elles sont générées par les acides et bases faibles, les substrats, le pH ou H_2 .

Le Tableau 9 regroupe les concentrations inhibitrices relevées dans la littérature pour certains de ces composés et précise les étapes ou les communautés bactériennes affectées. Les inhibiteurs les plus fréquents sont des composés provenant de la méthanogénèse elle-même avec une toxicité normalement réversible. Les AGV, H^+ et H_2 sont des métabolites intermédiaires de la dégradation et leur effet inhibiteur est principalement dû à un déséquilibre du processus (balance acidogénèse/méthanogénèse). Enfin, les productions de NH_4^+ et H_2S sont liées à la présence d'azote et de soufre dans la MO et dans la biomasse bactérienne.

Tableau 9 : Composés inhibiteurs de la digestion anaérobie

	Inhibiteur	Concentrations inhibitrices	Etapes ou bactéries impactées	Remarques	Références	
Toxicité réversible (« biostatique »)	pH (H ⁺)	pH < 6 et pH > 8	Bactéries méthanogènes	- Important car conditionne la forme des acides et des bases.	El Fadel <i>et al.</i> , 1996	
		pH < 5	Toutes les étapes et bactéries	-	Barlaz, 1996	
	H ₂	p(H ₂) > 10 ⁻⁴ atm	Bactéries acétogènes	- Donnée concernant la conversion du propionate en acétate.	Gourdon, 2002	
	NH ₄ ⁺	CE = 3000	Toutes les étapes et bactéries mais surtout la méthanogénèse acétoclaste	- Toxique sous forme libre (NH ₃) ; - Pouvoir tampon important.	Chynoweth et Pullammanappallil, 1996 Hansen <i>et al.</i> , 1998	
	H ₂ S	CI ₅₀ = 50	Bactéries méthanogènes	-	-	Wens <i>et al.</i> , 2001
		CI ₁₀₀ = 200				
		0,002 < CI < 0,003 (mol.L ⁻¹)	Bactéries acétogènes et méthanogènes	- Equilibre liquide/gaz.	Batstone <i>et al.</i> , 2002	
	AGV	CI ₁₀₀ = 3000	L'ensemble du processus	-	- Inhibiteur organique le plus rencontré en cas de surcharge organique ; - Concerne l'acide propionique.	Mata-Alvarez, 2003
		CE > 10 000				
		2000 < CE < 6000	Hydrolyse à méthanogénèse	- A pH neutre, sur cellulose.	Siegert et Banks, 2005	
Toxicité irréversible (« biocide »)	AGLC	Peuvent être toxiques à faible concentration mais nr	Toutes les bactéries	- Affecte principalement sous sa forme libre ; - Affecte notamment par adhésion sur les parois cellulaires.	Batstone <i>et al.</i> , 2002	
	NO _x	nr	Bactéries méthanogènes	- Inhibition « biocide » et par compétition sur le substrat.	Batstone <i>et al.</i> , 2002	
	Métaux lourds	CI = 1 mg.L ⁻¹	nr	-	Mata-Alvarez, 2003	
	Xénobiotiques	<u>Surfactants</u> : 7 < CE ₅₀ < 400 <u>Pesticides</u> : CE ₅₀ > 200 <u>Phénols</u> : 9 < CE ₅₀ < 73	Toutes les étapes	- Grande variabilité selon la nature chimique.	Mata-Alvarez, 2003	

Toutes les concentrations sont exprimées en mg.L⁻¹ sauf indication contraire.

CE₍₅₀₎ : Concentration avec effet significatif sur 50% de la population testée ; CI_(50 ou 100) : Concentration inhibitrice de 50 ou 100% de la population testée ; nr : non renseigné

2.1.3.3 Les procédés et conditions opératoires

A l'échelle opératoire, différentes stratégies sont utilisées par rapport à la température et aux modes de fonctionnement et de mise en contact entre les microorganismes et la MO. La méthanisation peut avoir lieu à température ambiante, en mode mésophile (30 - 40°C) ou en mode thermophile (50 - 65°C). De plus, le digesteur peut fonctionner selon différents modes : en continu, en discontinu (batch) ou en discontinu séquentiel (ou semi-continu) (SBR).

La mise en contact du substrat avec les microorganismes méthanogènes peut être faite de différentes manières :

- Réacteur à cellules libres : les microorganismes sont en suspension dans le milieu réactionnel ;
- Réacteurs à cellules immobilisées : les microorganismes sont immobilisés sur un support fixe (création d'un biofilm) :
 - o Support fixe (garnissage) ;
 - o Support en suspension (matériau granulaire ou ensemble d'éléments mobiles spécifiques) ;
 - o Granules formées par les microorganismes eux-mêmes : réacteur à lit de boues granulaires.

2.1.3.4 Les paramètres suivis

De nombreux paramètres peuvent ainsi être analysés à chacune des étapes du procédé de digestion anaérobie à partir des différentes matrices : le substrat, le milieu de fermentation, le digestat final et le biogaz. La combinaison de ces paramètres, présentés Figure 21, permet une bonne connaissance et maîtrise du procédé. Il n'existe pas de consensus quant à la fréquence ou à la nature des analyses à réaliser pour le suivi d'une unité de méthanisation : elles doivent être adaptées aux conditions de fonctionnement du digesteur (Cresson et Denat, 2015).

Substrat	<ul style="list-style-type: none"> • Solides totaux et volatils (MM, MV) • DCO, demande biologique en oxygène (DOB₅) et COT • Granulométrie • Analyses élémentaires et ratios (C, H, N, P, K, S) • Protéines, carbohydrates, lipides • Azote (organique et ammoniacal) • Métaux • pH et alcalinité • Microorganismes pathogènes • Biocides et composés toxiques • Potentiel méthanogène
Milieu réactionnel	<ul style="list-style-type: none"> • Solides totaux et volatils (MM, MV) • Ratio C/N/P • Azote (organique et ammoniacal) • Ions métalliques (Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺, etc.) • pH et alcalinité et pouvoir tampon • Potentiel redox • AGV et acides gras à longues chaînes (AGLC) • Macro et micronutriments • Production de biogaz (volume et composition) • Hydrogène dissous • Dynamique, diversité et activité des populations microbiennes
Digestat	<ul style="list-style-type: none"> • Solides totaux et volatils (MM, MV) • DCO, DOB₅ et COT • pH • Analyses élémentaires (N, P, K, Na, Ca, Mg, S, etc.) • Potentiel méthanogène résiduel, Indice de stabilité biologique (ISB) • AGV • Contaminants inertes (verre, plastique, etc.) • Composés toxiques pour l'environnement (métaux, micropolluants organiques, etc.) • Microorganismes pathogènes
Biogaz	<ul style="list-style-type: none"> • Volume de biogaz et de méthane • Composition (CH₄, CO₂, O₂, H₂S, NH₃, H₂, H₂O) • Autres composés: siloxanes, ammonium, COV, mercaptans, etc. • Pouvoir calorifique

Figure 21 : Paramètres pouvant être analysés sur les différentes matrices à chacune des étapes de la méthanisation (Cresson et Denat, 2015)

2.1.4 Digestion anaérobie des L_{DMA} et de leurs macromolécules organiques

Les L_{DMA} sont particulièrement bien adaptés à la digestion anaérobie. En effet, ces effluents constituent un important gisement (production de centaines de milliers de m³ chaque année dans le monde) présentant de très fortes charges organiques ($1 < \text{DCO} < 70 \text{ gO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$) constituées d'une importante part de composés biodégradables ($\text{DBO}_5/\text{DCO} > 0,3$ pour les L_{DMA} jeunes) (Renou *et al.*, 2008). De ce fait, la méthanisation est largement employée pour le traitement des L_{DMA} seuls ou en mélange avec d'autres substrats, tels que les eaux usées ou les déchets alimentaires (Fueyo *et al.*, 2002 ; Xiaofeng *et al.*, 2014 ; El-Gohary et Kamel, 2016), et différentes technologies sont mises en œuvre (digestion anaérobie mésophile ou thermophile ; réacteurs batch, semi-continu ou continu ; réacteur à cellules libres ou immobilisées, etc.) (Kennedy et Lentz, 2000 ; Hombach *et al.*, 2003 ; Amaral *et al.*, 2008 ; Lozeczniak *et al.*, 2010 ; Montusiewicz et Lebiocka, 2011 ; Contrera *et al.*, 2014) (Tableau 10).

Tableau 10 : Liste non exhaustive des études menées sur la digestion anaérobie des LDMA seuls ou en mélange

Substrat	Inoculum	Procédé			Principaux paramètres suivis	Rendements obtenus	Références
		Température	Réacteur (Volume ; Temps de rétention hydraulique ; Taux de charge organique)	I/S			
LDMA	Boues digérées	37°C	Réacteur continu (50L ; 7 jour ; 6,27 gDCO.L ⁻¹ .jr ⁻¹)	nd	- Production de biogaz ; - Abattement de la DCO.	- 90% d'abattement de la DCO.	Zayen <i>et al.</i> , 2010
	Boues digérées	30°C	Réacteur continu (nd ; 6,9 jours ; 1,74 kgDBO.m ⁻³)	2,2 (MV/DCO)	- Biodégradabilité.	- 90% de biodégradation.	Amaral <i>et al.</i> , 2008
	Boues digérées	35°C	Réacteur continu (nd ; 1,5 jours ; 6,73 kgDCO.m ⁻³ .jr ⁻¹)	1/1 (DCO)	- Abattement de la DCO.	- 42,2% d'abattement de la DCO.	Lin <i>et al.</i> , 2000
	nd	37°C	Réacteur continu (nd ; 1,7 à 2,35 jours ; nd)	nd	- Abattement de la DCO.	- 92 à 94% d'abattement de la DCO.	Timur <i>et al.</i> , 2000
	Boues digérées	37°C	Réacteur continu (nd ; nd ; 6,6 jours)	nd	- Abattement de la DCO.	- 89 à 91% d'abattement de la DCO.	Wang <i>et al.</i> , 2000
	Biomasse d'une lagune des LDMA	35°C	Réacteur continu (nd ; nd ; < 13 kgDCO.m ⁻³ .jr ⁻¹)	nd	- Production de méthane ; - Abattement de la DCO.	- 0,31 LCH ₄ .gDOC _{éliminée} ⁻¹ ; - Plus de 92% d'abattement de la DCO.	Chang, 1989
	Boues digérées	Température ambiante (23,8 ± 2,1°C)	Réacteur SBR (nd ; 7 jours ; nd)	0,15 (volume)	- Abattement de la DCO.	- 70% d'abattement de la DCO.	Contrera <i>et al.</i> , 2014
	Boues digérées	35°C	Réacteur SBR (nd ; 19 jours ; nd)	20/1 (volume)	- Production de méthane ; - Abattement de la DCO ; - Abattement des MV.	- 0,56 LCH ₄ .gDOC _{éliminée} ⁻¹ ; - 0,76 LCH ₄ .gMV _{éliminée} ⁻¹ .	Montusiewicz et Lebiocka, 2011
	Digestat d'un réacteur anaérobie	35°C	Réacteur SBR (3,4L ; 2 jours ; nd)	1,4/2 (volume)	- Production de méthane ; - Abattement de la DCO.	- 0,35 LCH ₄ .gDOC _{éliminée} ⁻¹ .	Lozecznik <i>et al.</i> , 2010
	Boues digérées	Mésophile	Réacteur SBR (nd ; nd ; nd)	> 8 (volume)	- Production de méthane ; - Abattement des MV.	- 0,6-0,7 LCH ₄ .gMV _{éliminée} ⁻¹ ; - +30 à +52% de production par rapport au témoin endogène.	Hombach <i>et al.</i> , 2003

nd : Non donné

Tableau 10 : Liste non exhaustive des études menées sur la digestion anaérobie des L_{DMA} seuls ou en mélange (suite)

Substrat	Inoculum	Procédé			Principaux paramètres suivis	Rendements obtenus	Références
		Température	Réacteur (Volume ; Temps de rétention hydraulique ; Taux de charge organique)	I/S			
L _{DMA}	Boues digérées	35°C	Réacteur SBR (4L ; 20 jours ; 315 gDCO.m ⁻³ .jr ⁻¹)	3/1 (DCO)	- Production de méthane ; - Abattement de la DCO.	- 0,336 LCH ₄ .gDOC ⁻¹ ; - 86% d'abattement de la DCO soluble.	Lin <i>et al.</i> , 1999
	Boues digérées	35°C	Réacteur SBR (2L ; 1,5 à 10 jours ; nd)	nd	- Production de méthane ; - Abattement de la DCO.	- 0,29 LCH ₄ .gDOC ^{éliminée-1} ; - Environ 83% de la DCO sont convertis en CH ₄ .	Timur <i>et al.</i> , 1999
	Boues digérées adaptées aux L _{DMA}	35°C	Réacteur SBR (2L ; nd ; 1,14 kgDCO.m ⁻³ .jr ⁻¹)	nd	- Abattement de la DCO ; - Abattement des AGV.	- 95% d'abattement de la DCO ; - 99,8% d'abattement des AGV.	Lin, 1991
L _{DMA} prétraité (filtration, ajustement du pH, dilution avec de l'eau du robinet)	Boues digérées	32°C	Réacteur continu (150L ; 15 jours ; nd)	nd	- Production de méthane ; - Abattement de la DCO.	- 0,02-0,07 LCH ₄ .gDOC ^{éliminée-1} .	Kheradmand <i>et al.</i> , 2010
L _{DMA} + eau usée synthétique (2 vol./8 vol.)	Boues digérées	35°C	Réacteur continu (29L ; 2 jours ; 2,5 kgDCO.m ⁻³)	nd	- Abattement de la DCO.	- 90% d'abattement de la DCO.	Bohdziewicz <i>et al.</i> , 2008
L _{DMA} + eau du robinet (33 vol./67 vol.)	Boues anaérobies granulaires	35°C	Réacteur continu (nd ; 18 heures ; 1,5-4,1 gDCO.L ⁻¹ .jour ⁻¹)	nd	- Production de méthane ; - Abattement de la DCO ; - Abattement des AGV.	- 0,29-0,34 LCH ₄ .gDOC ^{éliminée-1} ; - 92% d'abattement de la DCO.	Kennedy and Lentz, 2000
			Réacteur SBR (nd ; 24 heures ; 1,2-4,3 gDCO.L ⁻¹ .jr ⁻¹)	nd	- Production de méthane ; - Abattement de la DCO ; - Abattement des AGV.	- 0,29-0,34 LCH ₄ .gDOC ^{éliminée-1} ; - 91% d'abattement de la DCO.	
L _{DMA} + eau du robinet (55 vol./45 vol.) + déchets alimentaires	Boues anaérobies granulaires	35°C	Réacteur batch (1,5L ; 35 jours ; 40 gMS.L ⁻¹)	nd	- Production de méthane ; - Indice SUVA.	- 0,466 LCH ₄ .gMS ⁻¹ .	Xiaofeng <i>et al.</i> , 2014
L _{DMA} + eau usée	Boues anaérobies granulaires	37°C	Réacteur batch (500 mL)	nd	- Production de méthane ; - Abattement de la DCO.	- 0,11 LCH ₄ .gDOC ^{éliminée-1} ; - 72% d'abattement de la DCO.	Fueyo <i>et al.</i> , 2002

Les études présentées Tableau 10 sont principalement orientées sur la réduction de la charge organique et l'amélioration du rendement de méthane. Dans la grande majorité des études, l'abattement de la pollution organique est évalué à partir de la mesure de la DCO. La valeur de ce paramètre en fin de digestion anaérobie correspond essentiellement à la MO des L_{DMA} qui est réfractaire à la biodégradation (Difallah, 2006). La production de méthane, quant à elle, est exprimée soit en volume de CH_4 produit par masse de DCO éliminée ($LCH_4.gDOC_{éliminée}^{-1}$) soit en volume de CH_4 produit par masse de matière volatile apportée (MV) ($LCH_4.gMS^{-1}$).

De nombreux auteurs tels que Kennedy et Lentz (2000), Hombach *et al.* (2003) et Montusiewicz et Lebiocka (2011) ont ainsi démontré qu'un traitement de la charge organique des L_{DMA} par digestion anaérobie était possible et que d'importants volumes de biogaz riche en méthane peuvent être obtenus (Tableau 10). De plus, utilisés en co-digestion, les L_{DMA} brutes peuvent apporter un effet tampon intéressant vis-à-vis de la régulation du pH (Xiaofeng *et al.*, 2014). Fueyo *et al.* (2002) ont également montré de faibles variations de pH au cours de leurs expériences avec une influence négligeable de ce paramètre entre 6 et 8,5 unité pH. Toutefois, Bohdziewicz *et al.* (2008) et Fueyo *et al.* (2002) ont mis en évidence un effet inhibiteur du L_{DMA} sur la digestion anaérobie. En effet, plus le pourcentage volumique de cet effluent est important et moins l'élimination de la DCO est performante. Aussi, l'étude de Berrueta *et al.* (1996) a mis en évidence une biodégradabilité de seulement 58% du contenu organique d'un L_{DMA} stabilisé contenant une grande quantité de composés réfractaires. Ainsi, seule une fraction appropriée de L_{DMA} semble permettre la stimulation de l'activité méthanogénique et l'amélioration de la production de biogaz (Xiaofeng *et al.*, 2014) et tous les L_{DMA} n'ont pas la même aptitude à la digestion anaérobie. Au préalable, il convient donc de déterminer le potentiel méthanogène de l'effluent, par exemple par la méthode du test du potentiel biométhanogène (BMP), afin de s'assurer de la bonne biodégradabilité de sa charge organique, caractère prépondérant assurant une compatibilité avec le procédé anaérobie. Cependant, peu d'études évaluent la biodégradabilité anaérobie de L_{DMA} bruts en réacteur batch (Fueyo *et al.*, 2002 ; Xiaofeng *et al.*, 2014), et l'influence des caractéristiques de la matière organique dissoute (MOD) sur les performances de la digestion anaérobie n'a, dans l'état actuelle des connaissances, jamais été rapportée dans la littérature.

Trois catégories de L_{DMA} sont définies en fonction de leur charge organique, dépendante des facteurs in-situ et de l'évolution de la dégradation des L_{DMA} dans l'ISDND : les jeunes, les intermédiaires et les stabilisés (Tableau 5, paragraphe 1.2.3). Au cours de la dégradation des L_{DMA} , un parallèle peut être fait entre la prédominance des fractions organiques de MOD et la production de méthane : les fractions de type transphiliques et de type hydrophobe prédominent au sein des L_{DMA} en phase d'acétogénèse (III) et de méthanogénèse (IV), c'est-à-dire au moment

où le méthane est produit. Ces 2 familles de molécules se situent ainsi à des stades du processus de transformation tels qu'il semble encore possible de les biodégrader et leur rôle dans la production de méthane semble prépondérant sans toutefois qu'il n'ait été déterminé. Enfin, elles sont majoritairement présentes dans les L_{DMA} intermédiaires (Feuillade *et al.*, 2009) (Figure 22). Il semble donc intéressant d'évaluer le potentiel bio-méthanogène de ces molécules afin d'identifier leur impact sur le processus de production du biogaz et l'intérêt de la méthanisation de L_{DMA} en fonction de leur composition.

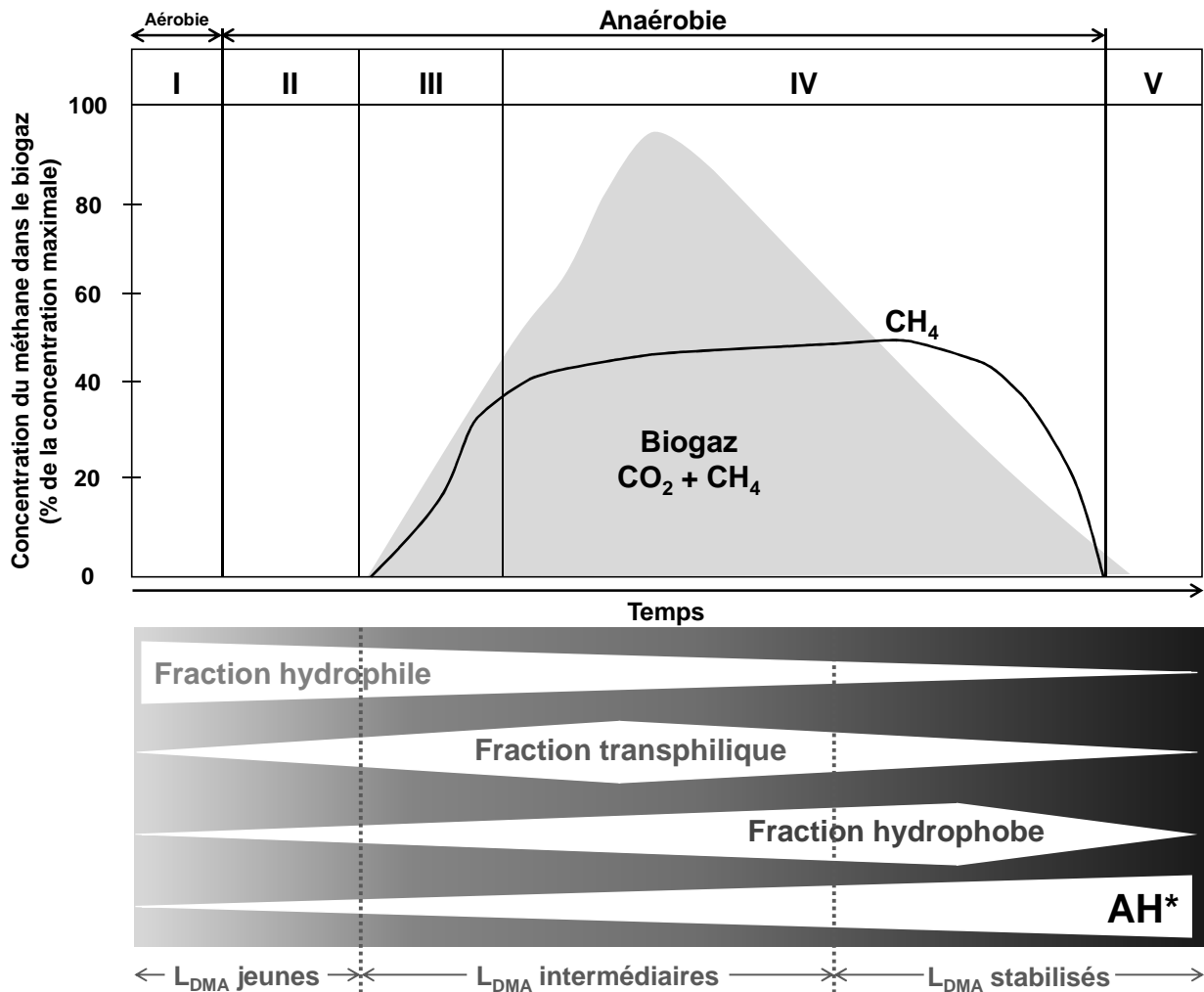


Figure 22 : Prédominance des fractions organiques extraites selon leur caractère hydrophobe au cours de la digestion anaérobie (Feuillade *et al.*, 2009)

2.2 Valorisation agronomique : l'amendement des sols agricoles

2.2.1 Définition d'un sol

Le sol joue un rôle déterminant dans l'environnement : production des aliments ; régulation du cycle et de la qualité de l'eau ; accumulation du carbone et limitation de l'effet de serre ; recyclage des matières organiques ; entretien de la biodiversité ; etc. (INRA, 2009). Il provient de la décomposition et de l'altération des roches par l'action combinée de facteurs climatiques (température, précipitations, etc.) et de l'activité biologique (végétaux, animaux, microorganismes). Il est de ce fait, composé d'une fraction minérale et d'une fraction organique. Cette pellicule d'altération recouvrant une roche (de quelques centimètres à quelques mètres), s'épaissit et se modifie au cours du temps. Ainsi, des couches superposées plus ou moins distinctes et différentes selon la texture²², la structure²³ et la composition chimique, se forment. Ces différentes strates correspondent aux horizons et leur superposition constitue le profil du sol. Les principaux paramètres utilisés pour la caractérisation des sols ainsi que leur pertinence sont reportés Tableau 11.

²² Répartition granulométrique des constituants du sol : proportion entre les argiles, les limons, et les sables. Ne sont considérées que les particules minérales (exclusion de la matière organique et des carbonates) inférieures à 2 mm. La texture apporte des informations utiles à la gestion de l'eau et de la fertilisation.

²³ Mode d'assemblage des particules composant le sol. La structure peut évoluer au cours des processus d'altération et elle conditionne la porosité qui est un facteur important de la perméabilité.

Tableau 11 : Principaux paramètres de caractérisation des sols et pertinence (Baize, 2000)

Paramètres		Définition	Intérêt du paramètre
Humidité résiduelle	HR	Perte de poids après séchage à 105°C exprimée par rapport à la terre fine séchée à l'air.	<ul style="list-style-type: none"> - Permet d'exprimer les résultats granulométriques par rapport à la terre fine séchée à l'air ; - Permet d'exprimer toutes les concentrations par rapport à la matière sèche (% MS, g.kg MS⁻¹).
Carbone organique	C _{org}	Carbone engagé dans les molécules des MO, toutes dimensions confondues. Dans le cas où l'échantillon de sol ne contient aucun carbonate, le C _{org} correspond au carbone total (C _T). Dans le cas contraire : C _T = C _{org} + C _{min} . La teneur en C _{org} en surface n'est pas stable dans le temps	<ul style="list-style-type: none"> - Quantifie la teneur en MO ; - Rôle majeur : <ul style="list-style-type: none"> • Dans l'adsorption et la rétention (eau, cations échangeables, P, N, EMS, etc.), • Sur la stabilité structurale des horizons de surface, • Biologique, • Dans le cycle planétaire du carbone.
Azote total	N _T	Ensemble des formes minérales et organiques azotées présentes dans l'échantillon de sol.	<ul style="list-style-type: none"> - Permet principalement de calculer le rapport C/N ; - Information sur l'activité biologique.
-	C/N	Rapport entre le carbone organique et l'azote total.	<ul style="list-style-type: none"> - Permet de caractériser globalement les MO présentes dans le sol ; - Indicateur de l'activité biologique du sol ; - Indicateur du potentiel de minéralisation ; - Indicateur du plus ou moins bon fonctionnement du sol : <ul style="list-style-type: none"> • Plus le rapport C/N est élevé (> 12), plus l'activité biologique est réduite et la minéralisation rencontre des difficultés • Un rapport C/N < 10 est signe d'un sol travaillant beaucoup
Granulométrie (argiles, limons, sables)	-	Répartition pondérale des particules minérales < 2 mm selon des classes de grosseurs. Par exemple : Argile, Limons fins, Limons grossiers, Sables fins et Sables grossiers.	<ul style="list-style-type: none"> - La composition granulométrique est le paramètre le plus fortement corrélé avec les autres données analytiques. Elle conditionne directement et très étroitement le comportement et le fonctionnement d'un horizon. - Permet de déterminer la texture du sol.
Potentiel hydrogène	pH _{eau}	Ions H ₃ O ⁺ en solution. La mesure est effectuée sur une solution sol/EUP.	- Rend compte de l'acidité actuelle due aux ions H ₃ O ⁺ dissociés dans le liquide surnageant.
	pH _{KCl}	La mesure est effectuée sur une solution sol/KCl. Les ions K ⁺ prennent la place des ions H ₃ O ⁺ au niveau du complexe adsorbant.	- Rend compte de l'acidité potentielle : tous les ions H ₃ O ⁺ sont dosés.

Tableau 11 : Principaux paramètres de caractérisation des sols et pertinence (Baize, 2000) (suite)

Paramètres		Définition	Intérêt du paramètre	
Complexe adsorbant	Capacité d'échange cationique effective	CEC _{eff}	Somme des cations fixés sur le complexe adsorbant (ou complexe argilo-humique) de l'échantillon de sol dans les conditions naturelles. La CEC _{eff} est due aux minéraux phylliteux ²⁴ et à la MO qui présentent des propriétés colloïdales et des charges négatives capables de retenir les cations provenant de la solution du sol.	<ul style="list-style-type: none"> - Donne une indication sur la fertilité potentielle des sols ; - Donne une indication sur le pouvoir tampon du sol ; - Donne une idée globale de la nature des minéraux argileux.
	Taux de saturation	S/CEC _{eff}	Rapport entre la somme des 4 cations alcalins et alcalino-terreux ($S = \sum Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+$) et la CEC _{eff} .	<ul style="list-style-type: none"> - Indicateur pédologique et agronomique de la richesse « chimique » du milieu, laquelle détermine l'activité biologique, la qualité de la structure, les réserves en éléments fertilisants, etc.
Taux d'acidité d'échange		TAE	Rapport entre la somme des ions Al ³⁺ et H ⁺ (acidité d'échange) et la CEC _{eff} .	<ul style="list-style-type: none"> - Permet de calculer un taux de « désaturation » ; - Vision de l'état réel du complexe d'échange.
Fer « libre »		Fe _{libre}	Le Fe, très présent dans l'écorce terrestre, est facilement mobilisable suite à des cycles d'oxydo-réduction. Dès la phase d'observation sur le terrain, il est possible d'obtenir des indications sur l'abondance et l'état de cet élément en raison de ses composés fortement teintés qui colorent les sols. Le Fe _{libre} correspond au Fe qui n'est pas intégré au réseau cristallin d'un silicate ²⁵ : il est dit « mobilisable ».	<ul style="list-style-type: none"> - Permet de calculer le rapport Fe/argile qui donne une indication sur le lessivage ou non du solum.
Aluminium « libre »		Al _{libre}	L'Al _{libre} rassemble toutes les formes d'Al qui ne sont ni des oxydes bien cristallisés, ni l'aluminium des silicates. Les formes échangeables (Al ³⁺ et ions hydroxy-alumineux) sont souvent bien représentées et jouent alors un rôle majeur : <ul style="list-style-type: none"> - Responsables de l'acidité de la solution du sol ; - Fonction de cation de liaison entre minéraux argileux et MO. 	<ul style="list-style-type: none"> - Fourni une information utile quant à l'existence d'une forte altération au sein d'un horizon ; - Permet de quantifier une accumulation de complexes organo-alumineux ; - Peut être comparé à la teneur en argile de l'échantillon ; - Peut être comparé à la CEC lorsque pH_{eau} < 5,5.

²⁴ Minéraux argileux.

²⁵ Sel combinant la silice (SiO₂) à d'autres oxydes métalliques. Il constitue une importante famille de minéraux. Les silicates constituent 97% du poids de la croûte terrestre et plus de 90% du poids de la lithosphère.

La composition minérale et organique des horizons diffère non seulement avec leur profondeur mais aussi avec le climat, le type de sol rencontré²⁶ et son mode d'occupation (forêt, cultures, prairie, etc.). Les minéraux constituent environ 90 à 99 % de la masse du sol à l'exception des sols très organiques comme les tourbes, et leur nature dépend de la roche sur laquelle le sol s'est formé. Les sols contiennent en moyenne 2 à 8% de MO. L'abondance du carbone et de l'azote, apportés *via* la MO dont ils sont les 2 principaux constituants avec toutefois une prédominance du carbone, est liée à la présence et à l'activité des organismes vivants. 90% de l'azote est sous forme organique. La teneur moyenne de la couche de surface des sols cultivés est de l'ordre de 0,06 à 0,3% (Stevenson, 1982). Cet azote organique (N_{org}) est présent au niveau des tissus végétaux, des corps microbiens et des molécules organiques non humiques (peptides, protéines, etc.) et humiques (AF, AH et humines). La quantité de carbone organique (C_{org}) dans les sols peut varier très largement. Brady et Weil (2002) estiment que ses teneurs oscillent entre 0,06 à 57 gC.100g⁻¹ sur les 15 premiers centimètres selon le type de sol. La teneur en matière organique totale des sols (MOS) peut être exprimée à partir de la teneur en C_{org} , car il en est l'élément majoritaire (Équation 15 et Équation 16). Le coefficient de 1,724 de Van Bemmelen pour les sols cultivés est basé sur l'hypothèse d'une MOS contenant principalement des AH composés à 58% de carbone ($100/58 = 1,724$) (Walkley et Black, 1934).

Équation 15 : $MOS = C_{org} \times 1,724$ pour les sols cultivés

Équation 16 : $MOS = C_{org} \times 2$ pour les sols à végétation permanente

MOS : Teneur en MO (g.kg⁻¹ ou g.100g⁻¹)

C_{org} : Teneur en carbone organique (g.kg⁻¹ ou g.100g⁻¹)

2.2.2 Les substances humiques des sols

2.2.2.1 La matière organique des sols

La matière organique des sols (MOS), dont les généralités sont données paragraphe 1.1, est classée en différents catégories selon sa réactivité biochimique, ses propriétés structurales ou fonctionnelles ou encore suivant les poids moléculaires de ses composants. (Stevenson, 1994 ; Leenheer et Croué, 2003 ; von Lützow *et al.*, 2007). De manière générale, ces catégories sont basées sur des disponibilités différentes de la MOS pour la faune et la flore.

²⁶ Le Référentiel pédologique 2008 (Baize et Girard, 2009) répertorie les nombreux types de sols et d'horizons rencontrés dans le monde.

La MOS tient 2 rôles principaux vis-à-vis du carbone : celui de réservoir et celui de transporteur. En effet, la MOS participant en partie au réservoir global de carbone, elle constitue une source indispensable aux activités biologiques (Wattel-Koekkoek *et al.*, 2001 ; Lal, 2002). Le carbone peut être utilisé soit directement par des organismes vivants sous la forme de MO, soit sous forme de CO₂ par les bactéries suite à la minéralisation du carbone organique. Enfin, la MOS joue également un rôle de transport de carbone entre les différents réservoirs (sol, eaux, etc.), principalement *via* la respiration et le transport par voie aqueuse.

La MOS présente également d'autres rôles clés au niveau :

- De l'amélioration des propriétés physiques du sol telles que la capacité de rétention de l'eau, l'aération, la porosité et la capacité d'échange cationique (CEC) ;
- De la formation de complexes avec des cations, dont les métaux, facilitant leur mobilité et leur mise en solution dans l'environnement (Jandl et Sollins, 1997 ; Labanowski *et al.*, 2008 ; Aiken *et al.*, 2011).

De manière générale, un taux de MO élevé favorise la stabilisation des sols et limite leur érosion.

Suite à l'introduction de la MO dans le sol, elle subit différents processus de décomposition réalisés en partie par les organismes vivants, et correspondant à la perte de composés spécifiques de la MO (Baldock et Skjemstad, 2000) :

- L'assimilation : Incorporation des composés organiques les plus labiles dans les tissus animaux et végétaux ;
- L'altération : Conversion de composés organiques d'une forme à une autre, soit par voie chimique, soit par action enzymatique ;
- La minéralisation : Conversion de composés organiques en CO₂ par respiration ;
- La stabilisation : Acquisition d'un caractère réfractaire à l'activité microbienne par la matière organique, entraînant une stabilisation du sol.

La décomposition de la MOS varie selon les caractéristiques du sol telles que la température, le pH, l'aération du sol, la teneur en eau ou encore la teneur en nutriments. Tout au long de son processus de transformation, la MOS évolue par perte de composés carbonés, azotés et solubles dans l'eau (Baldock et Skjemstad, 2000 ; Baldock *et al.*, 2004), et des molécules de plus en plus grosses et complexes sont produites à partir des petites molécules organiques et inorganiques : les substances humiques (SH) (voir les processus d'humification paragraphe 1.2.2). Selon Prentice et Webb (2010), la MOS contient de manière très globale de 60 à 80% de SH.

2.2.2.2 Les sources de substances humiques naturelles

Les SH naturelles sont issues de processus de formation naturels faisant intervenir des transformations chimiques et microbiologiques. Elles peuvent être rencontrées dans les sols,

dans les formations géologiques spécifiques comme les tourbières²⁷ et les dépôts de lignite (Lawson et Stewart, 1989), ou dans les produits de transformation de la MO initiés par l'homme tels que les fumiers et le compostage (Senesi et Brunetti, 1996) ou les ISDND (Christensen *et al.*, 1998 ; Berthe *et al.*, 2008 ; Han et al., 2009). *In fine*, ces SH se retrouvent en phase solide (les sols) ou en phase liquide (eaux souterraines ou de surface, eau interstitielle du sol, L_{DMA}, etc.). Les principales sources de SH naturelles sont répertoriées Tableau 12.

Tableau 12 : Les sources de substances humiques naturelles

Origine	Processus de formation
Tourbe	Processus très long réalisé essentiellement en condition anoxique et acide. Les propriétés physiques et chimiques, l'état de l'eau, la végétation et la faune microbienne d'un sol déterminent la qualité et la quantité de SH de tourbes.
Léonardite	L'accumulation de MO recouverte par les sédiments subit, en conditions réductrices, un compactage et une lente transformation en lignite puis en charbon. Cependant, suite aux altérations météorologiques, la modification des propriétés réductrices du milieu induit l'oxydation et la transformation des dépôts de lignite non pas en charbon mais en léonardite. La teneur et la pureté des SH de léonardite varient en fonction de la localisation géographique des gisements et de leur composition.
Fumier	Mélange de déjections animales et de débris végétaux (pailles, rafles, fanes, etc.) issues des litières. C'est l'une des plus anciennes sources de SH faisant intervenir l'homme.
Compost	Décomposition biologique des déchets organiques faisant intervenir une microflore aérobie abondante naturellement présentes dans les déchets. Contrôle des paramètres O ₂ , pH, H ₂ O et température.
ISDND	Décomposition biologique anaérobie de la fraction fermentescible des DMA enfouis faisant intervenir une microflore abondante naturellement présentes dans les déchets. A plus ou moins long terme, ces SH*, issues de l'activité anthropique, se retrouvent dans les L _{DMA} .

Ces différents types de SH conservent une nature de macromolécules carbonées à dominante aromatique, plus ou moins substituées et liées à des fonctions aminées et des chaînes glucidiques et aliphatiques. Les rôles et l'importance de ces SH dans les sols sont prouvés depuis longtemps : elles ont une influence aussi bien sur le sol que sur les végétaux.

2.2.2.3 Influence sur le sol

Les SH forment avec les argiles un complexe colloïdal appelé complexe argilo-humique (CAH). Ce complexe est chargé électronégativement en raison de la présence de fonctions carboxyles

²⁷ Dans un milieu saturé en eau en permanence, la MO tend à s'accumuler sous forme de tourbe.

(RCOO⁻) et hydroxydes acides (RO⁻). Des liaisons entre les SH et les cations solubles du sol sont réalisées au niveau de ce CAH par échange cationique et protonique sur les fonctions -COOH et -OH. Ces complexes peuvent également interagir avec des ions, des oxydes, des hydroxydes métalliques et des minéraux pour former des complexes organométalliques. Les liaisons entre le CAH et les métaux permettent notamment leur passage en solution et leur transport, sous forme solubles, dans les eaux et les sols (Schnitzer et Khan, 1978). Ces propriétés expliquent l'importance des SH dans l'établissement du pH du sol et leur confèrent un pouvoir tampon qui permet d'en limiter les variations (Vaughan et Ord, 1985). Enfin, les propriétés chélatrices des CAH augmentent la CEC des sols, limitent le lessivage de certains éléments (Vaughan et Ord, 1985), permettent la détoxification en complexant les métaux lourds et améliorent la biodisponibilité des éléments minéraux pour les végétaux en limitant leur précipitation (Revel *et al.*, 1999 ; Stevenson, 1985).

De ce fait, les SH influent sur la fertilité du sol en améliorant sa structure (circulation facilitée de l'eau et de l'air, rétention d'eau augmentée, limitation des risques d'érosion et de compactage, etc.), en augmentant l'activité biologique (source de carbone pour les microorganismes hétérotrophes) et la disponibilité des nutriments (chélation et échange des cations, augmentation de la CEC), et en complexant les métaux toxiques (Stevenson, 1985).

2.2.2.4 Influence sur les plantes

De nombreux facteurs rendent l'étude des effets des SH sur les végétaux difficile et l'analyse des données bibliographiques montre des résultats très différents (MacCarthy *et al.*, 1990 ; Vaughan et Malcom, 1985). Ainsi, la nature et l'intensité des réponses peuvent varier en fonction des substances humiques, des végétaux et des conditions expérimentales comme présenté Figure 23.

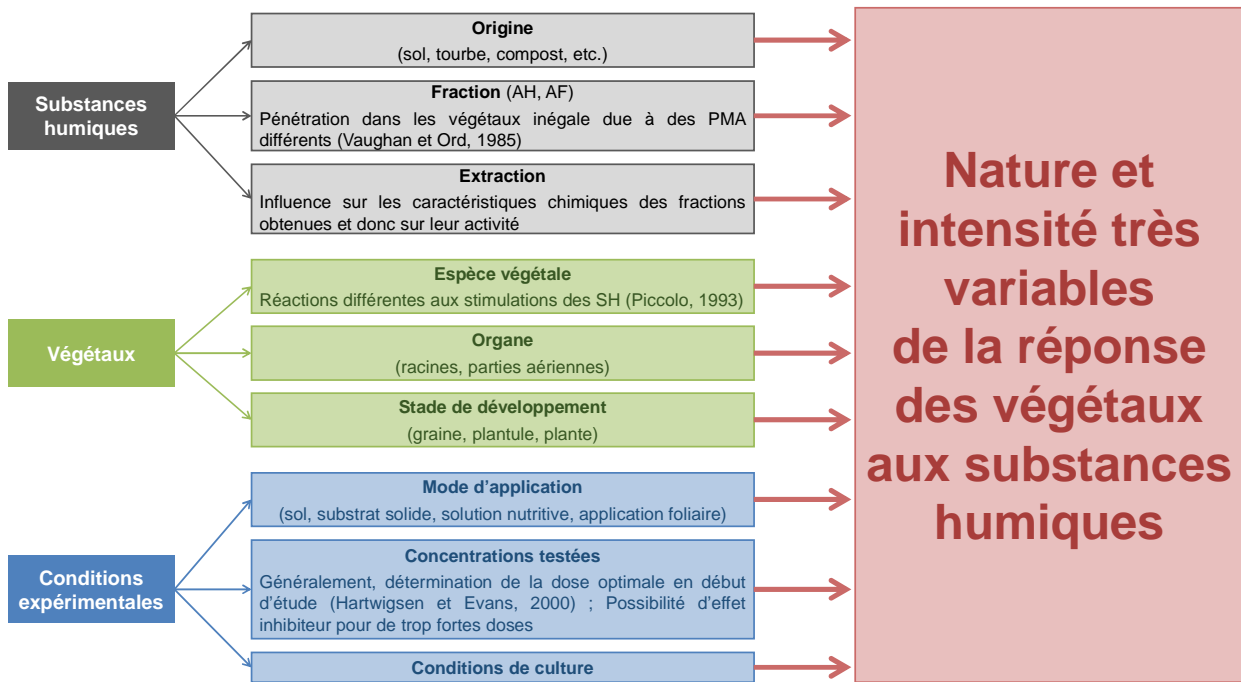


Figure 23 : Facteurs influençant la réponse des végétaux aux substances humiques (Nardi et al. 2009 ; Rose et al. 2014) (adapté de Eyheraguibel, 2004)

Les SH influencent les processus physiologiques, biochimiques et métaboliques des végétaux (Chen et al. 2004 ; Nardi et al. 2009 ; Canellas et al. 2012).

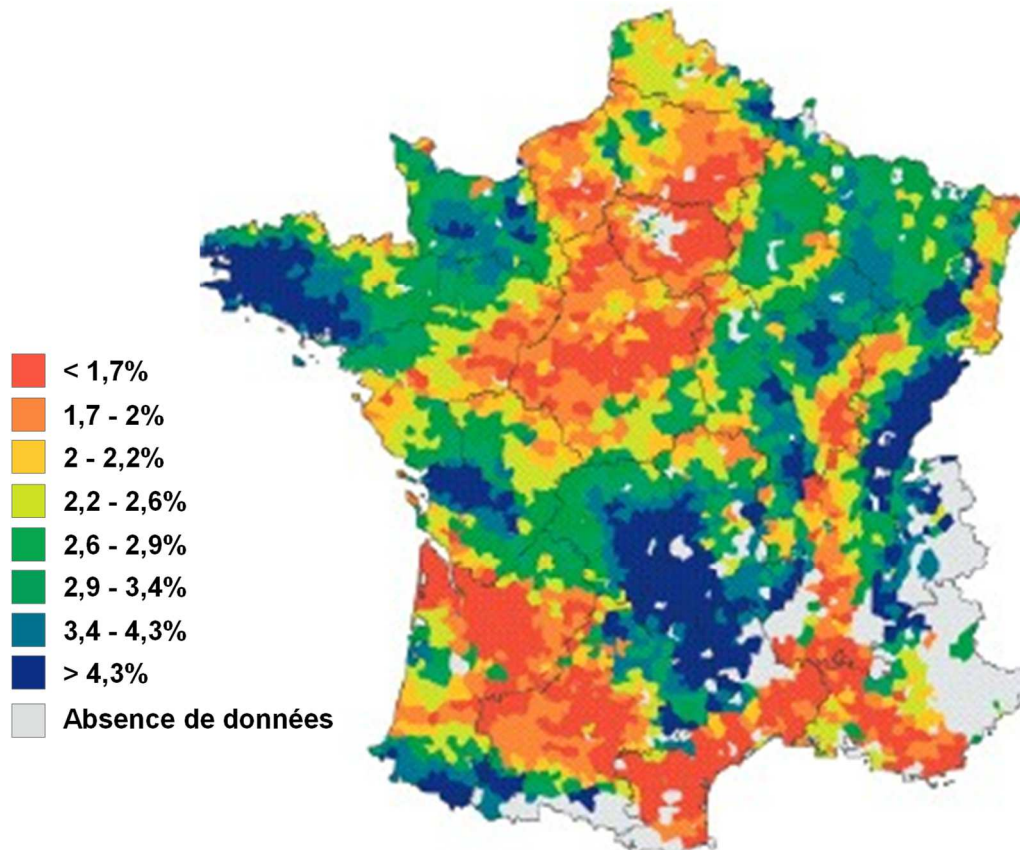
Cependant, les réserves en SH des sols tendent à évoluer à la baisse au cours du temps, selon une cinétique liée aux conditions *in situ* (climat, occupation du sol, etc.), si aucun renouvellement (naturel ou non) n'est fait. D'après une étude de Roussel et al., en 2001, entre 30 et 40 % des sols cultivés français étaient déficitaires en MO avec des teneurs inférieures à 2%. Ce déficit en MO est encore plus problématique dans les régions au climat aride qui favorisent la dégradation des sols. C'est le cas par exemple de l'Andalousie où 60% des sols agricoles sont à moins de 2% de MO (Aguilar et al., 1997). De ce fait, dans le cas des sols à vocation agricole, il est nécessaire d'effectuer un apport de SH *via* les amendements organiques pour combler les éventuels manques.

2.2.2.5 Stock de matière organique dans les sols français

A l'échelle de la France, la carte des taux de matière organique par canton (Figure 24) laisse apparaître de grandes régions où ces teneurs sont élevées. 2 raisons principales peuvent expliquer ce constat. Tout d'abord, la MO est traditionnellement importante dans les zones d'élevage avec les surfaces en prairies et les apports réguliers d'effluents organiques. Ensuite, de forts taux de MO peuvent être observés dans les régions d'altitude. En effet, les températures, plus basses qu'en plaine, ralentissent l'activité microbienne et donc la minéralisation de la MO.

Ainsi, à l'échelle de l'Europe et de l'Afrique, un gradient Nord-Sud évident pourrait être observé : plus les sols se situent au Sud est plus ils sont pauvres en MO.

Les teneurs les plus faibles en MO sont analysées au niveau des zones agricoles (cultures, viticulture et arboriculture). Dans ces régions, un apport de MO sur les sols est donc indispensable pour assurer leurs fonctions.



Source : Base de données nationale « Analyse de terre », Gis Sol, Inra Orléans

Figure 24 : Teneur en matière organique de la surface des sols cultivés sur la période 1990-2004

2.2.3 L'amendement des sols agricoles

Amender un sol agricole consiste à apporter un matériau permettant d'améliorer ses propriétés physiques, chimiques et biologiques, et de le rendre plus productif. Girard *et al.* (2005) distinguent 3 types d'amélioration possibles du sol :

- L'amélioration du pH, de la CEC et donc du pouvoir nutritif du sol vis-à-vis des végétaux ;
- L'amélioration de la structure physique du sol en agissant sur l'altération, le drainage du sol et sa capacité de rétention en eau ;
- L'amélioration de la structure et de la fertilité du sol.

Les notions de valeur amendante et valeur fertilisante peuvent être distinguées. La première notion correspond à l'aptitude d'un amendement à entretenir ou augmenter le stock de MO du sol. Cette valeur amendante est donc liée à la teneur en MO de l'amendement ainsi qu'à la stabilité de ces composés organiques. La valeur fertilisante, quant à elle, correspond à la disposition de l'amendement à fournir des éléments nutritifs aux végétaux sous des formes assimilables (minérales). Elle est principalement approchée du point de vue de la valeur azotée. Cet apport peut être immédiat dans le cas d'amendements riches en azote minéral, ou à plus long terme du fait de la minéralisation de la MO. La connaissance de cette valeur azotée constitue une demande majeure de la part des agriculteurs (Francou et Houot, 2000). Comme pour les sols, le rapport C/N est souvent utilisé pour prédire la stabilité d'une MO simple dans le sol (Tableau 11). Un composé organique à faible C/N (4 à 12) va être rapidement minéralisé et fournir beaucoup d'azote minéral. En revanche, la dégradation d'une MO à fort C/N (15 à 20) va avoir plutôt tendance à immobiliser l'azote au sol *via* les microorganismes.

Les amendements peuvent être soit de nature minérale, soit de nature organique. Les amendements minéraux améliorent certaines propriétés physico-chimiques du sol tout en facilitant son travail. Ils permettent également aux végétaux de mieux absorber les éléments nutritifs. Les principaux amendements minéraux sont la chaux, le gypse, les cendres de bois, le soufre, le sulfate de fer, le sable, l'argile et les marnes. Les amendements organiques, quant à eux, permettent généralement une amélioration conjointe de la structure et de la fertilité du sol *via* la reconstitution de leur stock de MO. Ils peuvent avoir diverses origines : végétale (compost), animale, mixte (fumiers et lisiers d'animaux d'élevage) ou, plus récemment, anthropique (boues de STEP ; compost de déchets ménagers, alimentaires ou verts ; digestats de méthanisation ; etc.). Toutefois, les amendements organiques d'origine anthropique peuvent apporter, en plus de la MO, de nombreux autres éléments tels que des EMs, des pesticides ou des xénobiotiques. Ils doivent donc faire l'objet d'un suivi rigoureux et être utilisés de manière appropriée.

2.2.4 Valorisation matière des macromolécules organiques de L_{DMA}

La valeur fertilisante des L_{DMA} a été prouvée par de nombreuses études de phytoremédiation²⁸ ou d'irrigation de cultures à destination de la consommation humaine (Wong et Leung, 1989 ; Revel *et al.*, 1999 ; Khoshgoftarmanesh et Kalbasi, 2002 ; Li et Zhao, 2003 ; Godley *et al.*, 2004 ; Zalesny *et al.*, 2008 ; Eyheraguibel *et al.*, 2008 ; Justin *et al.*, 2009 et 2010 ; Alaribe *et al.*, 2010 ; Wang *et al.*, 2012 ; Mor *et al.*, 2013 ; Romero *et al.*, 2013 ; Cretescu *et al.*, 2013 ; Risso *et al.*,

²⁸ Correspond, dans ce cas, à l'épuration des L_{DMA} par des végétaux qui sont destinés à une valorisation énergétique (incinération, etc.) ou matière (papier, bois, etc.), et non à la consommation humaine.

2015 ; Alaribe *et al.*, 2016). Malgré des conditions opératoires très diversifiées, les impacts observés sur la croissance et/ou la germination des végétaux (peuplier, bouleau, saule, acacia, orge, maïs, blé, choux, épinard, etc.) au cours de ces recherches, sont quasiment tous positifs dès lors que la concentration en L_{DMA} est optimisée. De plus, plusieurs auteurs (Alaribe *et al.*, 2010 ; Romero *et al.*, 2013 ; Alaribe *et al.*, 2016) ont montré des similitudes entre la valeur fertilisante des L_{DMA} et celle des fertilisants organo-minéraux du commerce. Cependant, des effets négatifs tels qu'une accumulation d'EMs dans les végétaux ou les sols (Khoshgoftarmanesh et Kalbasi, 2002 ; Alaribe *et al.*, 2010 ; Cretescu *et al.*, 2013 ; Risso *et al.*, 2015), un stress végétal induit par une salinité trop importante (Wong et Leung, 1989 ; Mor *et al.*, 2013), une inhibition de la croissance racinaire (Wang *et al.*, 2012) ou encore une diminution de la diversité de la faune (Coyle *et al.*, 2011) sont fréquemment observés. En effet, en plus des éléments d'intérêt (MO et éléments nutritifs), les L_{DMA} contiennent des EMs et des substances phytotoxiques telles que l'ammoniac, des composés organiques de bas poids moléculaire ou des teneurs élevées en sels (Zhang *et al.*, 2009). Ainsi, d'un point de vue agricole et environnemental, les effets négatifs liés à la présence de ces composés indésirables, viennent nuancer la valeur amendante des L_{DMA} (Romero *et al.*, 2013).

La valeur amendante des L_{DMA} , induite par la présence de substances de type humique, a été jusque-là peu étudiée. Cependant, elle constitue un axe intéressant de valorisation matière des composés organiques issus de ces effluents. En effet, Tahiri *et al.* (2014) ont mis en évidence l'intérêt de l'utilisation des SH^* extraites de L_{DMA} en tant qu'amendement organique dans un contexte de développement durable (recyclage de molécules organiques, réduction d'engrais, etc.). Ces auteurs ont extrait des SH^* à partir d'un L_{DMA} par différence de solubilité, puis ont comparé leurs performances à celles de SH naturelles originaires de léonardite. Les effets constatés dépendent des espèces végétales étudiées. Cependant, les résultats ont confirmé des observations antérieures sur le pommier : une corrélation entre la concentration en SH^* et la croissance racinaire a été mise en évidence. Ce constat est en accord avec celui de Nardi *et al.* (2009) qui ont démontré que les SH^* agissent sur la croissance et l'architecture du système racinaire, principalement au moment de la formation des racines latérales.

Tahiri *et al.* (2015) vont même plus loin en essayant d'évaluer plus finement l'impact sur les végétaux des AH^* et AF^* extraits par ultrafiltration : les molécules de haut PMA (AH^*) semblent être plus impliquées dans la croissance racinaire que celles de plus petits PMA (AF^*). Une extraction plus fine des SH^* dissociant AH^* et AF^* semble donc pertinente.

2.3 Conclusion

Actuellement, la MO des L_{DMA} peut être valorisée selon 2 axes principaux.

Dès lors que la charge organique des L_{DMA} présente un fort caractère biodégradable, ces effluents possèdent un potentiel méthanogène intéressant. Il a ainsi été prouvé que les L_{DMA} jeunes, seuls ou en mélange, présentent une bonne compatibilité avec la digestion anaérobie tandis que les L_{DMA} stabilisés sont plutôt réfractaires à ce type de traitement. L'évolution des caractéristiques physico-chimiques de la MO contenue dans les L_{DMA} (principal caractère discriminant les L_{DMA} jeunes, intermédiaires et stabilisés) semblent avoir un rôle majeur dans cette diminution de l'affinité pour la méthanisation. En effet, du fait de l'augmentation du PMA, de l'aromaticité et du caractère hydrophobe des composés organiques, la dominance des fractions transphiliques et hydrophobe vis-à-vis de la fraction hydrophile et des AH^* au sein des L_{DMA} , coïncide avec la phase de production du méthane (étape la plus intéressante du point de vue de la valorisation énergétique). L'implication de ces 2 familles de molécules organiques dans la digestion anaérobie semble alors très forte. Cependant, aujourd'hui, aucune étude n'a évalué l'influence des caractéristiques de la MO sur les performances de la méthanisation.

D'autre part, l'intérêt de la valeur amendante des L_{DMA} a été mis en évidence récemment : les SH^* extraites de ces effluents, et plus particulièrement la fraction AH^* , ont un impact direct sur la croissance racinaire des végétaux. Ces composés, alors envisagés comme biostimulants de la croissance végétale, présentent un potentiel intéressant en agriculture. Cependant, si les effets des SH^* , généralement favorables au développement végétatif, sont quantifiables, les échanges entre ces substances et le sol, notamment du point de vue du carbone, n'ont jamais été étudiés.

Il semble donc intéressant d'orienter le choix de valorisation de la MO issues des L_{DMA} en fonction de ses caractéristiques physico-chimiques. Des composés organiques humifiés et présentant un certain degré de stabilité, tels que les AH^* et la fraction hydrophobe, sembleraient adaptés à une valorisation matière en tant qu'amendement organique. Au contraire, des molécules organiques moins humifiées et stables, telles que les fractions transphiliques et hydrophiles, pourraient présenter un potentiel de valorisation énergétique intéressant.

L'extraction des SH^* de L_{DMA} présente l'avantage de s'affranchir des effets négatifs liés à la composition globale des L_{DMA} . Les effluents résiduels à traiter, dont la MO réfractaire à la biodégradation a été extraite, peuvent être traités *via* des procédés biologiques, traitements les plus largement utilisés pour l'épuration des L_{DMA} , sans les effets négatifs des SH^* réfractaires sur leur efficacité (Chiang *et al.*, 2001 ; Rodriguez *et al.*, 2004).

3 Réactivité de la matière organique des L_{DMA} : **Protocoles expérimentaux et outils de caractérisation**

3.1 Méthodes de caractérisation globale de la matière organique

3.1.1 Bilan sur les méthodes existantes

La caractérisation avancée de la MOD permet d'obtenir des informations sur sa structure, sur les fonctions chimiques constitutives des molécules analysées ainsi que sur les propriétés physiques (taille des molécules, etc.) ou chimiques (polarité, hydrophobicité, etc.) des éléments qui la composent (Labanowski, 2004). De nombreuses techniques sont couramment utilisées pour caractériser la MOD (Tableau 13), et pour obtenir des informations complémentaires, il est souvent nécessaire de les combiner. En effet, même si les outils analytiques utilisés pour caractériser la MOD sont identiques à ceux mis en œuvre pour déterminer la composition des molécules organiques seules, ils ne permettent pas de définir avec précision la structure de la MOD : seules les informations globales sont atteintes. Cependant en les combinant, il est possible d'élaborer des modèles structuraux ou de définir l'origine de la matière organique. L'objectif principal de la caractérisation de la MOD, dans une perspective de traitement d'effluent à l'échelle industrielle, consiste à comprendre et à prédire la réactivité de celle-ci ou de ses fractions constitutives vis-à-vis d'un procédé spécifique. Dans le cadre de ce travail, la caractérisation de la MOD vise à évaluer son évolution suite à des processus aérobies et anaérobies.

Afin de mieux appréhender cette évolution, les molécules organiques sont étudiées en familles présentant des propriétés ou réactivités similaires. Elles doivent donc répondre à de mêmes critères physiques ou chimiques de classification (fractions hydrophobes ou fractions de taille) et permettre une évaluation globale de leurs caractéristiques. D'autres outils de caractérisation peuvent être envisagés et permettent d'accéder à des éléments de structure plus qu'à des caractéristiques en lien avec la réactivité des espèces.

Au cours de cette étude, les composés organiques sont quantifiés par mesure du COD, les familles de molécules sont isolées par fractionnement selon leurs propriétés physiques et chimiques (fractionnement de taille par UF, fractionnement hydrophobe sur résines XAD), et des techniques analytiques telles que l'analyse élémentaire ou des méthodes spectroscopiques permettent d'accéder à l'aromaticité et la structure des molécules.

Tableau 13 : Méthodes de caractérisation de la matière organique dissoute : Techniques et intérêts (adapté de Leloup, 2013)

Techniques analytiques		Intérêts	Références
Estimation quantitative de la MO globale	Carbone organique total (COT) ou dissous (COD)*	- Evaluation quantitative de la MO.	Pivokonsky <i>et al.</i> , 2006 Henderson <i>et al.</i> , 2008 et 2010 Hong <i>et al.</i> , 2008
	Carbone organique dissous biodégradable (CODB)	- Informations sur la quantité de COD minéralisée par les micro-organismes hétérotrophes.	Servais <i>et al.</i> , 1987 Labanowski et Feuillade, 2009
Caractère biodégradable	Carbone organique assimilable (COA)	- Estimation de la proportion de carbone organique facilement assimilable par les micro-organismes.	Van der Kooij <i>et al.</i> , 1982 Labanowski et Feuillade, 2009
	Analyse de composition isotopique	- Informations sur l'origine de la MO (allochtone/autochtone).	Hiradate <i>et al.</i> , 2004
Détermination d'éléments de structure/ Groupements fonctionnels	Electrophorèse capillaire	- Caractérisation des substances humiques.	Parlanti <i>et al.</i> , 2002
	Titration acide-base	- Détermination des groupements fonctionnels acides (de type carboxylique et phénolique) de la MO pouvant se lier aux EMs.	Perdue, 1985 Lu et Allen., 2002
	Spectroscopie de fluorescence 3D*	- Informations sur la structure moléculaire de la MO dissoute et des SH ; - Informations sur la réactivité avec les métaux.	Parlanti <i>et al.</i> , 2002 Ziegmann <i>et al.</i> , 2010
	Pyrolyse GC/MS	- Informations sur les origines et la formation de la MO ; - Identification au niveau structural.	Navalon <i>et al.</i> , 2010
	Spectroscopie UV-Visible Absorbance UV (254 nm)*	- Identification quantitative des composés organiques (200 - 800 nm) ; - Mise en évidence de composés organiques aromatiques.	Leenheer et Croué, 2003 Wang <i>et al.</i> , 2009
	Analyse élémentaire (C, H, O, N, S, P)*	- Informations sur les teneurs atomiques en divers éléments.	Jouraphy <i>et al.</i> , 2008 Maurice <i>et al.</i> , 2002

* Techniques utilisées pour la caractérisation de la MO au cours de ce travail.

Tableau 13 : Méthodes de caractérisation de la matière organique dissoute : Techniques et intérêts (adapté de Leloup, 2013)

Techniques analytiques		Intérêts	Références
Détermination d'éléments de structure/ Groupements fonctionnels	Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	- Etude de la MO (AH et AF) ; - Information qualitative sur les différents groupements carbonés ; - Distinction entre les carbones aromatiques et aliphatiques.	Maurice <i>et al.</i> , 2002 Croué, 2004 Navalon <i>et al.</i> , 2010
	Spectroscopie photo-électronique à rayons X	- Analyse de spéciation ; - Détermination de la nature des liaisons ; - Quantification de groupements fonctionnels.	Monteil-Rivera <i>et al.</i> , 2000 Mercier <i>et al.</i> , 2002
	Spectrométrie de masse	- Caractérisation de la structure chimique des molécules par fragmentation.	Mugo et Bottaro, 2004 Navalon <i>et al.</i> , 2010
	Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	- Etude des groupements fonctionnels de la MO.	Maurice <i>et al.</i> , 2002 Croué, 2004
	Thermo-Gravimétrie (TG) et Differential Scanning Calorimetry (DSC)	- Mise en évidence de pics spécifiques de la MO.	Esteves et Duarte, 1999
Fractionnement selon des propriétés chimiques	Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC)	- Séparation des différentes classes de MOD ; - Séparation des SH en fonction de leur polarité.	Parlanti <i>et al.</i> , 2002 Navalon <i>et al.</i> , 2010
	Fractionnement selon le caractère hydrophobe*	- Quantification et identification des AH, AF et du carbone organique hydrophile.	Henderson <i>et al.</i> , 2008 Labanowski et Feuillade 2009
Détermination de propriétés physiques	Chromatographie d'Exclusion Stérique à Haute Performance (HPSEC)	- Détermination des masses moléculaires moyennes.	Maurice <i>et al.</i> , 2002 Wang <i>et al.</i> , 2009
	Chromatographie à perméation de gel	- Etude du poids moléculaire apparent.	Seo <i>et al.</i> , 2007
	Ultrafiltration (UF)*	- Fractionnement selon le poids moléculaire apparent (PMA).	Lagier <i>et al.</i> , 2000 Labanowski et Feuillade, 2009

* Techniques utilisées pour la caractérisation de la MO au cours de ce travail.

3.1.2 Methodes spectroscopiques UV et fluorescence 3D

L'indice SUVA (Specific UV Absorbance) est un outil pertinent pour déterminer le caractère aromatique et hydrophobe des molécules organiques : plus il est élevé et plus les molécules sont aromatiques (Leenheer et Croué, 2003 ; Weishaar *et al.*, 2003). Les composés présentant un indice SUVA élevé (caractère aromatique et hydrophobe marqués) sont également de poids moléculaire plus élevé (Croué, 2004). Cet indice correspond au rapport de l'absorbance UV à 254 nm sur le COD (Équation 17), et il s'exprime en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{gC} \cdot \text{L}^{-1}$ ou en $\text{L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{gC}^{-1}$.

$$\text{Équation 17 : } \text{SUVA} = \frac{\text{UV}_{254\text{nm}}}{\text{COD}_{\text{éch}}}$$

SUVA : Indice SUVA de l'échantillon ($\text{L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{gC}^{-1}$)

$\text{UV}_{254 \text{ nm}}$: Absorbance UV à 254 nm de l'échantillon (cm^{-1})

$\text{COD}_{\text{éch}}$: COD de l'échantillon ($\text{gC} \cdot \text{L}^{-1}$)

La spectroscopie de fluorescence 3D est choisie comme technique pour accéder aux informations sur la structure moléculaire des composés organiques en fonction de leur caractère hydrophobe.

La spectroscopie de fluorescence est utilisée depuis longtemps dans le domaine de la chimie (Kalle, 1963). En environnement, cette technique s'est développée à partir d'une simple mesure d'intensité de fluorescence (Kalle, 1963) jusqu'à l'utilisation du spectre total de luminescence qui analyse la réponse de fluorescence des composés naturels pour toutes les longueurs d'onde de l'UV au visible (Coble, 1996). Actuellement, de nombreux auteurs utilisent cette méthode, par exemple, pour mieux comprendre les processus d'humification (Leloup, 2013), identifier les familles de molécules dans des boues, eaux usées ou les eaux de surface (Sierra *et al.*, 2006 Muller *et al.*, 2011) ou encore mieux identifier les molécules organiques réfractaires à de la biodégradation (Yunus *et al.*, 2011).

La propriété de fluorescence de certaines molécules est liée à la présence de fluorophores dans leur structure chimique. Pour un fluorophore donné, son énergie de rayonnement (liée à λ_{ex}) capable de provoquer l'excitation est caractéristique, tout comme l'énergie du rayonnement émis (liée à λ_{em}), qui dépend de la part de l'énergie absorbée qui est réémise. Ainsi, le plan défini par λ_{ex} et λ_{em} peut être divisé en zones spécifiques de familles de fluorophores. Chen *et al.* (2003) ont ainsi défini 5 régions : les zones I et II caractéristiques des protéines contenant respectivement les acides aminés aromatiques tyrosine et tryptophane, la zone III spécifique des structures similaires aux acides fulviques, la zone IV aux sous-produits protéiques microbiens et la zone V

des fluorophores analogues aux acides humiques. Au sein de ces zones, les massifs résultent d'une multitude de fluorophores, chacun contribuant en position et en intensité selon sa structure et sa concentration.

Les données collectées permettent de calculer 2 indices de fluorescence : l'indice d'humification (HIX) (Équation 18 ; Zsolnay *et al.*, 1999) et l'indice de fluorescence (FI) (Équation 19 ; McKnight *et al.*, 2001).

$$\text{Équation 18 : HIX} = \frac{\int_{345\text{nm}}^{480\text{nm}} I_{\lambda_{em}}}{\int_{300\text{nm}}^{345\text{nm}} I_{\lambda_{em}}} \quad (\text{déterminé pour } \lambda_{ex} = 254 \text{ nm})$$

$I_{\lambda_{em}}$: Intensité de fluorescence émise à la longueur d'onde d'émission λ_{em}

$$\text{Équation 19 : FI} = \frac{I_{\lambda_{em}=450\text{nm}}}{I_{\lambda_{em}=500\text{nm}}}$$

$I_{\lambda_{em}}$: Intensités de fluorescence émises à 450 et 500 nm

L'indice HIX permet de caractériser l'état d'humification du système et de renseigner sur son caractère biodégradable : plus il est élevé plus les molécules détectées ont de forts poids moléculaires indicateurs d'un degré d'humification avancé. L'indice FI quant à lui renseigne sur le degré d'aromaticité de la matière organique dissoute et permet de déterminer l'origine de la MOD. Des valeurs supérieures à 1,9 traduisent une matière organique issue de l'activité bactérienne tandis que des valeurs inférieures à 1,4 sont caractéristiques d'une origine allochtone (McKnight *et al.*, 2001).

3.2 Evaluation de la biodégradabilité anaérobie de la matière organique

La biodégradabilité d'un substrat solide ou liquide évalue sa capacité à être dégradée biologiquement par des microorganismes tels que les bactéries, les champignons ou les algues en éléments plus stables, plus aromatiques et moins biodégradables. La MOD d'un L_{DMA} présente une part biodégradable (MOB) et une part réfractaire à la biodégradation. Cette part biodégradable de la MOD du L_{DMA} varie en fonction du type de déchets enfouis, de l'âge de l'installation de stockage des déchets et du mode d'exploitation du site. Selon Millot (1986), la biodégradabilité de la MOD du L_{DMA} diminue avec l'avancement de la dégradation des déchets. L'évaluation de la biodégradabilité requiert la prise en compte du degré de décomposition initiale

du substrat et du temps nécessaire à sa décomposition (Journal Officiel du 12 avril 2009), et des mesures en laboratoire sont indispensables. La mise en place de tests de biodégradabilité s'avère donc être une opportunité intéressante afin d'évaluer et de quantifier le potentiel d'un L_{DMA} en terme de prédisposition à la dégradation et à la production de biogaz.

3.2.1 Outils de mesure de la biodégradabilité

L'évaluation expérimentale de la biodégradabilité d'un substrat consiste à placer un échantillon de ce substrat dans des conditions d'incubation contrôlées puis à suivre dans le temps sa dégradation biologique en quantifiant, soit la « disparition » ou consommation des « réactifs », soit la production de métabolites intermédiaires ou de composés finaux de la dégradation (Angelidaki *et al.* 2002 ; Sanders *et al.*, 2003). La consommation de substrat ou la production d'intermédiaires peuvent être évaluées par la mesure de paramètres globaux (MVS, COD, DCO, etc.) mais aucune cinétique de dégradation ne peut être appréhendée en raison des contraintes expérimentales qu'engendrent un prélèvement de substrat en cours de dégradation. La mesure et le suivi des produits gazeux au cours de la dégradation et la qualification du substrat après dégradation sont donc souvent privilégiées (Angelidaki *et al.* 2002).

Peu de méthodes standardisées unanimement acceptées, et peu d'indications précises concernant le paramètre le plus approprié pour mesurer la biodégradabilité de matières organiques sont aujourd'hui disponibles. Cette évaluation de la biodégradabilité d'un substrat peut s'effectuer soit en conditions aérobies, soit en conditions anaérobies avec production de biogaz méthanogène.

3.2.1.1 Biodégradabilité aérobie

La dégradation biologique aérobie de la MOD conduit à la consommation d'oxygène et à la formation de dioxyde de carbone, d'eau, de chaleur et de biomasse bactérienne. Le suivi de la consommation d'oxygène et/ou la production de dioxyde de carbone et de chaleur est aisé au cours de la dégradation (Sanders *et al.*, 2003 ; Gomez *et al.*, 2006). La mesure d' O_2 est cependant souvent favorisée car l'oxygène est directement responsable de l'oxydation de la MO (Gómez *et al.*, 2006) même si les mesures de CO_2 sont décrites comme peu coûteuses (Adani *et al.*, 2001) et moins sophistiquées (Gómez *et al.*, 2006). Parmi les tests en conditions aérobies, le test respirométrique AT_4 (activité respiratoire sur 4 jours) est le plus employé et correspond à un test de référence du décret allemand sur le stockage des déchets prétraités. Il consiste à évaluer la consommation d' O_2 par les microorganismes en conditions aérobies pendant 4 jours (Binner et Zach, 1998). De par sa facilité de mise en œuvre, ce test est de plus en plus employé pour des

substrats solides et les résultats obtenus en seulement 4 jours sont relativement précis et comparables. La demande biochimique en oxygène à 5 jours (DBO₅) est plus couramment appliquée sur des substrats liquides et permet de quantifier l'oxygène utilisé par les microorganismes pour l'oxydation de la MOB. Rapportée à la demande chimique en oxygène qui évalue la charge organique globale oxydable (rapport DBO₅/DCO), elle permet d'estimer la biodégradabilité de la MOD en conditions aérobies (Reinhart et Townsend, 1998). Plus le rapport DBO₅/DCO d'un L_{DMA} est élevé, plus la part de MOB est importante et plus l'effluent est susceptible d'avoir un pouvoir méthanogène élevé (paragraphe 1.2.3, Tableau 5).

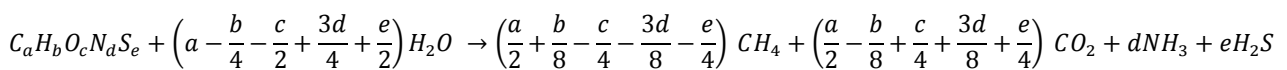
3.2.1.2 Biodégradabilité anaérobie

La dégradation biologique anaérobie de la MOD conduit à la production de biogaz méthanogène et de métabolites intermédiaires, tels que les AGV, avant une humification de la MOD vers des composés plus hydrophobes et plus aromatiques (Feuillade *et al.*, 2009). La capacité d'un substrat à générer du biogaz peut être déterminée de manière purement théorique ou expérimentale.

- **Approche théorique**

L'approche stœchiométrique, basée sur la composition élémentaire du substrat organique brut, est utilisée afin d'évaluer de manière théorique la qualité et la quantité de biogaz produit lors de la digestion anaérobie. Cette approche théorique utilise l'équation de Buswell (Shelton et Tiedje, 1984 ; Wang *et al.*, 1997 ; Angelidaki, 2002) (Équation 20), et elle permet d'évaluer le potentiel maximal de production de biogaz du substrat.

Équation 20 :



Cependant, cette approche suppose une décomposition totale des constituants (bien loin de la réalité) donnant lieu à une surestimation par rapport à la mesure expérimentale de la biodégradabilité. De plus, de nombreux facteurs tels que la biodégradabilité et la biodisponibilité des substrats, la croissance et le renouvellement cellulaire, les vitesses de biodégradation des divers composés organiques ou encore les phénomènes de solubilisation, de précipitation, d'inhibition ou de carence ne sont pas considérés. Cette méthode n'est donc que très rarement employée contrairement aux techniques appliquées en laboratoire. En effet, les tests en

laboratoire réalisés dans des conditions optimales donnent des résultats plus représentatifs quant au potentiel de production de biogaz c'est-à-dire sur la biodégradabilité de la matrice.

- **Approche expérimentale**

En conditions anaérobies, les tests de biodégradabilité consistent à mettre en contact un substrat avec un inoculum de bactéries anaérobies dans un réacteur de température contrôlée où est injectée une solution contenant des nutriments et assurant une humidité suffisante pour le développement des microorganismes. La majorité des tests sont basés sur la mesure de la production de biogaz par des méthodes volumétriques (augmentation du volume à pression constante) ou manométriques (augmentation de la pression à volume constant) simples. Cette mesure présente en effet l'avantage de rendre compte du taux de biodégradation ultime et de minéralisation du substrat, par mesure de la production de biogaz jusqu'à stabilisation (Angelidaki et Sanders, 2004).

Parmi les tests en anaérobie, le test GB_n (« Gärttest » ou « Gasbildung » à n jours) est le second test de référence du décret allemand sur le stockage des déchets prétraités, le premier étant le test d'activité respiratoire (AT_n) en aérobiose (Morais, 2006). Ce test est également appelé « test de fermentation » car il a été développé sur les bases du test normalisé de fermentation DIN 38414 du même nom (ou encore nommé GP_n (Heerenklage et Stegmann, 2001)). Il comprend une détermination volumétrique de la production de gaz (méthode à la seringue ou par déplacement d'une colonne d'eau). Heerenklage et Stegmann (2001) détaillent les conditions opératoires du test.

L'application de ce test sur des échantillons frais met en évidence le risque d'une phase de latence importante en raison d'une acidification (Binner, 2003). Le temps d'incubation correspond à la durée de la phase de latence pendant laquelle il y a absence de production, à laquelle s'ajoute « n » jours. La réglementation allemande préconise 21 jours d'incubation après la période de latence dans le cadre de l'analyse de déchets prétraités destinés à l'enfouissement. Cependant, selon Binner *et al.* (1997) et Binner et Zach (1998), une durée du test GB_n de 21 jours n'est pas suffisamment longue pour déterminer avec certitude le potentiel de production de biogaz et cette production ne représente que 10 à 60% de la quantité totale produite en 240 jours (Binner et Zach, 1998). Ce test permet donc une mesure d'activité et non d'un potentiel de biogaz.

Au contraire, le test du potentiel bio-méthanogène (BMP) permet d'évaluer la biodégradation ultime d'un substrat en anaérobiose, et donc la quantité maximale de méthane qui peut être produite dans les conditions d'incubation jugées optimales. Aujourd'hui, ce test est le plus

couramment utilisé et le plus fréquemment cité dans la littérature (Barlaz *et al.*, 1990 ; Bogner, 1990 ; Boda, 2002 ; Gachet, 2005 ; Angelidaki *et al.*, 2009 ; Bayard *et al.*, 2010 ; Liu *et al.*, 2015). Bayard *et al.* (2016) ont mis en évidence une corrélation positive entre la DBO₅ et le test BMP : plus la valeur de la DBO₅ d'un substrat est élevée, plus son BMP est important.

Lors d'un test BMP, le suivi est réalisé sur la production de biogaz total (Gunaseelan, 1997). Les analyses de la phase gaz, le plus souvent réalisées par chromatographie gazeuse, permettent d'établir une cinétique de production de méthane. L'incubation est poursuivie jusqu'à l'arrêt de la production de biogaz, afin d'obtenir le potentiel ultime du substrat. Ce temps d'incubation différencie donc le test BMP d'un test GB_n réalisé sur une durée limitée de « n » jours.

3.2.2 Evaluation de la biodégradabilité : Test du potentiel bio-méthanogène

Les premières applications du test du potentiel bio-méthanogène (BMP) datent de la fin des années 70 et du début des années 80 (Owen *et al.*, 1979 ; Shelton et Tiedje, 1984). Elles avaient pour objectif d'évaluer la biodégradabilité des composés organiques solubles (ISO 11734, 1998). Son application s'est ensuite élargie aux composés insolubles et aux déchets solides finement broyés. Ainsi, depuis une vingtaine d'années, différents protocoles de mesure ont été proposés (Muller *et al.*, 2004). Dans la littérature, de multiples substrats sont testés et les conditions expérimentales des protocoles publiés diffèrent systématiquement car ils sont généralement adaptés aux substrats étudiés afin d'optimiser l'évaluation de leur biodégradabilité anaérobie (Angelidaki *et al.*, 2009). Les protocoles utilisés ainsi que les conditions opératoires et les équipements mis en œuvre pour évaluer les performances de biodégradation anaérobie ne sont donc pas standardisés et aujourd'hui, aucun test BMP normé n'existe même pour un substrat donné (Angelidaki *et al.*, 2009). Ainsi, le grand nombre de données générées depuis une vingtaine d'années sur l'évaluation du potentiel bio-méthanogène de substrats organiques peut s'avérer difficilement comparable entre les différents auteurs. Le Tableau 14 présente la diversité des conditions opératoires rencontrées dans la littérature pour l'évaluation du potentiel bio-méthanogène de différents substrats.

Tableau 14 : Variation des conditions expérimentales en fonction des études

	Chynoweth <i>et al.</i> , 1993	ISO 11734:1995	Fueyo <i>et al.</i> , 2002	Hansen <i>et al.</i> , 2004	Amaral <i>et al.</i> , 2007	Imen <i>et al.</i> , 2009	Lee <i>et al.</i> , 2009	Ortega-Martinez <i>et al.</i> , 2016	Ko <i>et al.</i> , 2012	Nair <i>et al.</i> , 2014
Substrat	Biomasses et déchets alimentaires	Carbone organique	LDMA mélangé avec des eaux usées	Déchets organiques	LDMA		Lixiviat de déchets alimentaires	Lisier de porc	Boues digérées	Fraction organique de DMA
Inoculum	Boues digérées	Boues digérées	Boues granulaires	Digestat provenant d'un méthaniseur	Boues digérées	Boues digérées	Boues digérées	Boues digérées	Boues digérées	Boues digérées
I/S	2/1 (MVS)	nd	nd	4/1 (v/v)	2 g MVS _{boues} ·g DCO _{lixiviat} ⁻¹	1/9 (v/v)	1/10 (MV)	1 - 10 (MV)	nd	1:2 (mL)
Volume du flacon (mL)	250	100 - 1000	500	2000	250	250	500	nd	275	250
Espace de tête	20%	10% - 30%	nd	75%	nd	60%	50%	nd	nd	20%
Solution nutritive	✓	✓	✗	✗	✓	✗	✗	✗	✓	✗
Solution tampon	✓	nd	✓	✗	✗	✗	✓	✓	✓	✓
Dégazage de flacon	30% CO ₂ 70%N ₂ (15 min)	N ₂ (20 min)	nd	20% CO ₂ 80%N ₂ (2 min)	30% CO ₂ 70%N ₂	N ₂ (5 min)	N ₂ (5 min)	20% CO ₂ 80%N ₂	N ₂	N ₂ (2 min)
Température d'incubation	35°C	35°C	37°C	55°C	30°C	37°C	35°C	37°C	35°C	35°C
Agitation	nd	nd	✓	Manuelle	210 RPM	150 RPM	100 RPM	Continue	Manuelle	80 RPM
Durée du test	Jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de production	Jusqu'à 60 jours	10 à 15 jours	50 jours	30 jours	54 jours	28 jours	26 et 34 jours	60 jours	56 jours

I/S : Ratio Inoculum/Substrat ; nd : non donné ; ✓ : Oui ; ✗ : Non ; RPM : Rotation par minute

Cependant, dans le but de mesurer un potentiel ultime optimal, les auteurs s'accordent sur les paramètres d'importance à contrôler afin d'éviter l'occurrence de phénomènes inhibiteurs de la méthanogénèse.

- **La température**

La température de dégradation dépend de la condition étudiée. Cependant, les tests doivent être réalisés à température constante dans une plage soit mésophile, soit thermophile. Pour des travaux réalisés à un régime mésophile, la température choisie varie entre 35 et 38°C.

- **L'humidité**

Le système doit être noyé.

- **L'oxygène**

Les conditions anaérobies sont assurées par chasse de l'oxygène de la phase gazeuse au temps initial le plus souvent par un flux d'azote ou encore par un mélange N₂/CO₂ à 80/20. Un ajout de sulfure de sodium à la solution minérale peut être référencé dans la littérature afin d'assurer des conditions réductrices.

- **Le pH**

Le pH est ajusté par ajout d'une solution minérale contenant une espèce tampon. Il doit être contrôlé au lancement et à la fin des essais afin de vérifier l'absence d'inhibition.

- **Les nutriments**

Une solution de macro et micronutriments peut être utilisée afin d'assurer un fonctionnement optimal des microorganismes. Cette solution minérale constitue une source d'azote sous forme d'ammonium et assure la présence de certains éléments métalliques essentiels.

- **L'agitation**

Aucune indication précise n'est donnée sur l'agitation à respecter et ce paramètre varie très largement dans la littérature. Certains auteurs effectuent leur test sans agitation ou par agitation intermittente et d'autres utilisent une agitation constante. Selon Vavilin *et al.*, (2008), l'agitation a une grande influence dans l'étude des vitesses de réactions. Elle facilite le contact entre les microorganismes et le substrat et garantit un milieu homogène.

Les divergences de mise en œuvre des tests au sein de la littérature concernent plus particulièrement la qualité et la quantité de substrat à tester, d'inoculum et de solution minérale.

- **L'inoculum**

Il doit être adapté au substrat à étudier. L'inoculum le plus communément retrouvé dans la littérature est la boue de digesteur anaérobie mésophile (Shelton et Tiedje, 1984 ; Owens et Chynoweth, 1993 ; Gunaseelan, 2004) ou thermophile (Hansen *et al.*, 2004). Seuls les travaux de

Lee et Shoda (2008) utilisent une solution commerciale contenant certains microorganismes participant à la dégradation anaérobie. La quantité d'inoculum à ajouter est également un facteur important. L'utilisation d'une petite quantité d'inoculum ne permet pas d'assurer une concentration suffisante en acétogènes et méthanogènes, résultant en une acidification due à l'accumulation d'AGV. Au contraire, l'utilisation de grandes quantités d'inoculum peut conduire à une surestimation de la production de méthane due à des phénomènes de désintégration et à la lyse des microorganismes impliqués (Lopes *et al.*, 2004 ; Snow *et al.*, 2004, Owen *et al.*, 1979 ; Raposo *et al.*, 2006). Le volume d'inoculum à utiliser est variable d'une étude à une autre : de 10% (Owens & Chynoweth, 1993 ; Wang *et al.*, 1994) à 20% (Cho *et al.*, 1995 ; Gunaseelan, 2004) et même jusqu'à 80% (Hansen *et al.*, 2004) (en % v/v du volume final). Il dépend de l'activité et de la concentration en biomasse de l'inoculum mais également de la concentration en substrat. Un volume plus important est préconisé lorsque l'inoculum est une boue digérée car elle est moins concentrée en biomasse active par rapport à des granules anaérobies.

- **Le ratio Inoculum/Substrat**

Ce ratio I/S ou ratio d'alimentation correspond au rapport de la quantité d'inoculum sur la quantité de substrat introduit dans la fiole de suivi. Sa valeur est très variable d'une étude à l'autre. Certains auteurs utilisent le volume et d'autres la masse pour décrire les quantités introduites. Cependant, un consensus existe quant au fait que la balance acidogène/méthanogène doit être assurée. Théoriquement, la quantité de matière biodégradable testée ne doit pas être trop importante au regard de la quantité de bactéries présentes, et plus précisément de bactéries méthanogènes présentes. Dans la pratique, l'équilibre du test est assuré pour un ratio I/S supérieur ou égal à 2 (Chynoweth *et al.*, 1998). Cho *et al.* (1995) ont étudié l'impact du ratio I/S en réalisant des incubations à différentes concentrations de déchets alimentaires pour une même concentration en inoculum (20% v/v). Ils n'observent aucune phase de latence dans la production de méthane pour les plus faibles concentrations. Pour la concentration en substrat la plus élevée, la production de méthane est nulle en raison d'une accumulation d'acides et d'un pH trop faible. Cependant, compte tenu des caractéristiques diverses des substrats, les ratios I/S doivent être systématiquement adaptés aux conditions de l'étude.

- **La solution minérale**

Elle contient de manière générale un tampon phosphate ou carbonate (Gartiser *et al.*, 1998) ou les deux (Owens et Chynoweth, 1993), une source d'azote sous forme de chlorure d'ammonium et des éléments métalliques en trace. Hansen *et al.* (2004) proposent une procédure sans son utilisation et avec 80% (v/v) de boues anaérobies.

La qualité de la mesure et la pertinence scientifique des tests doivent être évaluées en réalisant : (i) un témoin négatif sans substrat, afin de vérifier l'activité endogène de l'inoculum, et (ii) un

témoin positif avec un substrat totalement dégradables tels que la cellulose ou l'acétate, afin de contrôler la qualité de l'activité de l'inoculum (Owens et Chynoweth, 1993).

Le potentiel bio-méthanogène correspond au volume de méthane produit au cours de la dégradation anaérobie du substrat rapporté à sa quantité initialement introduite dans le système. Il est exprimé dans les conditions normales de température et de pression (CNTP : 0°C et 1013 hPa) afin de faciliter la publication et la comparaison des résultats. Dans la littérature, plusieurs unités peuvent être rencontrées pour ce potentiel : $L\ CH_4.kg\ substrat^{-1}$, $L\ CH_4.L\ substrat^{-1}$, $L\ CH_4.kg\ MES_{substrat}^{-1}$, $L\ CH_4.kg\ DCO_{substrat}^{-1}$, $L\ CH_4.kg\ MV\ ou\ MS_{éliminé}^{-1}$. Ces unités sont les plus couramment utilisées mais d'autres variantes existent pour exprimer le potentiel bio-méthanogène et chaque auteur peut adapter l'unité au substrat d'étude. La standardisation de l'unité de production de méthane au cours de la digestion anaérobie pourrait permettre de comparer plus facilement les résultats issus de la littérature scientifique. Cependant, les productions spécifiques exprimées par rapport à la charge organique telle que la DCO, mesurées lors des tests de dégradation, ne permettent pas d'expliquer les différences de dégradation obtenues sur des substrats similaires ou sur un même substrat analysé à différents instants t . Ainsi, les mesures des paramètres globaux (MV, MS ou encore DCO) sur les substrats à étudier, ne suffisent pas pour expliquer les différences sur les performances de dégradation anaérobie obtenues à partir d'un même type de substrat. Il est donc important de s'intéresser à la composition et à l'origine du substrat en caractérisant plus spécifiquement les composés organiques à l'origine de la biodégradation *via* différentes méthodes d'extraction permettant la séparation des composés organiques en fonction de leurs propriétés chimiques ou physiques par exemple.

L'évaluation de la biodégradabilité de L_{DMA} par application d'un test BMP a déjà fait l'objet de quelques études (O'Connor *et al.*, 1990 ; Hombach *et al.*, 2003 ; Amaral *et al.*, 2007 ; Pastor *et al.*, 2013). Le Tableau 15 résume les conditions expérimentales des tests BMP développés et adaptés à l'évaluation de la dégradabilité anaérobie de L_{DMA} .

Tableau 15 : Conditions expérimentales de tests BMP appliqués à des L_{DMA} en batch

		Imen <i>et al.</i> , 2009		Pastor <i>et al.</i> , 2013
[DCO] du L _{DMA}		15 g.L ⁻¹		36 g.L ⁻¹
Inoculum		Boues anaérobies d'une lagune de stockage des L _{DMA}	Boues anaérobies utilisées pour le traitement des eaux usées de production d'huile d'olive	Fumier de vache digéré
Ratio I/S		1/9 (volume/volume)	5/100 (volume/volume)	2 (MO)
Conditions expérimentales	Température	37°C		38°C
	Incubation	54 jours		47 jours
	Agitation	150 rpm		nd
Pourcentage d'élimination de la DCO		48%	61%	nd
Production de méthane		0,1 L CH ₄ . gDCO _{éliminé} ⁻¹	0,12 L CH ₄ . gDCO _{éliminé} ⁻¹	0,68 L CH ₄ . gMVS ⁻¹
Pourcentage de méthane dans le biogaz		61%	77%	73%

I/S : ratio Inoculum/Substrat ; rpm : Rotation par minute ; nd : Non déterminé

Compte tenu du nombre restreint d'études sur le BMP de L_{DMA} dans la littérature, aucune condition optimale ne peut être ressortie. Il s'avère donc indispensable de développer un test adapté à ce substrat en considérant les paramètres impactant la biodégradation anaérobie.

3.2.3 Application d'un plan d'expériences pour le développement d'un test de biodégradabilité adapté au L_{DMA}

3.2.3.1 Méthodes d'expérimentation

Lorsque la biodégradabilité anaérobie d'un substrat donné est recherchée, il paraît nécessaire de développer un test BMP adapté à ce substrat *via* une expérimentation. L'objectif est alors de déterminer les niveaux optimaux des paramètres maximisant la production de méthane.

Trois méthodes d'expérimentation distinctes peuvent être utilisées pour développer et optimiser le système dans des conditions les plus fiables et les plus économiques possibles : la variation d'un seul facteur à la fois, un plan factoriel complet et un plan factoriel fractionnaire. Le Tableau 16 propose un comparatif de ces méthodes d'expérimentation les plus générales.

Tableau 16 : Comparaisons des méthodes d'expérimentation les plus générales

Méthode	Mise en œuvre	Avantages	Inconvénients
Variation d'un seul facteur ²⁹ (ou paramètre) à la fois	Un nouveau facteur ou une nouvelle modalité de ce facteur est testé(e) en fonction des résultats obtenus précédemment.	-	- Coûteux ++ - Aléatoire - Evaluation des effets conditionnels ³⁰ des facteurs - Long ++
Plan factoriel complet	Toutes les modalités de chaque facteur sont testées. Par exemple, un plan de 7 facteurs à 2 modalités comportera $2^7 = 128$ expériences.	- Exhaustif - Précis	- Coûteux + - Fastidieux - Long +
Plan factoriel fractionnaire	Choix judicieux d'une fraction du plan factoriel complet permettant de tester un grand nombre de facteurs avec un minimum d'expériences.	- Précis - Rapide - Méthode la moins coûteuse	-

Les inconvénients majeurs que présente la variation d'un seul facteur à la fois, ont laissé place au développement de stratégies expérimentales plus efficaces, appelées « plan d'expériences ». Cette méthode des plans d'expériences a été mise au point au cours des années 30 par le mathématicien britannique Fisher R.A. dans le cadre d'études agronomiques (Fisher, 1935). Elle a pris un essor considérable avec le développement de l'informatique et la puissance de calcul qui l'accompagne. De nos jours, les plans d'expériences sont mis en œuvre dans de nombreux domaines tels que l'agronomie, le développement industriel, la recherche fondamentale et appliquée (Mohajeri *et al.*, 2010 ; Yu *et al.*, 2010 ; Han *et al.*, 2012) ou encore la chimie analytique. En effet, les plans d'expériences permettent de sélectionner avec certitude les combinaisons facteur/niveau les plus favorables à la réponse³¹ attendue tout en minimisant le nombre d'essais et les coûts. De plus, l'expérimentation factorielle qu'ils proposent (tous les facteurs varient simultanément) permet de réduire les délais de cette phase laboratoire. Cependant, la mise en œuvre de toutes les combinaisons facteur/niveau d'un plan factoriel complet nécessite un nombre d'essais très élevé dépassant les limites de faisabilité tant en temps qu'en coût. Les plans d'expériences factoriels fractionnaires permettent alors de réduire le nombre d'expériences à effectuer sans pour autant perdre sur la qualité des résultats recherchés.

²⁹ Variables ayant une influence sur la réponse et sur lesquelles l'expérimentateur peut agir. Ils varient selon plusieurs niveaux (ou modalités).

³⁰ L'effet d'un facteur est conditionnel s'il dépend d'une combinaison précise des autres facteurs. Il est plus pertinent d'évaluer l'effet moyen d'un facteur quelle que soit la combinaison des autres facteurs.

³¹ Grandeur à laquelle s'intéresse l'expérimentateur. Son suivi permet d'évaluer l'effet positif attendu.

Le caractère orthogonal³² d'un plan est une condition indispensable pour analyser correctement l'influence des niveaux des différents facteurs, car il est possible d'effectuer des essais dans des conditions variées. *De facto*, les plans factoriels complets présentent cette propriété d'orthogonalité tandis que les plans factoriels fractionnaires ne la possèdent pas systématiquement.

3.2.3.2 Les plans d'expériences

• **Méthodologie générale des plans d'expériences**

L'usage de plans d'expériences doit s'inscrire dans une méthode logique et rigoureuse. La première phase consiste à préparer le plus précisément l'expérimentation en définissant le système à étudier, en posant la ou les questions auxquelles il faut répondre et en faisant un inventaire des informations et méthodes à disposition. Cette réflexion préalable doit notamment permettre de :

- Préciser avec soin la ou les réponse(s) qui seront enregistrée(s) à chaque essai ;
- Rechercher tous les facteurs pouvant influencer sur le processus étudié ;
- Définir les niveaux à tester pour chacun des facteurs (domaines d'étude) ;
- Envisager les erreurs systématiques possibles pour éventuellement s'en affranchir ;
- Prévoir les contraintes expérimentales possibles ;
- Organiser des essais supplémentaires pour évaluer l'erreur expérimentale si besoin.

Le choix d'une méthode d'expérimentation, constituant la seconde phase, peut ainsi être fait en tout état de cause. Enfin, la troisième phase correspond à la réalisation des essais puis à l'interprétation des résultats après s'être assuré de leur fiabilité et de leur qualité. Toutefois, si les questions posées initialement n'ont pas toutes trouvées réponse ou si les premiers résultats soulèvent de nouvelles interrogations, des expériences supplémentaires peuvent être entreprises pour venir compléter l'étude.

• **Plans d'expériences classiques**

Les plans factoriels complets et fractionnaires (Tableau 16) sont basés sur des modèles mathématiques du premier degré. Ils couvrent la plupart des besoins des expérimentateurs lors d'une étude de dégrossissage : ils sont donc employés dans la majorité des cas. Cependant, de nombreux autres plans, à 2 ou plusieurs niveaux et du premier ou du second ordre, ont été mis au point pour répondre à des situations plus spécifiques (Goupy, 2006). Une liste non exhaustive de ces plans d'expériences ainsi que leurs domaines d'utilisation sont évoqués Tableau 17.

³² Un plan est dit orthogonal lorsque toutes les combinaisons de niveau de facteur sont envisagées : pour tous les couples de facteur (Fi, Fj), toutes les modalités du facteur Fj apparaissent un même nombre de fois à chaque modalité du facteur Fi.

Tableau 17 : Plans d'expériences les plus classiques (liste non exhaustive) (d'après Goupy, 2006)

Type de plan - Exemples		Domaine d'utilisation - Limites
Plan à 2 niveaux	Plan de Koshal	<ul style="list-style-type: none"> - Pratique pour dégrossir un problème ; - Donne directement les effets principaux des facteurs ; - Cependant, pas d'évaluation des interactions et peu utilisé.
	Plan de Rechtschaffner	<ul style="list-style-type: none"> - Plan factoriel fractionnaire simplifié ; - La détermination des effets des facteurs et des interactions ne va pas au-delà de l'ordre 2, toutes les autres interactions étant supposées nulles.
	Plan de Plackett et Burman	<ul style="list-style-type: none"> - Permet des expérimentations ayant un nombre d'essais intermédiaire de celui des plans factoriels ; - Pas d'évaluation des interactions.
	Plan super-saturé	<ul style="list-style-type: none"> - Utile lorsqu'il y a beaucoup de facteurs à examiner et qu'il est probable que peu d'entre eux soient influents sur la réponse - Interprétation pas toujours évidente.
	Table de Taguchi	<ul style="list-style-type: none"> - Plan de Plackett et Burman pour lequel les facteurs peuvent prendre des valeurs autres que des valeurs binaires ; - Plan factoriel fractionnaire orthogonal ; - Evaluation des interactions possible.
Plans à plusieurs niveaux	Carré latin	<ul style="list-style-type: none"> - Plan fractionnaire permettant l'étude de 3 variables discrètes prenant chacune 3 niveaux au cours de 9 essais ; - Représentation de tous les niveaux au cours des essais sans répétition ; - Pas d'évaluation des interactions.
	Carré gréco-latin	<ul style="list-style-type: none"> - Plan fractionnaire permettant l'étude de 4 variables discrètes prenant chacune 4 niveaux au cours de 16 essais ; - Plan orthogonal ; - Evaluation des interactions jusqu'à l'ordre 2.
	Plan de Youden	<ul style="list-style-type: none"> - Plan fractionnaire permettant l'étude de 2 variables discrètes prenant chacune au moins 4 niveaux au cours de 16 essais.
	Plan à niveaux mixtes	<ul style="list-style-type: none"> - Autant de variables discrètes que souhaité et chacune prend le nombre de niveaux nécessaires à la bonne exécution de l'étude ;

Tableau 17 : Plans d'expériences les plus classiques (liste non exhaustive) (d'après Goupy, 2006) (suite)

Type de plan - Exemples	Domaine d'utilisation - Limites
Plan pour surface de réponse	- Plan du second degré utilisé pour les variables continues ; - Très utile lorsque les facteurs se situent près d'une valeur limite (minimum ou maximum).
	Plan composite - Adapté à une acquisition progressive des résultats : il peut compléter un premier plan factoriel dont les résultats sont insuffisamment expliqués par un modèle du premier degré.
	Plan de Doehlert - Ajout facile d'expériences supplémentaires ; - Mis en œuvre avec un nombre quelconque de facteur.
	Plan de Box-Behnken - Possibilité de privilégier la justesse du modèle ou une répartition homogène de l'erreur de prévision des réponses (critère d'isovariance par rotation).
	Plan hybride - Permet d'approcher 2 des critères d'optimalité : l'orthogonalité et l'isovariance par rotation.
	Plan de Mozzo - Plan séquentiel ; - Nombre de niveaux d'étude restreint ; - Ajout possible d'essais.
Plan de mélange	- Utile pour tester différentes proportions de constituants dépendants les uns des autres, la somme des proportions étant toujours égale à 100% (p. ex., optimisation d'une recette).
Plan Booléen	- Permet l'exploitation d'un plan factoriel à 2 niveaux si les outils classiques (régression linéaire, analyse de la variance) ne le permettent pas et si les facteurs varient selon uniquement 2 valeurs.
Plan pour simulations numériques	- Permet une simulation numérique à moindre frais ; - Absence d'erreur expérimentale ; - Permet d'obtenir une tendance générale des réponses ; - Permet une bonne adaptation aux différentes zones du domaine d'étude ; - Modèle très complexe à élaborer.

3.2.3.3 La méthode de Taguchi (cas des systèmes statiques³³)

La méthode de Taguchi date du milieu des années 1980. Elle a pour objectif (i) de simplifier le protocole expérimental en réduisant de manière importante le nombre d'essais tout en gardant une bonne précision et (ii) de mettre en évidence les effets moyens des facteurs sur la réponse. Le type de plan utilisé correspond à un plan factoriel fractionnaire orthogonal (Tableau 17). Cette méthode constitue l'une des stratégies les plus connues et employées pour optimiser un processus industriel (Sabre, 2007). Ce succès dans les secteurs industriels a suscité l'intérêt d'autres communautés telles que les statisticiens ou les chercheurs. Ainsi, dans le domaine de la recherche, tous domaines scientifiques confondus sur les 10 dernières années, 9% des presque 52 000 documents utilisant un plan d'expériences (articles, revues bibliographiques et conférences) ont mis en œuvre la méthode de Taguchi. Plus précisément, en sciences environnementales (9% de la totalité des documents), ce type de plan d'expériences a été utilisé dans 5% des cas sur cette même période (Figure 25).

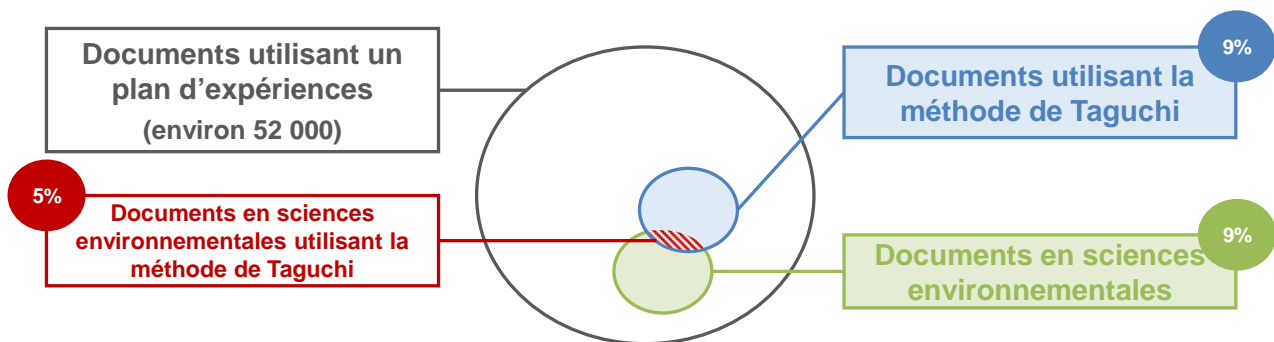


Figure 25 : Poids de la méthode de Taguchi dans la littérature scientifique (données Scopus)

Ainsi, plus de 280 documents ont été publiés en 30 ans en sciences environnementales, et depuis 2005, le recours à la méthode de Taguchi est en quasi constante évolution (Figure 26). De ce fait, l'utilisation de cette méthode au cours de travaux de recherche dans le domaine des sciences environnementales semble appropriée.

³³ Un système statique est caractérisé par des paramètres d'entrée fixes et par une réponse unique pour chaque essai.

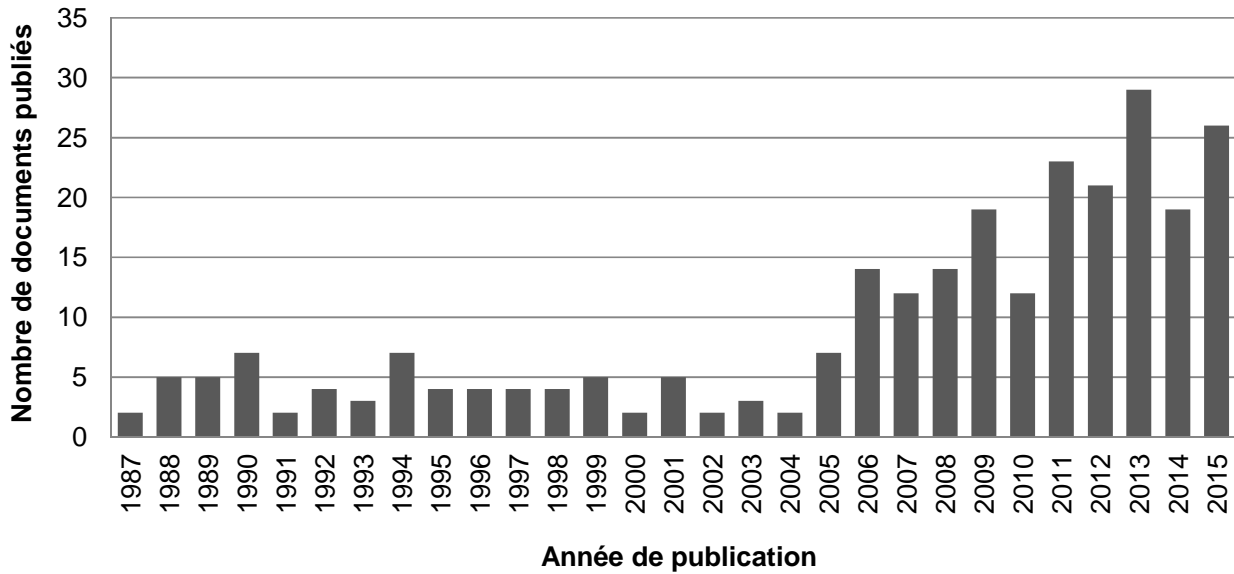


Figure 26 : Publication de documents en sciences environnementales employant la méthode de Taguchi (données Scopus)

3.3 Evaluation des interactions entre le sol et la matière organique

3.3.1 Tests de lixiviation

Le principal objectif d'un test de lixiviation est d'estimer la capacité de relargage d'une matrice donnée vis-à-vis d'un composé. Ce test permet notamment de connaître le type et la quantité totale de charge polluante susceptible d'être mobilisée en un temps donné. En effet, la lixiviation correspond à une extraction liquide/solide d'un support solide par une solution aqueuse. Les tests de lixiviation renseignent donc sur la disponibilité d'un constituant potentiellement mobilisable à partir d'une matrice poreuse telle que le sol, sous des conditions de lixiviation plus ou moins agressives. La quantité de matière lessivable représente alors la fraction soluble des sols susceptible d'être entraînée par les eaux en contact avec cette matrice.

En science du sol, la lixiviation est considérée comme une migration de composés solubles (molécules, ions) aux dépens du sol ou de certaines de ses parties. La notion de lessivage, traduisant un entraînement mécanique des particules fines du sol et pouvant s'ajouter à la lixiviation, est aussi mise en jeu (Lespagnol, 2003 ; Gobat et al., 2010). Ces deux mécanismes de transfert étant simultanément observés dans les sols, le terme lixiviation sera utilisé pour considérer ces deux processus au cours de ce travail.

En considérant les conditions spécifiques de lixiviation appliquées aux systèmes étudiés, il devrait être possible, a priori, de fournir une estimation de la masse maximale de substances pouvant être mobilisées à très longue échéance (de l'ordre de quelques décennies) (Kosson *et al.* 1996) ou dans un environnement naturel extrême (Blanchard, 2000). Différents tests de lixiviation, dont les conditions opératoires sont supposées reproduire les phénomènes *in situ*, ont été développés à l'échelle du laboratoire (Kosson *et al.*, 1996). Leurs principales caractéristiques sont présentées Tableau 18.

Tableau 18 : Caractéristiques des différents types de test de lixiviation (adapté de François, 2004).

Type de test	Caractéristiques
Test à l'équilibre	<ul style="list-style-type: none"> - Système agité ; - Solubilisation importante des particules.
Test dynamique	<ul style="list-style-type: none"> - Matrice mise en suspension ; - Plusieurs extractions successives.
Test statique	<ul style="list-style-type: none"> - Sur bloc massif granulaire compacté ; - Transferts par diffusion et mouvement brownien.
Test en colonne	<ul style="list-style-type: none"> - Liquide percolant à travers un support solide ; - Transferts principalement convectifs et dispersifs.

Dans la littérature, divers types de modes opératoires normés pour les tests de lixiviation sont rencontrés, et la plupart des tests ont été mis au point pour la lixiviation de déchets. Cependant, la lixiviation des sols ne connaît actuellement aucune procédure standardisée et la législation française ne s'est pas encore dotée de norme spécifique. Seule des lignes directrices ont été émises par l'OCDE en 2004 à travers le guide n°312 (OCDE, 2004).

Le choix de la méthode de lixiviation dépend essentiellement de l'objectif visé et du degré et du type d'informations requises. Les tests de lixiviation par extraction (en batch) sont plus optimisés, répétables et rapides à mettre en place que les tests en colonne qui sont toutefois plus représentatifs des conditions réelles d'un milieu. En effet, l'estimation du relargage de composés d'un sol est plus représentative des conditions *in situ* lorsqu'elle est évaluée en colonne, les conditions recrées de percolation étant plus proches du fonctionnement d'un milieu naturel. Cependant, même si les tests de percolation donnent généralement des informations plus semblables aux conditions réelles, les tests en batch représentent une alternative relativement moins coûteuse et permettent d'accéder rapidement à des informations sur le comportement global d'un système (Hage et Mulder, 2004).

3.3.1.1 Tests en batch

Un test de lixiviation en batch consiste à mélanger un échantillon de sol avec un certain volume de solution sans la renouveler. Le mélange est effectué sur une période de temps relativement courte (de quelques heures à quelques jours) afin d'atteindre les conditions d'équilibre sans toutefois favoriser le développement d'une flore bactérienne pouvant les impacter. En fin de test, la phase liquide filtrée et analysée (Washington State Department of Ecology, 2003). Le modèle physique correspondant à cette situation en batch est un système complètement dispersé où les surfaces de toutes les particules de sol sont exposées et disponibles pour interagir avec la solution (Yong *et al.*, 1992).

L'extraction en batch peut se faire à l'eau ultrapure (EUP), avec une solution de pH et de force ionique définis, ou encore dans une solution contenant des espèces échangeables avec la phase solide (comme des molécules organiques). Le test en batch permet la quantification de la fraction soluble, c'est-à-dire la fraction mobile (fraction biodisponible et facilement lixiviable à l'eau) ou adsorbée de manière non spécifique dans la matrice du sol, et dissoute lors de la mise en équilibre sous agitation. Les protocoles d'extraction de ces fractions sont décrits par de nombreux auteurs (Ure, 1996 ; Blanchard, 2000 ; Cappuyns et Swennen, 2008 ; Cappuyns, 2012).

De nombreux facteurs spécifiques liés au protocole, aux polluants et aux conditions du milieu peuvent influencer les résultats en termes de quantité de polluant et de type de molécules mobilisées (Heasman, 1997). Les principaux paramètres pouvant influencer sur la lixiviation ainsi que leurs impacts sont regroupés Tableau 19.

Le relargage des polluants au cours du test de lixiviation peut donc être lié à des paramètres différents et interdépendants tels que la nature du solvant utilisé, le rapport liquide/solide (L/S), les conditions du milieu (température, pH, potentiel redox, etc.), la durée de lixiviation et le type d'agitation (Fällman et Aurell, 1996). Des paramètres physiques plus spécifiques au sol (homogénéité, taille des particules, porosité, perméabilité, etc.) peuvent également influencer l'extraction des polluants en condition de lixiviation.

Tableau 19 : Paramètres influençant le relargage de polluants en conditions de lixiviation

Paramètres	Valeurs relevées	Impact sur la lixiviation
Granulométrie du sol	- 0,2 – 2 mm ; - 20 µm – 0,2 mm ; - 2 – 20 µm ; - < 2 µm.	Surface d'échange
Durée de lixiviation	- 2 min à 48 heures	Quantité de polluants extraite
Rapport liquide/solide (L/S)	- 1/1 - 10/1 - Lixiviations successives	
pH	- Neutre	Type de polluants extrait
Nature de la solution d'élution	- Eau (déméralisée ou ultra pure) ; - Solution acide tamponnée ; - Solution organique.	
Agitation	- 30 à 250 rpm	Homogénéisation du système
Température	- 20°C	Echanges liquide/solide

Globalement, il est observé que la nature de la solution d'élution est un paramètre clé de la lixiviation. L'utilisation d'une solution acide tamponnée permet d'extraire certaines fractions de polluants solubilisables en milieu acide comme les métaux alors qu'une solution de type organique solubilise des polluants plus hydrophobes. L'EUP est la solution la plus couramment utilisée car l'analyse en est simplifiée par la suite.

Le rapport L/S conditionne la quantité de polluants extraits. S'il est trop faible, il peut conduire à une saturation de la solution. De l'ordre de 10/1, il permet d'extraire le maximum de composés. Les faibles rapports sont toutefois utilisés de manière à concentrer les composés extraits notamment dans le cadre d'étude portant sur la toxicité. Des lixiviations successives avec renouvellement des solutions peuvent également être réalisées et donnent accès à la capacité maximale de relargage. Les tests de lixiviation en batch s'appuient généralement sur la norme européenne NF EN 12457-2 qui préconise un rapport liquide/solide de 10. Cette valeur est aussi recommandée par l'Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis (EPA) en tant que rapport optimum (Yong et al., 1992).

Quelle que soit la nature de la solution d'élution et le rapport L/S appliqué, la quantité de composés extraits est conditionnée par la durée de lixiviation qui est généralement fixée entre 24 et 48 heures pour les sols. La durée de lixiviation doit être suffisamment longue pour permettre à un équilibre chimique de s'établir, l'influence de la cinétique de la réaction n'étant pas correctement appréhendée pour une mise en contact de moins de 24 heures (Kalbe *et al.*, 2008).

Cependant, la durée de lixiviation ne doit pas être trop longue pour que les échanges chimiques ne soient pas influencés par la présence de processus biologiques (Parodi *et al.*, 2011). En effet, les principaux mécanismes mis en jeu au cours de la lixiviation sont de type physico-chimique et dépendent notamment de la disponibilité, de l'extractibilité et de la mobilité des composants du sol.

D'autres facteurs plus spécifiques à la chimie du milieu tels que le pH ou les conditions d'oxydoréduction influencent les mécanismes mis en jeu au cours de la lixiviation (complexation avec des composés inorganiques et organiques, processus de précipitation ou de sorption, etc.) et donc la mobilité des espèces (Kalbe *et al.*, 2008). Ces facteurs sont imposés par le type de solide ou par la nature de la solution de lixiviation. Les échanges entre liquide et solide sont également facilités par une température élevée et une agitation suffisante à l'homogénéisation du système. La température est toutefois rarement prise en compte dans les protocoles de lixiviation. De plus, en conditions aérobies, l'agitation du milieu permet de garantir une répartition homogène de l'oxygène dans le milieu.

Les tests en batch sont réalisés dans des conditions optimales qui ne reproduisent pas les conditions du site et qui ne tiennent pas compte des processus biologiques sur la mobilité des espèces (Kylefors *et al.*, 2003). Les tests à considérer doivent donc être un compromis entre simulation de la réalité d'une part, et simplicité et répétabilité d'autre part (Hage et Mulder, 2004). Les tests de lixiviation en colonne sont donc nécessaires pour compléter une étude batch et permettre de mieux simuler le comportement des échanges dans un milieu où l'activité biologique peut influencer la mobilité des espèces.

3.3.1.2 Tests en colonne

Le test de lixiviation en colonne est probablement plus réaliste vis-à-vis des conditions réelles du terrain. Lewis et Sjöstrom (2010) définissent la colonne de sol comme un bloc discret de sol, situé soit à l'extérieur soit dans un laboratoire, permettant de contrôler ou de mesurer l'infiltration, d'incorporer des équipements pour la récupération totale de l'effluent et de modéliser l'écoulement à une dimension. Ces conditions sont habituellement respectées en enfermant la colonne de sol dans un matériau rigide et imperméable, à la fois pour des raisons structurelles et aussi pour prévenir la perte de flux.

Les tests de percolation permettent de simuler les mécanismes bio-physicochimiques impliqués dans le transfert des composés de la phase solide vers la phase liquide. Les échanges sont conditionnés par les paramètres physico-chimiques du milieu (pH, conductivité, température, etc.), mais aussi par les conditions de percolation (vitesse, débit, temps de percolation, etc.).

Les dispositifs utilisés sont de forme cylindrique, assimilables à des colonnes dont la hauteur varie de quelques centimètres à quelques dizaines de centimètres (Hu, 2012) et contiennent de quelques grammes à plusieurs kilogrammes de sols. Les tests de lixiviation en colonne peuvent être réalisés sur des colonnes de sol non remanié, permettant de conserver la structure du sol d'origine, ou sur des couches uniques ou multiples reconstituées. De manière générale, ces dispositifs se composent d'un système de collecte de la solution, d'un système d'injection d'eau et parfois d'un système de chauffage pour les études s'intéressant aux conditions optimales de dégradation. Les paramètres de suivi sont toutefois différents d'une étude à l'autre selon l'objectif visé.

Généralement, les conditions climatiques qui impactent principalement sur la température et les infiltrations d'eau ne sont pas ou peu prises en compte lors des essais pilotes (Tränkler *et al.*, 2005). Ces conditions sont propres à chaque site et les auteurs s'attachent généralement à ne considérer que les conditions de pluviométrie locale pour simuler sur colonne les volumes d'eau à injecter et les débits de percolation.

3.3.2 Test d'écotoxicité

L'enrichissement des sols par apport d'une matière organique anthropique soulève la question des risques écotoxicologiques associés à la phytotoxicité de ces composés organiques pour des cultures, et donc de leur impact sur la germination et la croissance des végétaux.

La germination est l'ensemble des événements qui commencent par l'étape cruciale d'absorption de l'eau par la graine et se termine par l'élongation de l'axe embryonnaire et l'émergence de la racine. La germination est inhibée par la présence de polluants tels que les EMs dans les sols soit au niveau de la capacité germinative qui peut être divisée par 3, soit au niveau de la vitesse de germination des graines qui peut être diminuée d'un facteur 2 (Verney *et al.*, 2009).

Les réponses des organismes à un contaminant du sol ne sont pas forcément affectées par la concentration totale du contaminant dans le sol, mais par la fraction qui est biologiquement disponible sur un temps donné en fonction des conditions particulières du sol (Harmsen *et al.* 2005). Elles dépendent également de phénomènes de synergie ou d'antagonisme entre polluants qui sont particulièrement complexes à étudier. Ainsi, déterminer la biodisponibilité des contaminants organiques est une étape nécessaire pour déterminer les risques écotoxicologiques pour les organismes vivants dans ces sols.

Les échanges en éléments nutritifs entre la phase solide, la solution de sol, les microorganismes du sol et le réseau racinaire vont être impactés à la fois par le pH du milieu, le potentiel redox et

la présence de composés organiques qui vont alors jouer le rôle de ligands (Figure 27). En effet, certaines études ont montré que l'inhibition de la germination de graines sur sol pollué peut être due aux pH extrêmes (Varney *et al.*, 2009). L'apport en composés organiques va déstabiliser les équilibres chimiques, à la fois dans l'échange des protons mais aussi en modifiant le potentiel redox du milieu et en favorisant la formation de complexes entre les EMs et les molécules organiques. Peu d'études ont porté sur l'impact de fractions organiques extraites sur la stabilité de la solution du sol et sur l'équilibre global du système, dont la biodisponibilité des espèces.

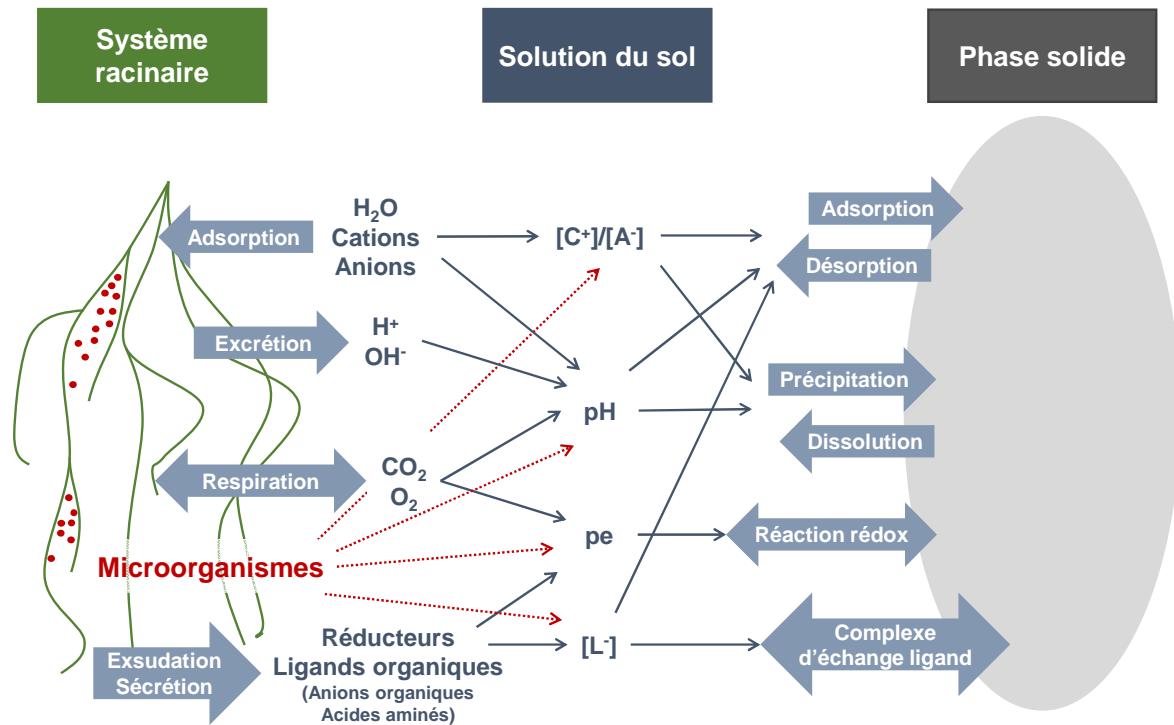


Figure 27 : Interactions chimiques induites par les activités racinaires (et microbiennes) (d'après Hinsinger 2001 ; Hinsinger *et al.* 2005)

Afin d'apprécier le degré d'inhibition de la germination ou de la croissance des végétaux, des mesures de photosynthèse nette et des paramètres de fluorescence de la chlorophylle peuvent être envisagées. La mesure des masses de matières fraîches et sèches des parties aériennes et souterraines des plantes permettent de mettre en évidence les différences de production de biomasse liées à l'absorption de la MO (Maraghni *et al.*, 2010 ; Yingli *et al.*, 2010 ; Lamhamdi *et al.*, 2011). Pour minimiser davantage les sources de biais, les semences destinées aux tests sont au préalable désinfectées (HgCl₂, 0,1 % ; NaOCl 5% ou 10% ; Ethanol, etc.) pendant des durées allant d'1 à 15 min, puis rincées généralement à l'EUP afin d'éviter les infections dues aux champignons et certaines bactéries (Li *et al.*, 2007 ; Benmahioul *et al.*, 2009 ; Maraghni *et al.*, 2010 ; Yingli *et al.*, 2010 ; Lamhamdi *et al.*, 2011). Les semences étant souvent à l'état de

dormance, il est souhaitable de la lever en les imbibant dans de l'eau pendant 24h afin que chaque semence ait le même pouvoir de germination. Les expériences de germination sont réalisées soit sous serre, soit dans la nature (simulation des conditions naturelles) tout en respectant un minimum de luminosité (12 à 16h de lumière et 8 à 12h d'obscurité) (NF X 31-201 ; NF X 31-202 ; Lamhamdi *et al.*, 2011).

Dans leur dossier de synthèse sur l'impact environnemental de composts d'origine urbaine, Houot *et al.* (2005) déclarent que les tests de phytotoxicité par mesure de germination sur la laitue et la tomate montrent clairement une toxicité des composts utilisés à forte concentration (> 50%). Ils constatent qu'en raison de leur forte salinité et de leur pH, les mélanges sont défavorables à la germination. Pour tous les composts étudiés, la croissance est inférieure dans les mélanges avec composts par rapport au témoin standard avec tourbe. Les auteurs ne précisent pas si la phytotoxicité est liée à la matière organique anthropique ou à la présence éventuelle de métaux et métalloïdes dans les composts.

Actuellement le retour au sol de déchets ménagers après valorisation matière (compostage, méthanisation) pose la question du devenir sur le long terme des composés organiques d'origine anthropique, leur impact sur la biodisponibilité des espèces et l'effet de germination de sols ainsi enrichis en molécules organiques. La complexité de ces composés organiques à la fois en termes de structure et de réactivité avec leur environnement rend nécessaire leur étude à l'échelle de familles de molécules et non selon une approche trop globale telle que le compost ou le lixiviat. Il est donc intéressant de pouvoir étudier le rôle de composés organiques extraits de L_{DMA} sur la germination et la croissance de végétaux.

PARTIE 2 : MATERIEL ET METHODES

1 Démarche expérimentale

Le fractionnement selon le caractère hydrophobe de la matière organique dissoute (MOD) d'un milieu liquide tel que les lixiviats de déchets ménagers et assimilés (L_{DMA}), permet de séparer et d'extraire les composés en 4 fractions distinctes : les acides de type humique (AH^*), les composés de type hydrophobe (HPO^*), les composés de type transphilique (TPH^*) et les composés de type hydrophile (HPI^*). Le protocole de cette extraction sélective ne permet pas d'obtenir des composés AH^* et HPI^* complètement purifiés, ceux-ci étant mélangés à des composés non désirables tels que les éléments métalliques (EMs) ou de fortes teneurs en sels. Les fractions HPO^* et TPH^* sont ainsi présentées comme les composés organiques les plus adaptés à une extraction-purification. Ces familles de molécules se situent à des stades du processus d'humification tels qu'il est encore possible de les biodégrader (Feuillade *et al.*, 2009). De plus, elles peuvent avoir un véritable intérêt en amendement (Tahiri *et al.*, 2014).

Pour répondre à l'objectif de valorisation de la MO issue de L_{DMA} , ce travail de thèse s'est déroulé en 2 temps (Figure 28).

Dans un premier temps, les fractions HPO^* et TPH^* de L_{DMA} sont extraites selon leur caractère hydrophobe ; caractérisées notamment via de la spectroscopie de fluorescence 3D, du fractionnement de taille ou encore de l'analyse élémentaire ; puis comparées à d'autres types de matières organiques naturelles afin d'évaluer le potentiel de substitution de cette MOD anthropique.

Dans un second temps, 2 axes de valorisation des fractions organiques extraites sont testés : une valorisation énergétique et une valorisation matière par amendement organique. Le test du potentiel bio-méthanogène (BMP) est tout d'abord adapté aux L_{DMA} via un plan d'expériences. Par la suite, 3 types de tests sont réalisés en laboratoire afin d'évaluer l'impact du caractère hydrophobe de la MOD sur le potentiel bio-méthanogène d'un L_{DMA} : des tests avec le L_{DMA} seul, des tests avec ses fractions HPO^* et TPH^* extraites seules et des tests avec le L_{DMA} dopé avec ses fractions organiques extraites. Les caractéristiques globales des digestats sont suivies au cours du test BMP, et une détermination spécifique des propriétés de la MOD, via le fractionnement selon le caractère hydrophobe et l'indice SUVA, permet d'évaluer son impact sur la production de méthane.

Une valorisation matière est expérimentée dans un deuxième temps, par évaluation du potentiel agronomique des fractions HPO^* et TPH^* extraites. Des essais en batchs et en colonnes permettent d'intégrer les phénomènes de mobilisation et/ou rétention des espèces par voie

chimique et par voie biologique. Les tests en batch permettent d'estimer la part de composés organiques potentiellement mobilisables et adsorbables par les horizons de sol un à un, tandis que les tests en colonne simulent un amendement organique à l'échelle du profil du sol permettant ainsi d'évaluer les effets sur la globalité du système. Enfin, l'adsorption par les espèces végétales des fractions HPO* et TPH* amendées et le contrôle de leur caractère non toxique sont évalués par des essais de phytotoxicité menés sur la tomate et le maïs. Les jus de lixiviation issus des tests en batch et les percolats résiduels issus des tests en colonne sont analysés globalement et une caractérisation approfondie de la MOD est réalisée par spectroscopie de fluorescence 3D, fractionnement selon le caractère hydrophobe et détermination de l'indice SUVA. L'amendement organique des fractions HPO* et TPH* extraites de L_{DMA} est simulé sur un sol pauvre en C_{org} prélevé à Kara (La Kara, Togo), l'objectif étant d'améliorer ses caractéristiques. Un sol français riche en C_{org} échantillonné à Chamberet (Corrèze, France) est traité parallèlement dans les mêmes conditions expérimentales : il sert de référence tout au long de l'étude.

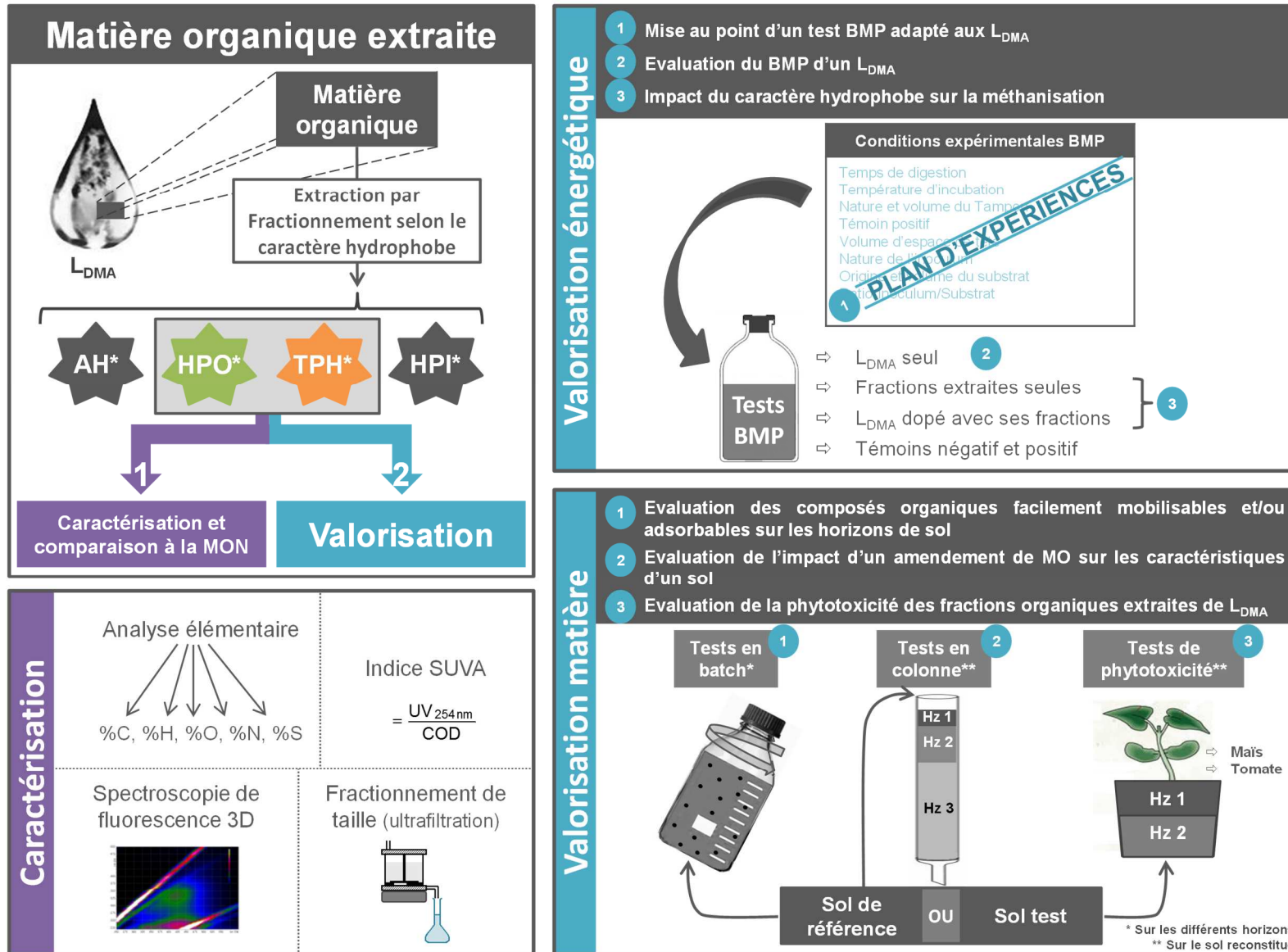


Figure 28 : Démarche expérimentale globale de cette étude

2 Fractions organiques extraites de L_{DMA}

2.1 Extraction des fractions

Les fractions HPO* et TPH* sont extraites de L_{DMA} par fractionnement selon le caractère hydrophobe. Pour obtenir efficacement ces molécules organiques, plusieurs étapes successives sont nécessaires (Figure 29). (i) L'évaluation de la concentration en carbone organique dissous (COD) du L_{DMA} permet de quantifier globalement sa charge organique et d'en déduire la pertinence de son choix : plus sa teneur en COD est élevée et plus il présente un intérêt pour l'étude, le potentiel d'extraction de la MOD étant élevé. (ii) Un premier fractionnement hydrophobe du L_{DMA} permet d'apprécier sa charge en fractions HPO* et TPH* : plus ces composés organiques sont présents dans le L_{DMA}, moins le volume nécessaire à l'extraction est important. Le L_{DMA} sélectionné doit donc obligatoirement être riche en fractions HPO* et TPH*. (iii) Après avoir sélectionné un L_{DMA} adapté à l'étude (caractéristiques données Tableau 28 (paragraphe 3.3.2), les fractions HPO* et TPH* sont extraites en quantités importantes pour disposer d'un stock de matière première pour les études de valorisation énergétique et d'évaluation du potentiel agronomique.

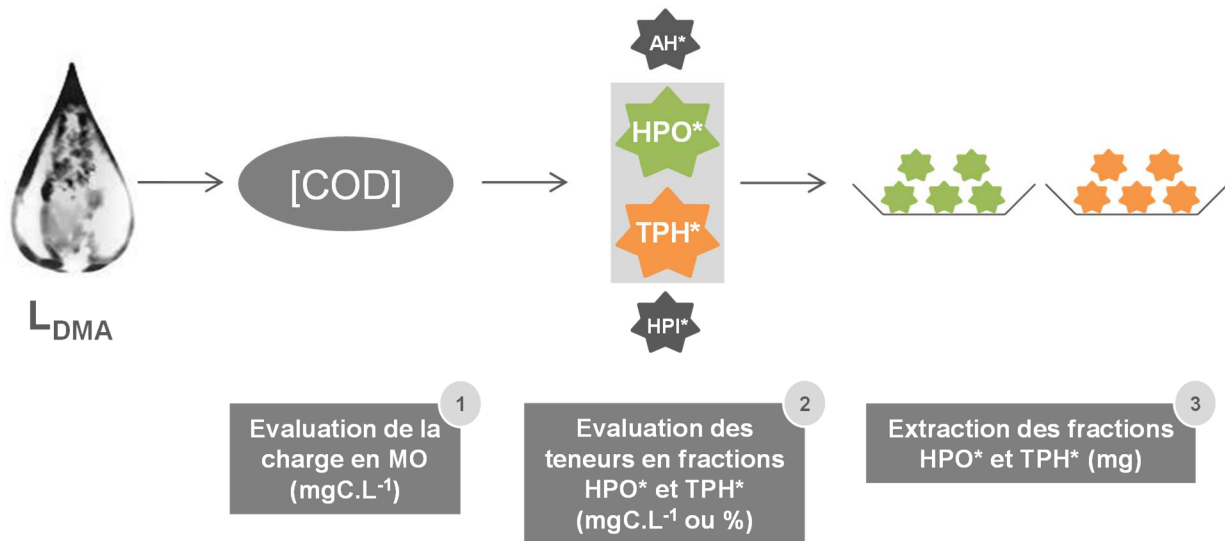


Figure 29 : Démarche expérimentale de l'extraction des fractions organiques

2.1.1 Évaluation du carbone organique dissous

La mesure du COD est réalisée à l'aide d'un COT-mètre SHIMADZU[®] TOC-L (précision $\pm 2\%$, limite de détection 50 $\mu\text{gC.L}^{-1}$). Une première étape d'acidification (HCl 1M) et de bullage à l'air synthétique (qualité 5.0, 3 min) permet de dégazer le carbone inorganique. L'échantillon est ensuite oxydé thermiquement à 720°C et le CO₂ produit par la combustion de la MO est quantifié

par infrarouge. La quantification du COD nécessite un étalonnage avec une solution connue d'hydrogénophthalate de potassium. L'analyse est effectuée en duplicat sur un échantillon préalablement filtré à 0,45 µm sur filtre en nitrate de cellulose et dilué si nécessaire (à l'eau ultra-pure) pour être dans la gamme de mesure de l'appareil (0-20 mgC.L⁻¹).

2.1.2 Fractionnement selon le caractère hydrophobe

Le fractionnement de la MO du L_{DMA} selon son caractère hydrophobe permet de séparer les molécules organiques en 4 fractions distinctes de caractère hydrophobe décroissant : les fractions AH*, HPO*, TPH* et HPI*. Le procédé utilisé est adapté de ceux proposés par Aiken *et al.* (1992), Croué *et al.* (1993) et Malcolm et MacCarthy (1992) (Figure 30).

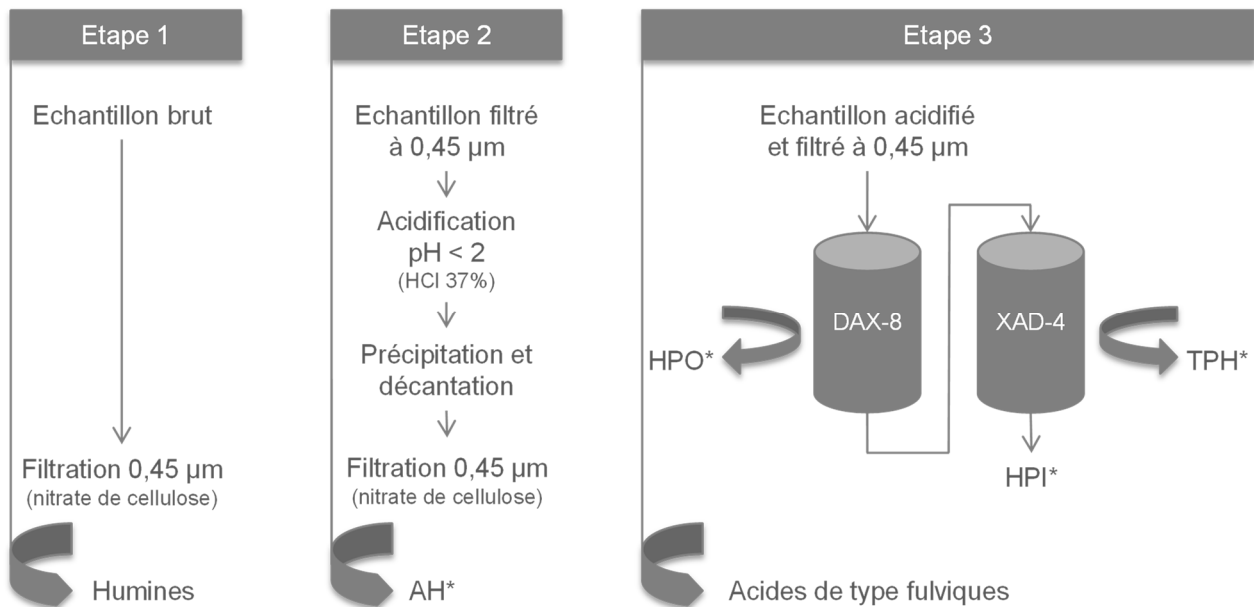


Figure 30 : Protocole de séparation des acides humiques et fractionnement de la matière organique selon le caractère hydrophobe

L'échantillon est tout d'abord filtré à 0,45 µm sur une membrane en nitrate de cellulose afin d'éliminer les particules et les humines insolubles à tout pH. Une seconde étape d'acidification à pH 2 (HCl 37%) et de filtration à 0,45 µm sur une membrane en nitrate de cellulose permet la précipitation et l'élimination des AH*. Enfin, une pompe péristaltique permet la percolation de l'échantillon acidifié et filtré, à un débit de 50 mL.h⁻¹, sur 2 colonnes en acier inoxydable montées en série et contenant respectivement de la résine DAX-8 et de la résine XAD-4. Les HPO* et TPH* sont adsorbés respectivement sur les résines DAX-8 et XAD-4 tandis que les HPI* ne sont pas retenus lors de ce protocole. La résine DAX-8 est de nature acrylique et présente une légère polarité tandis que la résine XAD-4, de type styrène-divinylbenzène, est non polaire. Toutes deux

se présentent sous la forme de billes de polymère macroporeux non chargé et nécessitent un conditionnement au méthanol suivi d'un rinçage à l'eau distillée à pH 2 jusqu'à ce que le COD de l'eau de rinçage soit inférieur à 0,2 mgC.L⁻¹. Le fractionnement hydrophobe est réalisé en duplicat.

Au cours de l'acidification à pH 2 (Etape 2, Figure 30), d'autres composés non solubles en milieu acide, tels que les EMs, précipitent avec les acides de type humique. De plus, la fraction HPI* n'étant pas retenue sur résine, elle est très chargée en sels et nécessite une purification contraignante à mettre en œuvre. Les protocoles de purification de cette fraction présentent des rendements faibles, inférieurs à 30% dans la majorité des cas (Pernet- Coudrier, 2008). Enfin, les nombreux réactifs utilisés sont susceptibles de modifier la structure des composés organiques. Le protocole de séparation utilisé ne permettant pas d'accéder à des fractions AH* et HPI* considérées comme pures à 100%, ces 2 fractions ne sont ni récupérées ni étudiées et l'étude se limite aux fractions organiques HPO* et TPH*.

Selon la charge de l'effluent à fractionner, le rapport entre les volumes d'échantillon et de résine (DAX-8 ou XAD-4) est modulé afin d'éviter la saturation des résines en molécules organiques. Labanowski et Feuillade-Cathalifaud (2003) ont déterminé qu'un facteur de capacité k' compris entre 0 et 100 est adapté au fractionnement d'échantillons chargés tels que les L_{DMA}. Ce paramètre a donc été fixé à 25 pour permettre le suivi correct de l'évolution de la MO tout en minimisant le volume d'échantillon utilisé (Berthe *et al.*, 2008). L'Équation 21 permet alors de calculer le volume nécessaire d'échantillon à fractionner pour un volume de résine fixe. Ainsi 156 mL d'échantillon sont utilisés pour 5 mL de résine.

Équation 21 : $V_{\text{éch}} = 2 \times V_0 \times (1 + k')$

$V_{\text{éch}}$: Volume d'échantillon (mL)

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

k' : Facteur de capacité fixé à 25

Les pourcentages de chaque fraction sont déterminés avec une erreur de ± 3 % par mesure du COD en entrée et en sortie de colonne, et en prenant soin d'évacuer les volumes morts dans les tuyaux et la colonne (Équation 22, Équation 23, Équation 24 et Équation 25).

Équation 22 : $\%AH^* = 100 \times \frac{COD_i - COD_{pH2}}{COD_i}$

$$\text{Équation 23 : \%HPO}^* = 100 \times \frac{\text{COD}_{\text{pH2}} - \text{COD}_{\text{DAX-8}}}{\text{COD}_i}$$

$$\text{Équation 24 : \%TPH}^* = 100 \times \frac{\text{COD}_{\text{DAX-8}} - \text{COD}_{\text{XAD-4}}}{\text{COD}_i}$$

$$\text{Équation 25 : \%HPI}^* = 100 \times \frac{\text{COD}_{\text{XAD-4}}}{\text{COD}_i}$$

COD_i : COD initial de l'échantillon (mgC.L^{-1})

COD_{pH2} : COD de l'échantillon après acidification à pH2 (mgC.L^{-1})

$\text{COD}_{\text{DAX-8}}$: COD de l'échantillon en sortie de DAX-8 (mgC.L^{-1})

$\text{COD}_{\text{XAD-4}}$: COD de l'échantillon en sortie de XAD-4 (mgC.L^{-1})

Les échantillons présentant un COD supérieur à 400 mgC.L^{-1} sont préalablement dilués avant leur passage sur résine (limite de rétention de la MO). Cette dilution modifie la force ionique et affecte la conformation et la réactivité de la MO (Schnitzer, 1991). Cependant, Labanowski (2004) a montré qu'une modification de la force ionique initiale d'un échantillon n'engendrait aucune modification de la rétention sur résine DAX-8 et XAD-4, l'acidification à pH 2 masquant très certainement l'effet potentiel de la modification de force ionique.

Après fractionnement, les résines sont régénérées à l'aide d'un mélange acétonitrile-eau (25-75% ; V/V) puis d'une solution de NaOH à 0,1 M.

2.1.3 Extraction des fractions organiques d'intérêt

Après avoir sélectionné un L_{DMA} riche en HPO* et TPH* (paragraphes 2.1.1 et 2.1.2), une concentration et extraction de ces fractions organiques par adsorption sur résines XAD est mise en œuvre. Le fractionnement de la MO du L_{DMA} selon son caractère hydrophobe est alors réalisé avec quelques adaptations.

Des colonnes ayant une capacité de 85 mL de résine sont utilisées nécessitant ainsi un volume de L_{DMA} de 2652 mL. Après adsorption des fractions HPO* et TPH* respectivement sur les résines DAX-8 et XAD-4 (paragraphe 2.1.2), les résines sont rincées à l'acide formique à pH 2 afin d'éliminer les ions (principalement les Cl^- dus à l'acidification de l'échantillon). Un test au nitrate d'argent permet de contrôler l'efficacité du rinçage. Les fractions HPO* et TPH* sont ensuite désorbées à l'aide d'un mélange acétonitrile-eau (75-25% ; V/V) injecté à 25 mL.h^{-1} . Un évaporateur rotatif (HEIDOLPH® WB 2000) permet de concentrer les fractions obtenues et d'éliminer les résidus d'acétonitrile et d'acide formique par évaporation sous vide réduit. Enfin,

après congélation à -20°C à l'aide d'une cryo-chambre rotative (HETO[®] CBN 18-50), les échantillons sont lyophilisés (HETO[®] Drywinner). Les fractions extraites sont récupérées sous forme de poudre et conservées pour leur utilisation ultérieure.

2.2 Caractérisation spécifique des fractions

Les fractions HPO* et TPH* extraites font l'objet d'une caractérisation spécifique. La répartition de leurs poids moléculaires apparents (PMA) est évaluée par ultrafiltration (UF) ; leur caractère aromatique est estimé par mesure de l'indice SUVA ; leurs principaux éléments de structure sont déterminés par analyse de la composition élémentaire ; et la réalisation de matrices d'excitation-émission de fluorescence (MEEF) par spectroscopie de fluorescence 3D permet de confirmer leurs caractéristiques hydrophobes.

2.2.1 Fractionnement de taille des fractions de MO extraites : utilisation de l'ultrafiltration

La répartition des PMA des composés constitutifs des fractions de MO extraites est déterminée par fractionnement de taille selon un protocole d'ultrafiltration (UF) utilisé en mode diafiltration (Lagier *et al.*, 2000 ; Labanowski et Feuillade, 2009).

L'échantillon est ultrafiltré à travers 3 membranes Ultracel[®] PL (Millipore) de seuils de coupure 30 kDa, 3 kDa et 0,5 kDa. Les molécules sont donc séparées en 5 fractions selon leur PMA : $0,45\ \mu\text{m}$ - $0,2\ \mu\text{m}$; $0,2\ \mu\text{m}$ -30 kDa ; 30 kDa-3 kDa ; 3 kDa-0,5 kDa et $< 0,5\ \text{kDa}$. Ces membranes, constituées de cellulose régénérée, ont des propriétés hydrophiles et une faible capacité d'adsorption. Avant leur première utilisation, elles doivent être rincées abondamment à l'eau ultra-pure (EUP) afin d'éliminer la glycérine servant à protéger leur surface de la déshydratation. Entre chaque utilisation, les membranes sont conservées à 4°C dans un mélange eau-éthanol (90-10% ; V/V) après avoir été rincées. Dès qu'une coloration est constatée sur la surface, elles sont régénérées dans un mélange de NaOH 0,1M et d'eau de javel à $100\ \text{mg.L}^{-1}$ pendant 30 min puis rincées abondamment à l'EUP.

Avant analyse, le pH des solutions de HPO* et TPH* est ajusté à $6,50 \pm 0,10$ (NaOH 0,1M) afin de préserver l'intégrité des membranes. Les échantillons sont préparés à une concentration de l'ordre de $20\ \text{mg.C.L}^{-1}$ afin de limiter les phénomènes de polarisation de concentration (Lagier *et al.*, 2000).

Le protocole d'ultrafiltration utilisé est présenté Figure 31. 40 mL d'échantillon filtré à 0,2 µm sur une membrane en nitrate de cellulose sont introduits dans une cellule d'ultrafiltration frontale Amicon® (Millipore) à agitation magnétique, équipée de la première membrane de seuil de coupure 30 kDa. Une pression de 3 bars est appliquée avec de l'air comprimé afin de permettre le passage de la solution à travers la membrane.

Le mode diafiltration consiste à garder un volume d'échantillon constant dans la cellule en ajoutant une solution de nitrate de sodium de force ionique et de pH similaires à ceux de l'échantillon analysé. Après avoir mesuré la conductivité électrique de l'échantillon (Conductimètre WTW® LF 538, cellule de mesure WTW® Tetracon 325 ; précision ± 0,5% pour -10°C < T < +55°C), la force ionique est calculée avec l'Équation 26 de Marion-Babcock (valable tant que la force ionique reste inférieure à 0,3 mol.L⁻¹). Une solution de NaNO₃ de même force ionique est préparée grâce à l'Équation 27 permettant de déterminer la masse à peser.

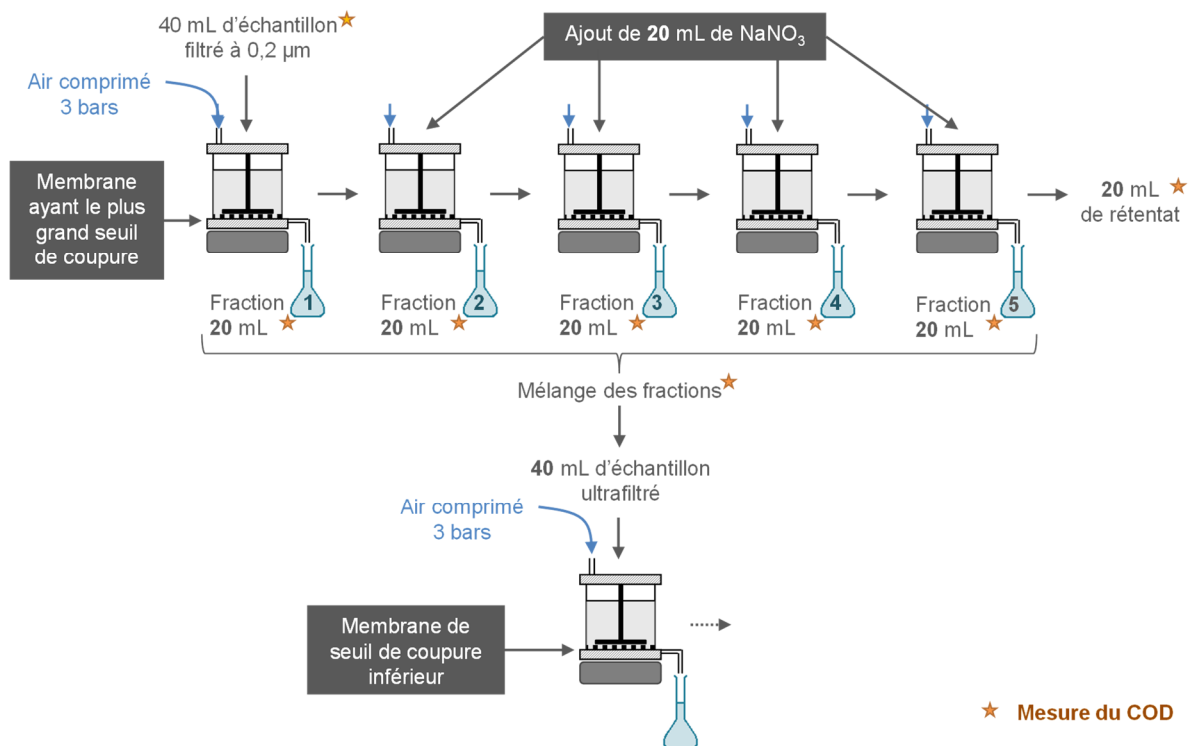


Figure 31 : Protocole du fractionnement de taille en mode diafiltration

Équation 26 : $\log I = 1,159 + 1,009 \times \log \chi$

I : Force ionique de l'échantillon (mmol.L⁻¹)

χ : Conductivité de l'échantillon (mS.cm⁻¹)

Équation 27 :
$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2$$

I : Force ionique de l'échantillon (mol.L⁻¹)

C_i : Concentration de l'ion i (mol.L⁻¹)

Z_i : Charge de l'ion i

Dès que 20 mL de filtrat sont récupérés (Fraction 1), 20 mL de solution de NaNO₃ sont introduits dans la cellule. L'échantillon est alors de nouveau filtré sur la même membrane et une deuxième fraction est récupérée. Ce schéma est répété entre 3 et 5 fois selon la concentration initiale de l'échantillon.

La concentration en COD est déterminée en entrée de membrane, dans chaque fraction récupérée ainsi que dans le rétentat final. Elle décroît de façon exponentielle dans les fractions à chaque itération. Les fractions dont la teneur en COD est considérée comme non négligeable (COD ≥ 10% du COD_{entrée de membrane}) sont ensuite mélangées, le COD de ce mélange étant lui-même mesuré. 40 mL de ce mélange sont introduits dans la cellule d'ultrafiltration équipée d'une membrane de seuil de coupure inférieur : le protocole d'ultrafiltration est alors répété jusqu'au seuil de coupure le plus faible. Les fractionnements sont réalisés en duplicat.

La part des fractions de PMA peut ainsi être évaluée par différence de COD entre l'entrée et la sortie de chaque seuil de coupure telle que défini dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Calcul des pourcentages des fractions ultrafiltrées

Fraction de PMA	Pourcentage de la fraction	Notation
0,45 µm-0,22 µm	$\%_{0,45-0,22} = 100 \times \frac{COD_{0,45} - COD_{0,22}}{COD_{0,45}}$	X ₁
0,22 µm-30 kDa	$\%_{0,22-30} = (100 - X_1) \times \frac{COD_{Rétentat\ 30kDa}}{COD_{Entrée\ 30kDa}}$	X ₂
30 kDa-3 kDa	$\%_{30-3} = (100 - X_1 - X_2) \times \frac{COD_{Rétentat\ 3kDa}}{COD_{Entrée\ 3kDa}}$	X ₃
3 kDa-0,5 kDa	$\%_{3-0,5} = (100 - X_1 - X_2 - X_3) \times \frac{COD_{Rétentat\ 0,5kDa}}{COD_{Entrée\ 0,5kDa}}$	X ₄
< 0,5 kDa	$\%_{<0,5} = (100 - X_1 - X_2 - X_3 - X_4) \times \frac{COD_{\sum\ Fractions\ 0,5kDa}}{COD_{Entrée\ 0,5kDa}}$	-

2.2.2 L'indice SUVA

L'indice SUVA permet d'évaluer le caractère aromatique des molécules organiques. Il est corrélé au caractère hydrophobe des molécules et plus les molécules sont hydrophobes, plus elles sont aromatiques et plus l'indice SUVA est élevé (Berthe *et al.*, 2008).

Cet indice est calculé à partir de l'Équation 28. L'absorbance UV à 254 nm est mesurée en duplicat sur un échantillon filtré à 0,45 µm (membrane en nitrate de cellulose) avec un spectrophotomètre UV-visible SHIMADZU® PharmaSpec 1700 à double faisceau (précision ± 0,005 unité DO entre 220 et 700 nm). Les cuves en quartz utilisées ont un trajet optique de 1 cm. La mesure du COD est détaillée paragraphe 2.1.1.

Équation 28 : $SUVA = 1000 \times \frac{UV_{254nm}}{COD}$ en L.cm⁻¹.gC⁻¹

UV_{254 nm} : Absorbance UV à 254 nm (cm⁻¹)

COD : Carbone organique dissous de l'échantillon (mgC.L⁻¹)

2.2.3 L'analyse élémentaire

La microanalyse élémentaire organique permet de déterminer les teneurs en éléments C, H, O, N, S à partir de prélèvements analytiques de l'ordre du milligramme ou quelques grammes. Ce type d'analyse implique une parfaite homogénéité de l'échantillon. Les dosages du carbone (C), de l'hydrogène (H), de l'oxygène (O), de l'azote (N) et du soufre (S) des fractions HPO* et TPH* sont réalisés par le Service Central d'Analyse (Institut des Sciences Analytiques - UMR 5280 - CNRS, Université Lyon 1, ENS de Lyon) suivant les méthodes présentées dans le Tableau 21. L'analyse de substances de référence, mesurées comme des points inconnus, a permis l'estimation des incertitudes. Les écarts entre les valeurs théoriques et les valeurs de contrôle mesurées sont quantifiés. Les incertitudes de mesure de chaque élément en fonction des teneurs déterminées, sont ainsi définies à partir des résultats obtenus sur l'ensemble des gammes de mesure.

Tableau 21 : Détermination de la composition élémentaire des fractions HPO* et TPH*

Elément	Méthode - Appareillage	Gamme de mesure	Incertitude (% absolu)
Carbone	Microanalyseur C.H.N : - Combustion totale à 1050°C sous courant He/O et sous pression	1-30% 30-75% 75-100%	0,30% 0,40% 0,50%
Hydrogène	- C → CO ₂ et H → H ₂ O - Séparation chromatographique du CO ₂ et H ₂ O - Quantification par un détecteur à conductibilité thermique	0,30-3% 3-15%	0,20% 0,30%
Oxygène	Microanalyseur oxygène : - Combustion totale à 1080°C sous courant N - Passage sur charbon actif à 1120°C : O → CO - Quantification par détection infrarouge	0,30-20% 20-40% > 40%	0,30% 0,40% 0,50%
Azote	Microanalyseur C.H.N : - Combustion totale à 1050°C sous courant He/O et sous pression - S → SO ₂ - Elimination de CO ₂ et H ₂ O (chromatographie) - Quantification par un détecteur à conductibilité thermique	0,30-3% 3-25% 25-40% > 40%	0,20% 0,30% 0,40% 0,50%
Soufre	Analyseur LECO SC 144 : - Combustion totale à 1350°C sous courant O - N → divers oxydes d'azote → réduction en N moléculaire - Elimination de CO ₂ et H ₂ O (chromatographie) - Quantification par détection infrarouge	0,3 - 10% 10 - 25% 25 - 50% > 50%	0,30% 0,40% 0,50% 1,00%

2.2.4 Spectroscopie de fluorescence 3D

L'exploitation des matrices d'excitation-émission de fluorescence (MEEF) permet d'obtenir des informations globales sur les caractéristiques des molécules présentes ainsi que leur abondance relative au sein de l'échantillon. Elle permet notamment de mettre en évidence la présence d'acides humiques et fulviques (Chen *et al.*, 2003).

Les mesures de fluorescence 3D sont réalisées avec un spectrofluorimètre 3D SHIMADZU® RF-5301 PC équipé du logiciel d'acquisition Panorama Fluorescence 2.1 et muni d'une cuve en quartz de trajet optique de 1 cm. Les MEEF sont tracées en effectuant une série de scans dont les longueurs d'onde d'excitation (λ_{ex}) et d'émission (λ_{em}) varient respectivement entre 220 et 500 nm (par pas de 5 nm) et entre 250 et 500 nm (par pas de 1 nm). La stabilité de l'appareil est vérifiée avant et après chaque série d'analyses en utilisant la fluorescence due à la diffusion de Raman de l'EUP. La variation de l'intensité de fluorescence mesurée à $\lambda_{ex} = 350$ nm et $\lambda_{em} = 395$ nm est inférieure à 6%. Les analyses sont réalisées en simplicat à $21 \pm 2^\circ\text{C}$. Les échantillons sont préalablement filtrés à 0,45 μm sur filtres en nitrate de cellulose et dilués avec de l'EUP de sorte que leurs concentrations soient comprises entre 1 et 5 $\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ afin d'éviter les effets de filtre interne ainsi que la saturation du détecteur. La force ionique des échantillons (conductivités de 15,9 et 191,6 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 20°C) étant comprise dans la gamme 0-1M KCl (0-10,2 $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ à 20°C),

elle n'a pas eu d'effet significatif sur les spectres et il n'a pas été nécessaire de la fixer et de tamponner les échantillons (Mobed *et al.*, 1996).

Les intensités collectées permettent de calculer 2 indices de fluorescence : l'indice d'humification (HIX) (Équation 29 ; Zsolnay *et al.*, 1999) et l'indice de fluorescence (FI) (Équation 30 ; McKnight *et al.*, 2001).

$$\text{Équation 29 : HIX} = \frac{\int_{345\text{nm}}^{480\text{nm}} I_{\lambda_{\text{em}}} d\lambda_{\text{em}}}{\int_{300\text{nm}}^{435\text{nm}} I_{\lambda_{\text{em}}} d\lambda_{\text{em}}} \quad (\text{déterminé pour } \lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm})$$

$I_{\lambda_{\text{em}}}$: Intensité de fluorescence émise à la longueur d'onde d'émission λ_{em}

$$\text{Équation 30 : FI} = \frac{I_{\lambda_{\text{em}}=450\text{nm}}}{I_{\lambda_{\text{em}}=500\text{nm}}}$$

$I_{\lambda_{\text{em}}}$: Intensités de fluorescence émises à 450 et 500 nm

3 Valorisation énergétique de fractions organiques extraites de L_{DMA}

3.1 Démarche expérimentale

Les essais de valorisation énergétique ont pour objectif d'évaluer l'impact du caractère hydrophobe de la MO issue de L_{DMA} sur la production de méthane afin de déterminer le degré d'humification le plus favorable à la méthanisation. Les potentiels bio-méthanogène sont évalués *via* un test BMP (biochemical methane potential) préalablement adapté aux L_{DMA} par mise en place d'un plan d'expériences. 3 essais sont menés : (i) un test BMP avec le L_{DMA} seul, (ii) des tests BMP avec ses fractions HPO* et TPH* extraites, prises indépendamment l'une de l'autre, et (iii) des tests BMP avec le L_{DMA} dopé avec ses fractions organiques extraites.

3.2 Adaptation du test BMP aux L_{DMA} : Le plan d'expériences

Les conditions opératoires optimales du test BMP adapté aux L_{DMA} sont déterminées *via* la mise en place d'un plan d'expériences factoriel fractionnaire orthogonal par utilisation de la méthode de Taguchi.

3.2.1 Réponse suivie

L'objectif final d'une valorisation énergétique par méthanisation est de produire le gaz le plus riche possible en méthane. En effet, le pouvoir calorifique du biogaz est directement fonction du pourcentage de CH₄. Ainsi la réponse suivie pour ce plan d'expériences est la production cumulée de méthane, l'objectif étant d'atteindre un rendement maximal. Au cours de cette étude, la MO étant analysée à travers l'analyse de son carbone organique dissous, la réponse suivie est exprimée en mLCH₄.gCOD⁻¹.

3.2.2 Choix de la matrice

La démarche appliquée et les différents paramètres de la méthode de Taguchi présentés dans ce paragraphe sont décrits en Annexe 2. Ce chapitre ne donne que les informations relatives aux valeurs retenues.

3.2.2.1 Facteurs et interactions

De nombreux facteurs peuvent avoir une influence sur les réactions de méthanisation tels que les AGV, H₂S ou encore NH₄⁺ (paragraphe 2.1.3.2, Partie Synthèse bibliographique). Cependant, au cours de ce plan d'expériences, seuls les plus pertinents font l'objet de modification tandis que les autres sont fixés. De plus, comme dans tout système biologique, de nombreuses interactions existent entre les différents paramètres physiques, chimiques et biologiques.

5 facteurs différents sont testés et modulés selon 2 ou 4 niveaux (Tableau 22). L'origine de l'inoculum (F₁) revêt une importance primordiale lors de la digestion anaérobie, les microorganismes anaérobies contrôlant les étapes successives de la méthanisation. Les boues digérées de STEP municipale sont habituellement utilisées du fait de leurs assemblages microbiens métaboliquement actifs et de leur grande disponibilité (Raposo *et al.*, 2011 ; ASTM E2170-0, 2008). Cependant, des microorganismes adaptés plus spécifiquement au substrat devraient permettre d'atteindre une meilleure production cumulée de méthane. De ce fait, des boues digérées provenant d'une unité de traitement des effluents d'un ISDND sont testées. Des lixiviats issus de l'enfouissement et du compostage (F₂) sont comparés à 2 âges distincts (F₃) afin d'évaluer à la fois le type de MO (originaire d'un procédé anaérobie ou aérobie) et le degré de dégradation de cette MO (intermédiaire ou fortement polymérisée) convenant le mieux à la méthanisation. Une dilution adaptée du substrat permet de ne pas sous-estimer son potentiel bio-méthanogène en raison d'une surconcentration ou d'un possible potentiel d'inhibition (Angelidaki *et al.*, 2009). Il a donc été nécessaire d'optimiser la dilution du substrat, et donc son volume (F₄), dans le volume total de digestat. Angelidaki *et al.* (2009) préconise des concentrations de 5 à

100% (non dilué) du volume de digestat. En raison de leur probable potentiel toxique, les lixiviats sont dilués 4 ou 5 fois (vol./vol.). Enfin, la quantité adéquate d'inoculum requise pour la digestion anaérobie est déterminée par un ratio Inoculum/Substrat (I/S) approprié (F_5). Amaral *et al.* (2008) ont montré qu'un ratio de $2 \text{ gMV}_{\text{boues}} \cdot \text{gDCO}_{\text{lixiviat}}^{-1}$ permettait d'atteindre la production de méthane la plus importante avec un L_{DMA} comme substrat. Des ratios I/S encadrant cette valeur sont testés.

Tableau 22 : Niveaux des facteurs de contrôle

Facteurs		Niveaux			
		1	2	3	4
F_1	Origine des boues digérées	STEP	Station d'ISDND	-	
F_2	Origine du lixiviat	Enfouissement	Compostage		
F_3	Age du lixiviat	Intermédiaire	Agé		
F_4	Volume de lixiviat (% V_{digestat})	20	25		
F_5	I/S ($\text{g MV}_{\text{boues}} \cdot \text{g DCO}_{\text{lixiviat}}^{-1}$)	1	2	3	4

Bien qu'il puisse exister des interactions entre ces 5 facteurs de contrôle, elles ne sont pas considérées dans ce plan d'expériences afin de simplifier l'expérimentation.

3.2.2.2 Modèle

Le modèle (M) de cette série d'expérience est donné par l'Équation 31.

Équation 31 : $Y = \ell + F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + F_5$ (M)

Y : Production cumulée de méthane ($\text{mLCH}_4 \cdot \text{gCOD}^{-1}$)

ℓ : Moyenne des productions cumulées de méthane de tous les essais ($\text{mLCH}_4 \cdot \text{gCOD}^{-1}$)

F_1 à F_5 : Facteurs de contrôle définis précédemment paragraphe 3.2.2.1

3.2.2.3 Degré de liberté

Le nombre de degrés de liberté (ddl) d'une « action » (effet d'un facteur ou d'une interaction) est égal au nombre de coefficients indépendants qui permettent de la caractériser. Ainsi, le ddl des facteurs à 2 modalités (F_1 à F_4) est de 1, tandis que celui du facteur F_5 à 4 modalités vaut 3. Le degré de liberté du modèle (ddl_M) étant la somme des ddl de chaque facteur, il est égal à 7.

3.2.2.4 Plus petit commun multiple

Du fait de l'orthogonalité des facteurs F_1 à F_5 2 à 2, le nombre d'expériences (T) du plan est un multiple de tous les produits du nombre de leur modalités ($n_i \times n_j$). Dans le cas le plus favorable, le nombre d'essais est égal au plus petit commun multiple (PPCM) de tous ces produits, sinon il est multiple de ce PPCME. En accord avec le Tableau 23, PPCM du plan d'expériences est 8.

Tableau 23 : Produits 2 à 2 des modalités n_i des facteurs F_i

	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5
n_1	-	4	4	4	8
n_2	4	-	4	4	8
n_3	4	4	-	4	8
n_4	4	4	4	-	8
n_5	8	8	8	8	-

3.2.2.5 Sélection de la matrice d'expériences

Le nombre total d'essai à réaliser (T) correspond au produit du PPCM et de k un entier positif choisi par l'expérimentateur. Si k est fixé à 1, $T \geq d_{dlM}$ et le plan doit comporter 8 expériences.

La table à sélectionner doit donc posséder 8 lignes et 5 colonnes (5 facteurs). De plus, 4 facteurs possèdent 2 modalités (F_1 à F_4) et 1 facteur possède 4 modalités (F_5).

La table $L_8(2^4 4^1)$ correspond en tous points à ces critères (Tableau 24).

Tableau 24 : Matrice d'expériences de Taguchi $L_8(2^4 4^1)$

N° d'expérience	Niveaux des facteurs				
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5
1	1	1	1	1	1
2	1	1	2	2	2
3	1	2	1	2	3
4	1	2	2	1	4
5	2	2	2	2	1
6	2	2	1	1	2
7	2	1	2	1	3
8	2	1	1	2	4

3.2.3 Utilisation de la matrice

Les substrats et inocula pouvant être facilement prélevés, les facteurs de contrôle F_1 à F_4 sont affectés logiquement aux colonnes X_1 à X_4 de la matrice de Taguchi (Tableau 24). La 5^{ème} et dernière colonne (X_5) étant la seule à proposer la variation de 4 modalités distinctes, elle est attribuée au facteur F_5 . Les 5 colonnes de la matrice étant toutes utilisées, le plan factoriel fractionnaire de cette étude est saturé. Les interactions qui peuvent exister entre les 5 facteurs,

sont réparties dans les 5 colonnes. L'estimation des effets moyens des facteurs peut alors être faussée. Cependant, le biais introduit étant considéré comme sensiblement uniforme, il est négligé.

Le ratio Signal/Bruit (S/N ; exprimé en dB) permet une mesure synthétique de la performance en prenant en compte simultanément moyenne (Signal) et écart-type (Bruit). Il est utilisé pour évaluer les effets moyens des facteurs et procéder au choix des couples facteur/niveau optimaux. La performance suivie correspond à la production cumulée de méthane et doit être maximale. Il s'agit donc d'un critère à maximiser et le ratio S/N à utiliser est donné par l'Équation 32 (Fowlkes and Creveling 1995 ; Taguchi *et al.*, 1999, 2004).

$$\text{Équation 32 : } S/N = -10 \log_{10} \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{Y_i^2} \right) \approx -10 \log_{10} \left[\frac{1}{\bar{Y}^2} \left(1 + \frac{3\sigma^2}{\bar{Y}^2} \right) \right]$$

\bar{Y} : Moyenne des productions cumulées de méthane de tous les essais (mLCH₄.gCOD⁻¹)

σ : Ecart type des productions cumulées de méthane (mLCH₄.gCOD⁻¹)

n : Nombre de réplicat

Y_i : Production cumulée de méthane de l'expérience i (mLCH₄.gCOD⁻¹)

3.2.4 Conditions expérimentales

Les combinaisons de niveaux mises en œuvre lors des 8 expériences du plan sont données Tableau 25.

Tableau 25 : Matrice du plan d'expériences

N° d'expérience	Origine des boues digérées	Origine du lixiviat	Age du lixiviat	Volume de lixiviat (% V _{digestat})	Ratio I/S (g MV _{boues} .g DCO _{lixiviat} ⁻¹)
1	STEP	ISDND	Intermédiaire	20	1
2	STEP	ISDND	Agé	25	2
3	STEP	Compostage	Intermédiaire	25	3
4	STEP	Compostage	Agé	20	4
5	ISDND	Compostage	Agé	25	1
6	ISDND	Compostage	Intermédiaire	20	2
7	ISDND	ISDND	Agé	20	3
8	ISDND	ISDND	Intermédiaire	25	4

Chaque expérience est menée en triplicat selon les conditions expérimentales synthétisées Figure 32. L'espace de tête est fixé à 20% du volume total de la fiole de 160 mL. Cette proportion permet d'accueillir le biogaz produit au cours de la fermentation anaérobie. Une incubation à 35 ±

2°C et une agitation manuelle quotidienne permettent le bon développement de la flore microbienne. Les tests BMP de ce plan expériences sont sacrifiés au bout de 21 jours.

Les productions cumulées de biogaz et de méthane sont exprimées en millilitre par gramme de COD du digestat initial. Un témoin positif est réalisé en duplicat dans les mêmes conditions opératoires avec de la poudre de fibre de cellulose ($1 \text{ gMV}_{\text{cellulose}} \cdot \text{gMV}_{\text{boues}}^{-1}$) pour évaluer la réponse de l'inoculum avec un substrat standard ; et un témoin négatif est mis en œuvre pour chaque inoculum différent.

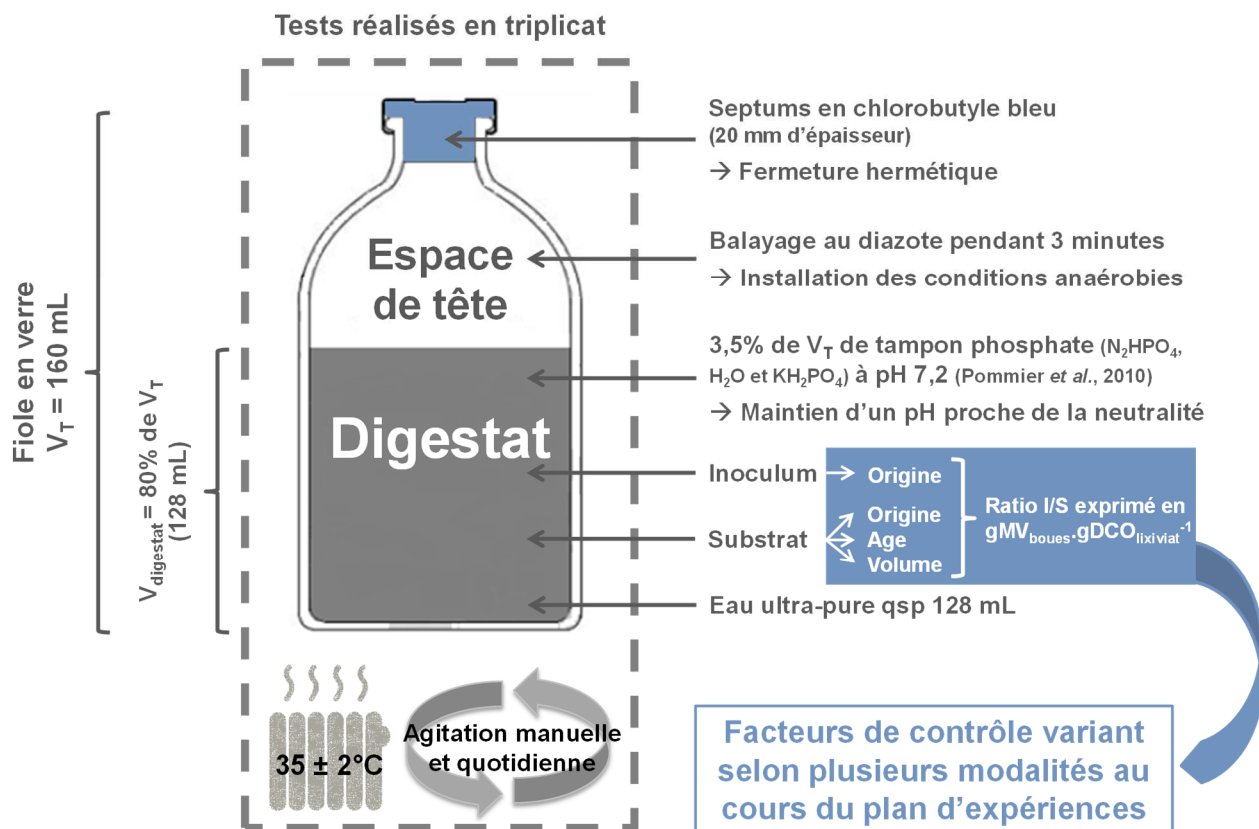


Figure 32 : Conditions expérimentales des tests BMP

3.2.5 Substrats et inocula

Au cours de ce plan d'expériences, 6 matrices sont utilisées. Les sites d'où elles proviennent sont localisés Figure 33.

Les L_{DMA} intermédiaire et âgé sont échantillonnés dans les ISDND de Bellac³⁴ (Alvéol ; Haute-Vienne, France) et Mably (Sita Centre Est ; Loire, France) respectivement. L'ISDND de Bellac enfouissait des DMA ayant subi un prétraitement mécano-biologique (suspension de l'activité en

³⁴Les sites de prélèvement sont présentés en Annexe 3.

mai 2012) tandis que l'ISDND de Mably éliminait les déchets bruts des ménages (fermeture du site en juin 2016).

Les lixiviats de compostage d'âges différents sont prélevés au niveau de la plateforme de Berneuil (Terralys ; Haute-Vienne, France). Ils résultent de la dégradation aérobie d'un mélange de boues de STEP et de déchets verts.

Les boues digérées sont prélevées à la STEP de Limoges (Haute-Vienne, France) et sur l'unité de traitement des effluents de l'ISDND de Bellac.

Tous les lixiviats prélevés sont conservés à $4 \pm 2^\circ\text{C}$ dans des flacons en polyéthylène afin de limiter toute activité biologique. Au contraire, les boues digérées sont maintenues à $35 \pm 2^\circ\text{C}$ pour assurer l'activité biologique jusqu'à leur utilisation. L'analyse des paramètres globaux et l'étude spécifique de la matière organique sont réalisées dans les 72h suivant les prélèvements pour éviter toute transformation de la MO pouvant survenir durant la phase de stockage. Lagier (2000) a en effet observé une diminution de 9% du COD après 15 jours de stockage au contact de l'air. Les méthodes analytiques utilisées sont recensées dans le Tableau 26.

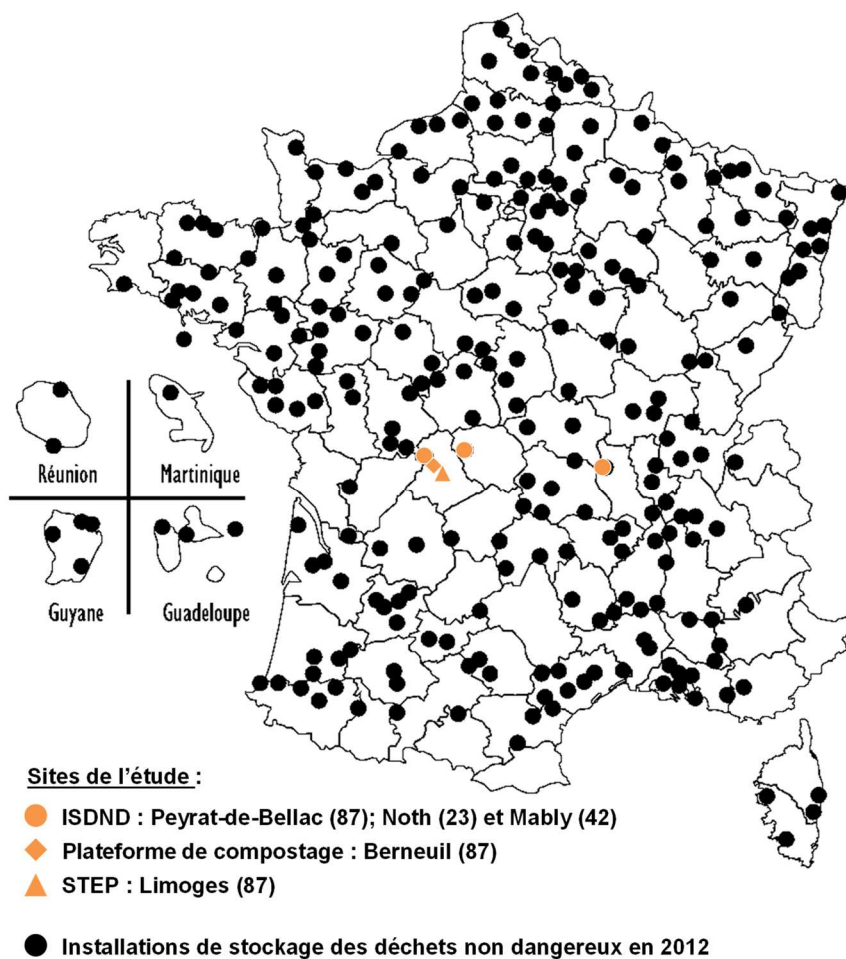


Figure 33 : Localisation des sites de l'étude

Tableau 26 : Méthodes utilisées pour l'analyse des paramètres globaux des substrats liquides

Paramètres mesurés		Unité	Préparation échantillon	Réplicat	Norme	Méthode - Appareillage	Précision	
Paramètres globaux	Potentiel hydrogène	pH	unité pH	Brut	2	NF T90-008	<ul style="list-style-type: none"> - Multimètre WTW® Inolab-IDS Multi 9430 - Electrode combinée WTW® SenTix® 980 : <ul style="list-style-type: none"> • Electrode de mesure : membrane de verre • Electrode de référence : Ag/AgCl • Electrolyte de référence : KCl 3M sans Ag⁺ • Etalonnage : tampons 4, 7 et 10 	± 0,01 unité pH
	Potentiel d'oxydo-réduction	Eh	mV	Brut	2	-	<ul style="list-style-type: none"> - Multimètre WTW® Inolab-IDS Multi 9430 - Electrode combinée WTW® SenTix® ORP 900 : <ul style="list-style-type: none"> • Electrode de mesure : platine • Electrode de référence : Ag/AgCl • Electrolyte de référence : KCl 3M sans Ag⁺ • Pas d'étalonnage nécessaire 	± 0,01 mV
	Matières en suspension Matières volatiles en suspension	MES MVS	mg.L ⁻¹ mg.L ⁻¹	Brut	3	NF EN 872	<ul style="list-style-type: none"> - Filtration sur membrane en fibre de verre et séchage à 105°C dans une étuve FIRLABO® AC 240 - Calcination à 550°C dans un four Nabertherm® B 180 	± 3%
	Matière organique	MV	mg.L ⁻¹	Brut	3	NF EN 12879	<ul style="list-style-type: none"> - Calcination à 550°C dans un four (ajouter les références du four)- 	± 3%
Charge minérale	Conductivité	χ	mS.cm ⁻¹	Brut	2	NF EN 27888 (T90-031)	<ul style="list-style-type: none"> - Conductimètre WTW® LF 538 - Cellule de mesure WTW® Tetracon 325 - Etalonnage de la constante de cellule avec KCl 0,1M 	± 0,5% T > -10°C T < +55°C
	Titre Alcalimétrique Titre Alcalimétrique Complet	TA TAC	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	0,45 µm	3	NF T90-036	<ul style="list-style-type: none"> - Dosage potentiométrique 	± 4%
	Phosphore	P _{tot}	mg.L ⁻¹	Brut	3	Basé sur la NF EN ISO 6878	<ul style="list-style-type: none"> - Kit Hach Lange® : 0,05-1,5 et 2-20 mgP.L⁻¹ - Digestion au persulfate à chaud - Méthode au molybdate d'ammonium - λ = 880 nm 	± 3%
0,45 µm				2				
		PO ₄ ³⁻	mg.L ⁻¹	0,45 µm	2	Basé sur la NF EN ISO 6878	<ul style="list-style-type: none"> - Analyseur en ligne Seal® AQ2+ Automated Discrete Analyzer - Méthode au molybdate d'ammonium - λ = 880 nm 	± 3%

Tableau 26 : Méthodes utilisées pour l'analyse des paramètres globaux des substrats liquides (suite)

Paramètres mesurés		Unité	Préparation échantillon	Réplicat	Norme	Méthode - Appareillage	Précision																									
Charge minérale	Azote	N _T	mg.L ⁻¹	Brut	3	Basé sur la NF EN ISO 7890-3	- Kit Hach Lange® : 5-40 et 20-100 mgN.L ⁻¹ - Digestion Koroleff au peroxydisulfate - λ = 420 nm	± 3%																								
				0,45 µm	2																											
		NH ₄ ⁺	mg.L ⁻¹	0,45 µm	2	-	- Analyseur en ligne Seal® AQ2+ Automated Discrete Analyzer - Méthode de Nessler - λ = 420 nm	± 3%																								
									NO ₃ ⁻	mg.L ⁻¹	0,45 µm	2	Basé sur la NF EN ISO 13395	- Analyseur en ligne Seal® AQ2+ Automated Discrete Analyzer - Réactifs : Hydrazine, Cu ²⁺ et Sulfanilamide - λ = 546 nm - Analyse des NO _x → NO ₃ ⁻ = NO _x - NO ₂ ⁻	± 3%																	
NO ₂ ⁻	mg.L ⁻¹	0,45 µm	2	Basé sur la NF EN 26777	- Analyseur en ligne Seal® AQ2+ Automated Discrete Analyzer - Réactif : Sulfanilamide - λ = 520 nm	± 3%																										
							Charge organique	Absorbance UV	UV ₂₅₄	cm ⁻¹	0,45 µm	2	-	- Spectrophotomètre UV-visible SHIMADZU® PharmaSpec 1700 à double faisceau - Cuves en quartz de trajet optique 1 cm - λ = 254 nm	± 5% λ > 220 nm λ < 700 nm																	
Acides Gras Volatils	AGV	mg CH ₃ COOH.L ⁻¹	0,45 µm	3	-	- Dosage potentiométrique										± 3%																
																	Carbone Organique Dissous	COD	mgC.L ⁻¹	0,45 µm	2	-	- Shimadzu® TOC-L - Oxydation thermique puis détection infrarouge du CO ₂ produit (Partie 2, 2.1.1)	± 0,2%								
																									Demande Biologique en Oxygène à 5 jours	DBO ₅	mgO ₂ .L ⁻¹	Brut	2	-	- WTW® Oxytop	± 15%
							0,45 µm	2																								

Les principales caractéristiques des substrats et inocula du plan d'expériences sont répertoriées dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Caractéristiques principales des matrices utilisées pour le plan d'expériences

Matrice		Lixiviat				Boues digérées	
Origine		Enfouissement		Compostage		STEP municipale	STEP ISDND
Age		Intermédiaire (2 ans)	Âgé (10 ans)	Intermédiaire (15 jours)	Âgé (3 mois)	-	
pH		7,0 ± 0,1	7,6 ± 0,1	7,0 ± 0,1	7,7 ± 0,1	7,4 ± 0,1	7,2 ± 0,1
COD (mgC.L ⁻¹)		294 ± 6	680 ± 14	67 ± 1	234 ± 5	-	
DCO (mgO ₂ .L ⁻¹)		1158 ± 50	3152 ± 150	318 ± 16	889 ± 45	31000 ± 1000	17000 ± 2000
DBO ₅ /DCO		0,22 ± 0,02	0,12 ± 0,01	0,17 ± 0,02	0,12 ± 0,01	-	
AGV (mgCH ₃ COOH.L ⁻¹)		69 ± 6	368 ± 30	21 ± 2	92 ± 9	322 ± 30	439 ± 41
Indice SUVA (L.cm ⁻¹ .gC ⁻¹)		16 ± 2	23 ± 2	18 ± 1	21 ± 2	-	
MV (g.L ⁻¹)		-				21 ± 2	20 ± 4
Fractionnement hydrophobe	%AH*	6 ± 1	23 ± 2	8 ± 1	10 ± 1	-	
	%HPO*	46 ± 4	30 ± 3	34 ± 3	27 ± 2		
	%TPH*	24 ± 2	19 ± 2	27 ± 3	27 ± 2		
	%HPI*	24 ± 2	28 ± 2	31 ± 3	36 ± 3		

En raison des échelles de temps très différentes entre les procédés anaérobie et aérobie, les notions d'« intermédiaire » et d'« âgé » sont différentes pour les lixiviats issus de l'enfouissement et du compostage. Les différences de valeurs attendues pour le COD, la DCO et les AGV entre les lixiviats intermédiaires et âgés ne sont pas constatées. Cependant, la diminution de la biodégradabilité (réduction du ratio DBO₅/DCO) et l'augmentation de l'aromaticité (indice SUVA plus fort) témoignent d'une évolution de l'humification entre les stades intermédiaires et âgés.

Au-delà de leurs origines différentes, les inocula se distinguent principalement au niveau de 2 paramètres : les teneurs en DCO et en AGV. Les boues originaires de la STEP municipale de Limoges sont presque 2 fois plus chargées en DCO que celles provenant de l'ISDND de Bellac. Au contraire, leur concentration en AGV est 36% plus élevée par rapport aux boues municipales. Ces écarts peuvent être expliqués par le fait que les effluents biodégradés par ces 2 types d'inocula (eaux usées et L_{DMA}) ont une origine, une biodégradabilité et des caractéristiques très différentes. En ISDND, la charge des lixiviats dépend des déchets enfouis et des phénomènes de dilution lors du stockage en lagune. De plus, le procédé n'est pas optimisé pour l'élimination des

AGV. En revanche, il n'y a aucun phénomène de dilution en STEP et la chaîne de traitement est adaptée à la dégradation des AGV.

3.3 Evaluation du potentiel bio-méthanogène

3.3.1 Tests mis en œuvre et conditions expérimentales

Après l'optimisation d'un test BMP adapté aux L_{DMA} (paragraphe 3.2), le potentiel bio-méthanogène d'un L_{DMA} ainsi que l'impact du caractère hydrophobe de la MO sur son BMP sont déterminés à travers 3 types de tests BMP : (i) le test BMP du L_{DMA} brut (T-L) ; (ii) les tests BMP des fractions HPO* et TPH* extraites du L_{DMA} (T-HPO* et T-TPH*) ; (iii) les tests BMP du L_{DMA} dopé avec ses fractions organiques extraites (T-L_HPO* et T-L_TPH*) (Figure 34).

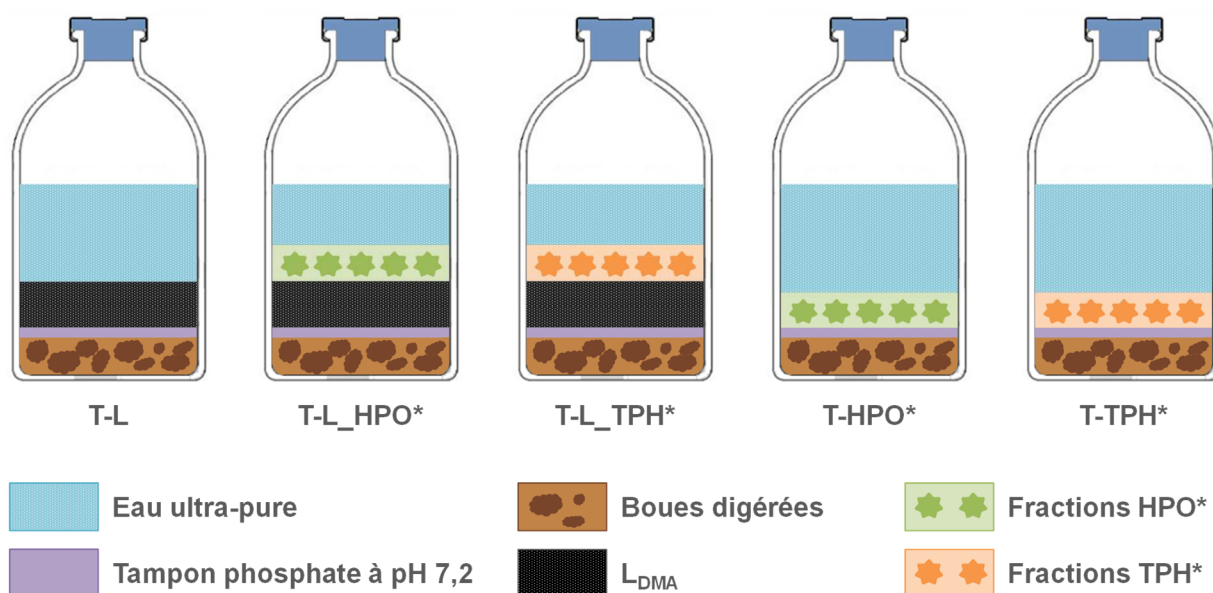


Figure 34 : Composition des tests BMP

Les conditions expérimentales présentées paragraphe 3.2.4 sont appliquées pour ces tests. Suite au plan d'expériences, la combinaison optimale de niveaux des facteurs de contrôle est déterminée et appliquée (paragraphe 2.1.1, Partie Résultats et discussion).

Afin d'observer un effet significatif sur la production de biogaz, un ratio d'enrichissement en matière organique de $0,5 \text{ gCOD}_{\text{fraction organique}} \cdot \text{gCOD}_{\text{lixiviât}}^{-1}$ est adopté pour les tests T-L_HPO* et T-L_TPH*. Les résultats de l'analyse élémentaire des fractions HPO* et TPH* montrent que ces molécules organiques sont constituées d'environ 50% de carbone (Tableau 34, paragraphe 1.2.1, Partie Résultats et discussion). Le ratio de dopage est alors de $1 \text{ g}_{\text{fraction}} \cdot \text{gCOD}_{\text{lixiviât}}^{-1}$. Les tests

BMP T-HPO* et T-TPH* sont préparés avec les mêmes quantités de fraction et les mêmes volumes de boue que les tests T-L_HPO* et T-L_TPH* respectivement.

Dès lors que la production quotidienne de biogaz est inférieure à 1% de la production cumulée, les tests sont sacrifiés (The Association of German Engineers ; VDI 4630). La fermentation dure ainsi 120 jours pour le test positif et 275 jours pour les tests avec les fractions organiques et le lixiviat.

3.3.2 Substrats et inoculum

Le L_{DMA} est prélevé sur le site d'enfouissement de Noth³⁵ (Evolis 23 ; Creuse, France, Figure 33) où 30 tonnes de déchets générés par 60 000 ménages sont quotidiennement enfouies sans aucun prétraitement. Le L_{DMA} est âgé de 4 ans. Ses caractéristiques sont présentées Tableau 28.

Tableau 28 : Caractéristiques principales du L_{DMA} et des boues digérées utilisés pour les tests BMP

		L _{DMA}	Boues digérées	
Paramètres physico-chimiques et chimiques	pH	7,35 ± 0,09	7,23 ± 0,05	
	Conductivité (mS.cm ⁻¹)	10,31 ± 0,05	-	
	DCO (mgO ₂ .L ⁻¹)	1289 ± 64	26 000 ± 3000	
	DBO ₅ (mgO ₂ .L ⁻¹)	213 ± 46	-	
	COD (mgC.L ⁻¹)	475 ± 10	135 ± 7	
	AGV (mgCH ₃ COOH.L ⁻¹)	400 ± 40	460 ± 40	
	MVS (mg.L ⁻¹)	28 ± 3	-	
	MV (g.L ⁻¹)	-	24,5 ± 0,2	
Caractérisation spécifique de la matière organique	Indice SUVA (L.cm ⁻¹ .gC ⁻¹)	21 ± 1	-	
	Fractionnement selon caractère hydrophobe	%AH*	10 ± 1	-
		%HPO*	45 ± 2	
		%TPH*	23 ± 1	
		%HPI*	22 ± 1	

Le L_{DMA} présente les caractéristiques d'un lixiviat biodégradable : un pH neutre, un rapport DBO₅/DCO entre 0,1 et 0,3, une concentration en AGV inférieure à 10 g.L⁻¹, une faible teneur en MVS et un indice SUVA inférieur à 30 L.cm⁻¹.gC⁻¹. Le fractionnement de la matière organique selon le caractère hydrophobe met en évidence une forte proportion en composés solubles de type transphilique et hydrophobe (TPH* + HPO* = 68,3%), caractéristiques des L_{DMA} intermédiaires.

³⁵ Les sites de prélèvement sont présentés en Annexe 3.

Les boues digérées utilisées comme inoculum sont échantillonnées au niveau du digesteur de boues anaérobies de la STEP de Limoges. Ses caractéristiques principales sont présentées Tableau 28. Les méthodes analytiques utilisées pour ces caractérisations sont synthétisées Tableau 26.

3.3.3 Analyse du biogaz

Les analyses de biogaz sont réalisées dans l'espace de tête des fioles en accord avec la cinétique de production de chaque test.

Le volume de biogaz produit est déterminé par méthode volumétrique en mesurant le déplacement d'une eau acidifiée à pH 2 dans une éprouvette renversée. Une saturation préalable de l'eau en CO₂ (acidification du pH) évite la dissolution du gaz carbonique produit.

La composition du biogaz est analysée par chromatographie gazeuse (CPG) (GC-2014, Shimadzu) équipée de deux colonnes en série (tamis moléculaire 5Å et HayeSep Q) et d'un détecteur à conductivité thermique. L'hélium sert de gaz vecteur et les températures du four, de l'injecteur et du détecteur sont fixées à 40, 120 et 150°C respectivement. La CPG est calibrée avec un mélange standard de gaz composé de O₂, CH₄, H₂, CO₂, et N₂ à un ratio de 0,005, 0,04, 0,04, 0,05 et 0,05 (mol/mol) respectivement. Suite à l'injection de 100 µL de biogaz avec une seringue étanche aux gaz, les pics sont comparés à ceux obtenus lors de la calibration. La Figure 35 présente l'allure des chromatogrammes obtenus. La colonne HayeSep Q est spécifique à la détection du CO₂ tandis que le tamis moléculaire permet l'identification des 4 autres gaz cibles. Un artefact est souvent constaté au moment du changement de colonne. Il est dû à une infime entrée d'air au niveau de la vanne de commutation et n'a aucun impact sur les analyses.

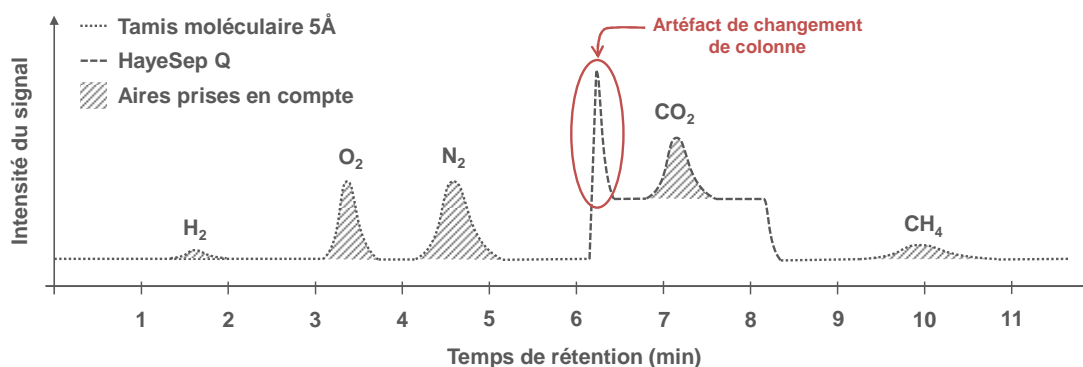


Figure 35 : Chromatogramme typique du mélange standard de gaz servant d'étalon

Le volume cumulé de méthane produit est calculé avec le volume de biogaz produit quotidiennement, la composition du biogaz et la loi des gaz parfaits à $1.013 \cdot 10^5$ pascal et 35°C.

3.3.4 Analyses des digestats

Les digestats initiaux et finaux sont stockés dans les mêmes conditions que les lixiviats de l'étude (paragraphe 3.2.5) et sont caractérisés selon les mêmes méthodes (Tableau 26). L'objectif principal est de corrélérer la composition de la matière organique à l'état final et la production cumulée de méthane au cours de la fermentation.

4 Valorisation matière de fractions organiques extraites de L_{DMA}

4.1 Démarche expérimentale

L'objectif des essais de valorisation matière est de simuler un amendement organique sur un sol test (S_{test}) originaire du Togo présentant un déficit en MO, et de le comparer à celui réalisé sur un sol de référence ($S_{\text{réf}}$) prélevé en France. Les fractions amendées correspondent aux fractions HPO* et TPH* extraites du L_{DMA} selon les protocoles décrits paragraphe 2.1.

Des tests en batch permettent d'estimer la part de composés carbonés potentiellement mobilisables et adsorbables par chaque horizon de sol pris indépendamment afin d'étudier l'impact d'un amendement sur les différents horizons. Des tests de percolation en colonne sont menés en parallèle afin de simuler l'amendement sur un sol reconstitué³⁶ et d'évaluer leur impact à l'échelle du profil du sol. Ces tests permettent d'intégrer des phénomènes de mobilisation et/ou rétention des espèces par voie chimique et biologique. Finalement, le caractère phytotoxique des fractions HPO* et TPH* est estimé par des tests de germination et de croissance de semences de maïs et de tomate.

4.2 Echantillonnage et caractérisation des sols de l'étude

4.2.1 Echantillonnage des sols

4.2.1.1 Le sol de référence

Un sol sous prairie situé sur un versant de la commune de Chamberet (Corrèze, France) est choisi comme référence pour l'étude. Il n'a connu aucun apport organique ou minéral depuis au moins 2 ans. La cartographie de la zone de prélèvement est présentée Figure 36. Selon la carte

³⁶ La proportion de chaque horizon est respectée sur la hauteur totale de sol dans la colonne.

géologique au 1/50 000^{ème} du Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), le sol prélevé repose sur une roche sous-jacente (ou substrat) métamorphique³⁷ : le gneiss. Le prélèvement est réalisé sur la totalité de l'épaisseur du sol soit 67 cm et 4 horizons distincts sont identifiés : Hz_r 1 à Hz_r 4. Le profil obtenu est présenté Figure 37.

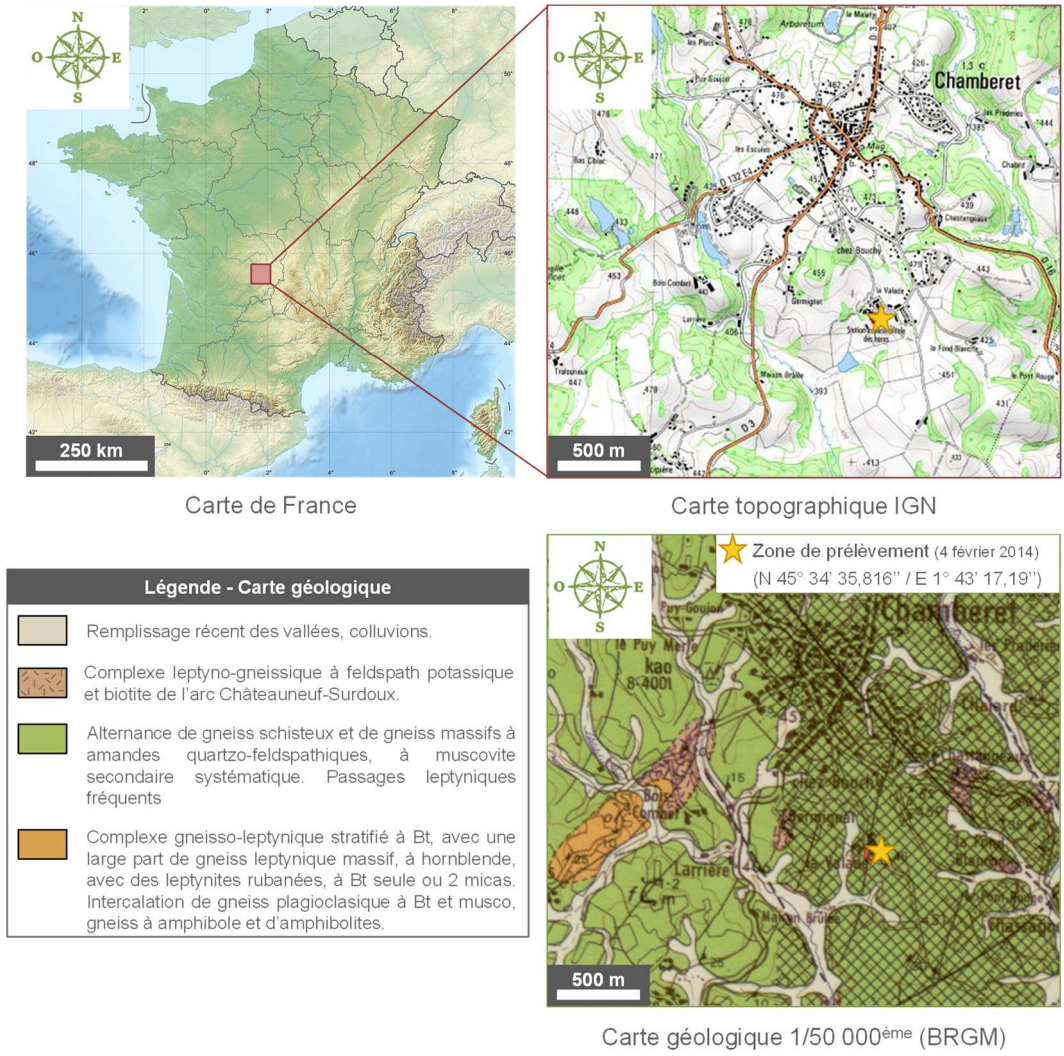


Figure 36 : Cartographie de la zone de prélèvement à Chamberet, France

³⁷ Roche ayant subi une transformation minéralogique et structurale à la suite de l'élévation de la température et de la pression.

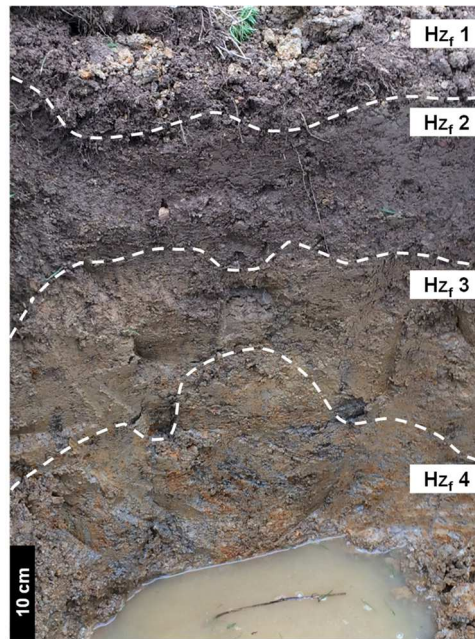


Figure 37 : Profil du sol de référence (février 2014)

4.2.1.2 Le sol test

La teneur en MO des sols togolais est généralement très faible du fait de leur état de dégradation (Toundou, 2016). Il est donc important de connaître leurs caractéristiques afin d'apporter à ces sols les éléments (organiques ou minéraux) dont ils ont besoin pour permettre la culture, notamment dans des régions urbanisées comme Lomé ou Lama-Kara. Un sol agricole situé sur la commune de Lama-Kara (La Kara, Togo) à proximité de la rivière Kara est choisi pour recevoir les amendements de fractions organiques. La cartographie de la zone de prélèvement est présentée Figure 38. Selon Faure (1985), le sol prélevé repose sur un substrat granito-gneissique. Le prélèvement est réalisé sur la totalité de l'épaisseur du sol, soit 205 cm, et 4 horizons distincts sont identifiés : Hz_t 1 à Hz_t 4. Le profil de ce sol est présenté Figure 39.



Figure 38 : Cartographie de la zone de prélèvement à Kara, Togo

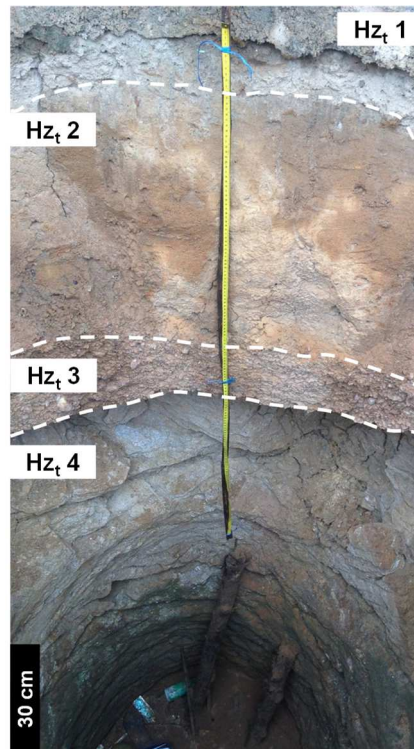


Figure 39 : Profil du sol du Togo (mai 2016)

4.2.2 Caractérisation des sols

Après prélèvement, les sols S_{test} et $S_{\text{réf}}$ sont préparés selon la norme NF ISO 11464. Un tamisage à 2 mm permet de s'affranchir des effets liés à la structure du sol et de rendre les tests de lixiviation, de percolation et de phytotoxicité reproductibles et comparables. Les principales caractéristiques physico-chimiques des horizons du S_{test} et du $S_{\text{réf}}$ sont ensuite obtenues grâce aux méthodes analytiques présentées Tableau 29 ainsi qu'à l'Équation 33, l'Équation 34 et l'Équation 35.

Équation 33 : $CEC_{\text{eff}} = Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^{+} + Na^{+} + Mn^{2+} + Fe^{2+} + Al^{3+} + H^{+}$

Équation 34 : $S / CEC_{\text{eff}} = \frac{(Ca^{2+} + Mg^{2+} + Na^{+} + K^{+})}{CEC_{\text{eff}}} \times 100$

Équation 35 : $TAE = \frac{(Al^{3+} + H^{+})}{CEC_{\text{eff}}} \times 100$

Tableau 29 : Méthodes de caractérisation des échantillons de sols

Paramètres mesurés		Unité	Préparation échantillon	Réplicat	Norme	Méthode - Appareillage	Précision
Humidité résiduelle	HR	%	Brut	2	NF ISO 11465	Séchage à 105°C (étuve FIRLABO® AC 240)	± 2°C
Effervescence à HCl à froid	-	-	Brut	1	-	Mise en contact du sol avec HCl 37% à froid : $\text{CaCO}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$	-
Carbone organique	C _{org}	gC.100g ⁻¹	- Séché à l'air - Désagrégé mécaniquement - Tamisé à 2 mm (NF ISO 11464)	2	NF ISO 14235	- Oxydation chimique à chaud au dichromate de potassium en milieu acide - λ = 585 nm (spectrophotomètre SHIMADZU® PharmaSpec 1700) - m _{sol} = 0,5 g	± 7%
Azote total	N _T	gN.100g ⁻¹	- Séché à l'air - Désagrégé mécaniquement - Tamisé à 0,1 μm	2	NF EN 13654-1	- Minéralisation thermique en milieu acide (10 mL H ₂ SO ₄) avec SELECTA® Bloc digest 12 - Distillation avec TECATOR® 2200 Kjeltac - Piégeage des NH ₃ par HCl et dosage retour par NaOH - m _{sol} = 1 g	± 5%
Potentiel hydrogène	pH _{eau} pH _{KCl}	unité pH	- Séché à l'air - Désagrégé mécaniquement - Tamisé à 2 mm (NF ISO 11464) Ratio sol/solution : 1/5 (M/V)	2	NF ISO 10390	- Multimètre WTW® Inolab-IDS Multi 9430 - Electrode combinée WTW® SenTix® 980 : • Electrode de mesure : membrane de verre • Electrode de référence : Ag/AgCl • Electrolyte de référence : KCl 3M sans Ag ⁺ - Etalonnage : tampons 4, 7 et 10	± 0,01 unité pH
Capacité d'échange cationique effective	CEC _{eff}	cmol ⁺ .kg ⁻¹	- Séché à l'air - Désagrégé mécaniquement - Tamisé à 2 mm (NF ISO 11464)	2	NF X31-130	- Echange entre les cations retenus par le sol et les ions cobaltihexammine - λ = 380 nm et λ = 475 nm (spectrophotomètre SHIMADZU® PharmaSpec 1700) - 2,5 < m _{sol} < 10 g selon la CEC attendue - La solution de cobaltihexammine affectant faiblement le pH de l'échantillon mis en suspension, cette méthode permet bien d'atteindre la CEC _{eff} .	± 10%

Tableau 29 : Méthodes de caractérisation des échantillons de sols (suite)

Paramètres mesurés		Unité	Préparation échantillon	Réplicat	Norme	Méthode - Appareillage	Précision
Granulométrie	-	%	- Séché à l'air - Désagrégué mécaniquement - Tamisé à 2 mm - (NF ISO 11464)	1	NF X31-107	- Oxydation de la MO au peroxyde d'hydrogène - Méthode par tamisage et sédimentation puis prélèvement à la pipette	± 5%
Cations échangeables	H ⁺	cmol ⁺ .kg ⁻¹	- Séché à l'air - Désagrégué mécaniquement - Tamisé à 2 mm (NF ISO 11464)	1	Méthode INRA	- Echange entre les cations retenus par le sol et les ions cobaltihexammine (Co(NH ₃) ₆) ³⁺ - Les protons relargués en solution sont dosés par titrage acide-base après complexation des ions aluminium par ajout d'ions fluorures	Non communiquée
	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Al ³⁺			1	NF ISO 23470	- Echange entre les cations retenus par le sol et les ions cobaltihexammine (Co(NH ₃) ₆) ³⁺ en solution à 50 mmol ⁺ .L ⁻¹ - λ = 380 nm et λ = 475 nm - 2,5 < m _{sol} < 10 g selon les teneurs attendues	Non communiquée
Fer et Aluminium « libres »	Total	g.100g ⁻¹	- Séché à l'air - Désagrégué mécaniquement - Tamisé à 2 mm (NF ISO 11464) - Broyage < 250 μm	1	Méthode INRA	- Méthode de Mehra-Jackson : Extraction à chaud (80°C) en présence de citrate de sodium (complexant), hydrogénocarbonate de sodium (tampon) et de dithionite de sodium (réducteur) - Détermination simultanée des 2 espèces par émission en plasma induit d'argon (ICP-AES) - m _{sol} = 0,5 g	Non communiquée
	Complexé à la MO			1	Méthode INRA	- Méthode au pyrophosphate de sodium 0,1M : Solubilisation des complexes organo-métalliques « immobiles » - Détermination simultanée des 2 espèces par émission en plasma induit d'argon (ICP-AES)	Non communiquée
	Mal cristallisé			1	Méthode INRA	- Méthode de Tamm en obscurité : Extraction en présence d'une solution d'acide oxalique et d'oxalate d'ammonium tamponnée à pH 3 - Détermination simultanée des 2 espèces par émission en plasma induit d'argon (ICP-AES) - m _{sol} = 1,25 g	Non communiquée

4.3 Evaluation du potentiel agronomique

Le potentiel agronomique des fractions HPO* et TPH* extraites du L_{DMA} de Noth est évalué via 3 catégories d'expériences : des tests de lixiviation menés en batch, des tests de percolation sur colonne et des tests de phytotoxicité.

4.3.1 Tests de lixiviation en batch

Le protocole expérimental est fortement inspiré de la norme NF EN 12457-2 (Figure 40). Les essais sont réalisés sur les horizons de S_{test} et S_{réf} préalablement séchés et tamisés à 2 mm. Deux types de solution d'élution sont utilisés :

- De l'EUP : elle permet d'estimer la part des composés mobilisables en favorisant un relargage maximal du sol vers la phase liquide par lessivage (batches « Témoin », Figure 40) ;
- Les fractions HPO* ou TPH* en solution dans de l'EUP : ces éluants permettent d'évaluer les échanges entre les horizons de sol et les fractions organiques. Que ce soit pour le S_{test} ou le S_{réf}, la concentration en fraction organique est définie à 50 mg par litre d'EUP afin de pouvoir comparer les 2 sols (batches « Essai », Figure 40).

L'estimation du potentiel d'échange est liée à plusieurs facteurs tels que le sol, le liquide ou encore le mode opératoire mis en œuvre. Le rapport liquide/solide (L/S) est un paramètre majeur des tests en batch. Au cours de cette étude, il est fixé à 10. Cette valeur permet une bonne homogénéité du solide avec le liquide et des volumes suffisants pour les analyses postérieures. De plus, il est présenté comme le rapport optimal garantissant le meilleur échange entre les phases liquide et solide (Yong *et al.*, 1992 ; François *et al.*, 2006). Afin de limiter l'activité bactérienne, les tests de lixiviation en batch sont sacrifiés après 48h d'agitation à 100 rpm.

La caractérisation des jus de lixiviation résultants des tests en batch permet de conclure sur les transferts solide-liquide. Le pH et la conductivité sont mesurés selon les méthodes analytiques présentées Tableau 26, et les analyses de la charge organique sont référencées paragraphes 2.1.1 (analyse du COD), 2.1.2 (fractionnement selon le caractère hydrophobe) et 2.2.2 (indice SUVA).

Une adaptation du facteur de capacité k' est réalisée lors du fractionnement selon le caractère hydrophobe. Habituellement, le facteur k' prend 2 valeurs pour les échantillons du milieu naturel : 50 et 100. Labanowski et Feuillade (2011) préconisent d'utiliser un k' faible lorsque l'échantillon contient une teneur en MO peu importante mais riche en composés hydrophiles. Les jus de lixiviation présentant une charge organique comparable à celle du milieu naturel (de l'ordre de la

dizaine de mgC.L^{-1}), le facteur k' est fixé à 50 : un volume d'échantillon de 306 mL est fractionné sur les 5 mL de résine (Équation 21).

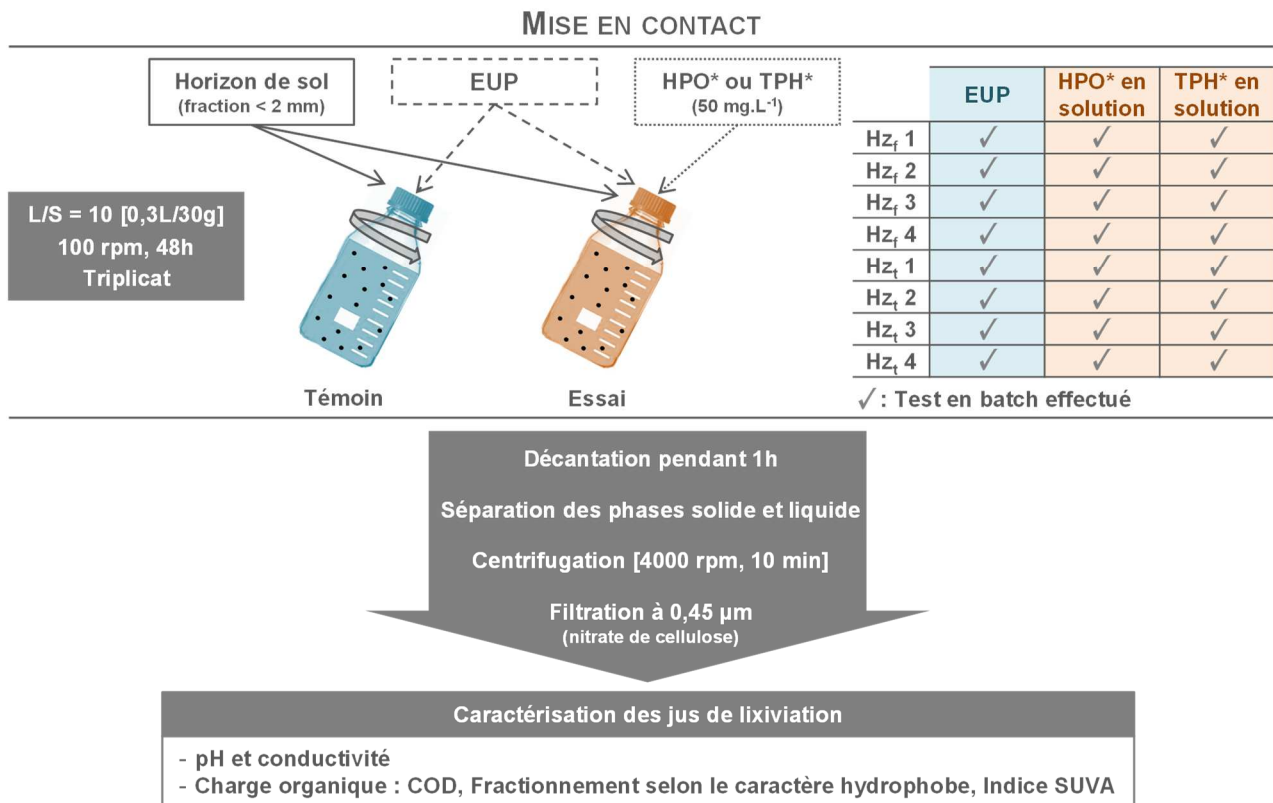


Figure 40 : Protocole des tests en batch

Au-delà du fait que les tests en batch soient répétables, en aucun cas ils ne reproduisent ni ne quantifient fidèlement les phénomènes globaux intervenant dans le milieu naturel. De ce fait, un test mettant en œuvre les transferts à l'échelle du système est développé parallèlement. La simulation de l'amendement organique sur une colonne de sol reconstitué est en effet considérée comme plus représentative des conditions réelles (Juspin *et al.*, 2002).

4.3.2 Tests de percolation en colonne

Les tests de percolation en colonne sont inspirés du guide OCDE n°312 (OCDE, 2004). Ils sont illustrés Figure 41. Les sols sont reconstitués selon les profils déterminés lors des prélèvements (Figure 37 et Figure 39) avec les fractions inférieures à 2 mm pour s'affranchir des effets liés à la structure du sol. Une exception est toutefois notée pour le $S_{\text{réf}}$: l'horizon n°4 n'est pas introduit dans la colonne car il entraîne un colmatage du système. Les fractions HPO* et TPH* sont amendées sur les colonnes « Essai » (Figure 41). Parallèlement, des systèmes témoins sans

total de 79,5 mg de fraction HPO* ou TPH* sur les colonnes de sol au cours de l'expérience. Cette masse est répartie de manière mensuelle sur l'ensemble de l'année simulée. Le lessivage des fractions organiques est réalisé grâce à la percolation d'une pluie artificielle à travers la colonne de sol.

Les pluviométries annuelles moyennes française et togolaise sur 10 ans étant proches (Tableau 30), elles sont fixées à 1000 mm.an⁻¹. Cependant, en raison des climats très différents (Océanique pour S_{réf} et Tropical pour S_{test}), la fréquence des pluies n'est pas la même pour les 2 sols. En France, les précipitations mensuelles sont régulièrement réparties sur les 12 mois de l'année, elles sont donc considérées comme identiques. Au contraire, dans la région de la Kara au Togo, il existe une alternance entre saison humide (avril-juin et septembre-octobre) et saison sèche (juillet-août et novembre-mars). La pluviométrie togolaise annuelle moyenne sur 10 ans est alors également répartie sur 5 mois discontinus de l'année (avril, mai, juin, septembre et octobre). De plus, en raison de la nature du S_{test} (texture argilo-sableuse principalement), une infiltration de seulement 40% des eaux de pluies est considérée.

Les masses mensuelles de fractions HPO* et TPH* à apporter à chaque injection sont dissoutes dans une pluie artificielle afin d'avoir un amendement homogène. Des solutions de 50 mg_{HPO*} ou TPH*.L⁻¹ et 125 mg_{HPO*} ou TPH*.L⁻¹ sont ainsi injectées sur le S_{réf} et le S_{test} respectivement, selon les fréquences déterminées ci-dessus (Tableau 30).

La pluie artificielle utilisée au cours de cette expérience doit présenter une force ionique similaire à celle de l'eau de pluie afin de conserver le bon équilibre ionique du milieu et d'éviter la dispersion des colloïdes, ainsi que le colmatage de la colonne dû à la défloculation, remobilisation et dépôt des argiles dans les pores du sol. Une eau de pluie prélevée à Bénévent-l'Abbaye (Creuse, France) par Hu (2012) sert de référence. Cet auteur a déterminé sa composition ionique et calculé une force ionique de 0,173 mmol.L⁻¹ avec l'Équation 27. La pluie artificielle utilisée pour les tests de lixiviation en colonne correspond alors à une solution de chlorure de calcium à 0,058 mmol.L⁻¹ (OCDE, 2004 ; Kay *et al.*, 2005 ; Wehrhan *et al.*, 2007).

Équation 36 :
$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2$$

I : Force ionique de l'échantillon (mol.L⁻¹)

C_i : Concentration de l'ion i (mol.L⁻¹)

Z_i : Charge de l'ion i

Tableau 30 : Données chiffrées des injections sur les colonnes de sols reconstitués

		Colonne S_{réf}	Colonne S_{test}
Pluviométrie	Pluviométrie annuelle moyenne sur 10 ans (mm.an ⁻¹)	1023,5 (Météo France)	1134,3 (Adjoussi, 2000)
	Section transversale de la colonne (m ²)	1,59.10 ⁻³	
	Volume annuel à apporter sur la colonne (L)	1,59	
	Nombre d'injections à prévoir sur l'année simulée	12 (janvier à décembre)	5 (avril, mai, juin, septembre et octobre)
	Postulat	-	40% d'infiltration 60% de ruissellement
	Volume à apporter à chaque injection (mL)	132,5	127,2
Amendement	Bilan humique à respecter sur l'année simulée (kg.ha ⁻¹)	500	
	Diamètre de la colonne (cm)	4,5	
	Masse annuelle de MO à apporter sur la colonne (mg)	79,5	
	Masse de MO à apporter à chaque injection (mg)	6,6 (41,5 kg.ha ⁻¹)	15,9 (100 kg.ha ⁻¹)
Concentration des solutions de fraction organique à injecter (mg.L⁻¹)		50	125

Avant de débiter l'expérience, les sols reconstitués sont saturés et équilibrés avec la solution de pluie artificielle jusqu'à stabilisation des transferts solide-liquide de matière minérale (paramètres suivis : conductivité, pH et N_T) et de MO (paramètre suivi : COD). Cette étape permet aussi d'éliminer l'air lié à la porosité du sol et donc les chemins préférentiels au sein de la colonne.

L'année de simulation de pluies débute au mois de janvier pour le S_{réf} et au mois de septembre pour le S_{test} coïncidant ainsi avec une saison humide.

L'écoulement dans les colonnes se fait de façon gravitaire et chaque mois de l'année est simulé en 48 heures. Les percolats de sortie de colonne sont analysés selon les mêmes paramètres que les jus de lixiviation des tests en batch (paragraphe 4.3.1).

4.3.3 Tests de phytotoxicité

L'adsorption par les espèces végétales des fractions HPO* et TPH* amendées et le contrôle de leur caractère non toxique sont évalués suivant le protocole mis en œuvre Figure 42.

L'expérience est inspirée des normes NF X 31-201 et NF X 31-202 relatives à l'inhibition de la germination de semences et à l'inhibition de la croissance de végétaux.

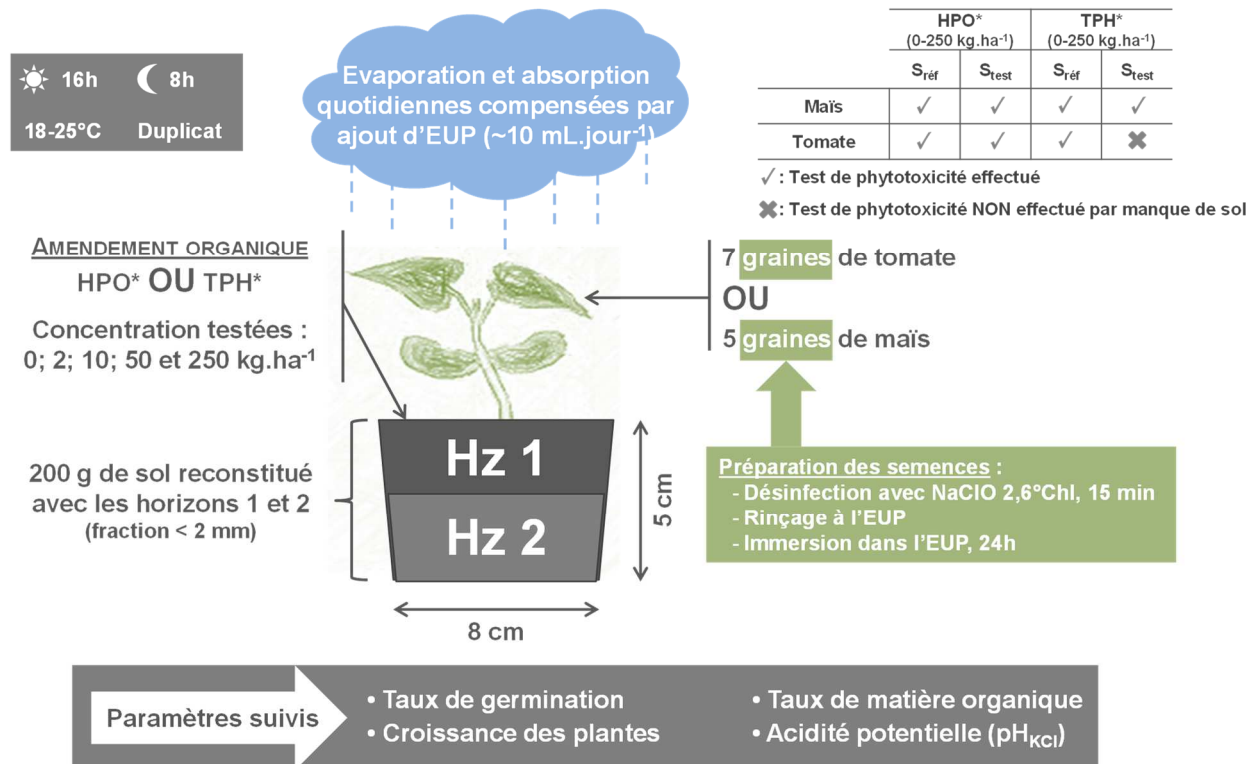


Figure 42 : Protocole des tests de phytotoxicité

Des semences de maïs (*Zea mays*) et de tomate (*Lycopersicon esculentum*) provenant du Togo sont cultivées à la lumière naturelle (16 h d'éclairage - 8 h d'obscurité) sur les sols reconstitués avec les 2 premiers horizons (fraction < 2 mm). Les graines sont préalablement désinfectées selon la norme NF EN 1276 puis rincées et imbibées avec de l'EUP pendant 24 heures (Di Salvatore *et al.*, 2008 ; Lamhamdi *et al.*, 2011 ; Santos *et al.*, 2013). Les semences de maïs mettent en moyenne 7 jours pour germer contre 18 à 21 jours pour les semences de tomates. La durée du test de phytotoxicité n'est donc pas la même pour les 2 espèces : les essais avec le maïs sont arrêtés 14 jours après le semis tandis que ceux avec la tomate sont interrompus après 30 jours.

La toxicité évaluée à travers cette expérience est de type aigüe : une dose unique de fraction organique est administrée aux semences au début de l'essai. La gamme de concentrations testées (0 (Témoin) ; 2 ; 10 ; 50 et 250 kg.ha⁻¹ de sol) encadre donc les doses de fractions HPO* et TPH* apportées mensuellement sur le S_{réf} et le S_{test} soit 41,5 kg.ha⁻¹ et 100 kg.ha⁻¹ respectivement (Tableau 30).

La quantité moyenne d'eau évaporée et/ou absorbée quotidiennement est estimée à 10 mL. Un même volume d'EUP est donc apporté chaque jour sur les semences.

Le taux de germination est évalué pour tous les couples espèce-concentration de chacun des 2 sols de l'étude. A l'issue des tests de phytotoxicité, les plantes sont coupées au ras du sol et nettoyées pour éliminer les résidus de sol. Après avoir mesuré la hauteur de chaque individu, leurs masses fraîches et sèches (105°C pendant 24h) sont relevées. Une calcination finale à 550°C permet de déterminer la teneur en MO des plantes cultivées. Un test d'analyse de la variance (ANOVA) est utilisé pour évaluer l'implication ou non de l'apport de fractions organiques extraites du L_{DMA} sur la croissance des végétaux. La mise en œuvre de ce test est présentée Tableau 31. Enfin, l'acidité potentielle finale du sol est comparée à la valeur initiale par mesure du pH_{KCl} selon la méthode donnée Tableau 29.

Selon les normes NF X 31-201 et NF X 31-202, les essais sont considérés comme valables si :

- Le pourcentage de germination observé pour les témoins est au moins égal à la faculté de germination du maïs ($90 \pm 5\%$) et de la tomate ($75 \pm 7\%$),
- Aucune manifestation apparente de maladie ou de parasitisme n'est constatée sur les témoins.

Tableau 31 : Mise en œuvre du test ANOVA

Hypothèse de départ (H₀)	« La croissance des plantes ne dépend pas de l'apport de fraction organique ».
Valeurs obtenues en fin d'expérience pour chaque combinaison « fraction-sol-plante »	<ul style="list-style-type: none"> - Le nombre total de concentrations de fraction organique testées ; p - Le nombre total de plantes prises en compte ; N - La moyenne globale du paramètre considéré (Hauteur, Masse fraîche ou Masse sèche des plantes) ; \bar{M} - L'écart type relatif à la moyenne globale. σ
Valeurs obtenues en fin d'expérience pour chaque concentration de fraction organique	<ul style="list-style-type: none"> - Le nombre de plantes prises en compte ; n_i - La moyenne du paramètre considéré ; \bar{m}_i - L'écart type relatif à la moyenne. e_i
Paramètres calculés	<ul style="list-style-type: none"> - Le degré de liberté : ddl_i = n_i - 1 ; ddl_i - Variance résiduelle : $v_r^2 = \frac{\sum \text{ddl}_i \times e_i^2}{\sum \text{ddl}_i}$; V_r² - Variance factorielle : $V_f^2 = \frac{\sum n_i \times (\bar{m}_i - \bar{M})^2}{p-1}$; V_f² - Rapport des variances : $\frac{V_f^2}{V_r^2}$.
La loi de Fischer - Snedecor appliquée sous Excel	<ul style="list-style-type: none"> - Zone inférieure d'acceptation de H₀ déterminée à 0. Z_{inf} - Zone supérieure d'acceptation de H₀ déterminée avec les paramètres suivants : Z_{sup} <ul style="list-style-type: none"> o Seuil de signification fixé à 5% ; o p - 1 ; o N - p. - Risque alpha de rejet de H₀ déterminé avec les paramètres suivants : α <ul style="list-style-type: none"> o Le rapport des variances ; o N - p ; o p - 1.
Conclusion	<p>H₀ est acceptée si $Z_{\text{inf}} < \frac{V_f^2}{V_r^2} < Z_{\text{sup}}$.</p> <p>H₀ est rejetée au risque alpha si $\frac{V_f^2}{V_r^2} > Z_{\text{sup}}$.</p>

PARTIE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION

1 Caractérisation des fractions organiques extraites du

L_{DMA}

La caractérisation spécifique de la matière organique dissoute (MOD) extraite de L_{DMA} a pour objectif d'approfondir quantitativement et qualitativement sa connaissance et de la comparer à la MON afin (i) d'estimer son potentiel de valorisation énergétique et matière puis (ii) de corrélérer sa réactivité au cours des différentes voies de valorisation à ses caractéristiques spécifiques. Différentes techniques sont utilisées dans ce travail : le fractionnement selon le poids moléculaire apparent (PMA) par ultrafiltration (UF), le fractionnement selon le caractère hydrophobe, l'analyse élémentaire et des méthodes spectroscopiques (absorbance UV à 254 nm et fluorescence 3D).

1.1 Evaluation du potentiel d'extraction des fractions organiques

Le L_{DMA} intermédiaire de Noth présente une charge en carbone organique d'environ 500 mgC.L⁻¹ (Tableau 32). Cette teneur est plus de 50 fois supérieure à celles quantifiées par Labanowski et Feuillade (2009) dans la rivière La Glane (Haute-Vienne, France) (COD de 8,5 ± 0,2 mgC.L⁻¹). Les potentiels d'extraction de fractions de MOD à partir de ces 2 types d'effluents sont donc très différents et nettement plus intéressants dans le cas des L_{DMA} (Tableau 32). A titre d'exemple, approximativement 380 mg de HPO* et 217 mg de TPH* par litre ont été extraits du L_{DMA} de Noth en considérant les parts de HPO* et TPH* dans le COD de l'effluent (45% et 23%) ainsi que les compositions respectives de ces 2 fractions en carbone (56,3 et 50,3% (m/m)). Au contraire, dans le cas de la rivière La Glane, seulement 9 mgHPO.L⁻¹ et 3 mgTPH.L⁻¹ pourraient être extraits (Tableau 32).

Tableau 32 : Potentiel d'extraction de fractions de MOD à partir de différentes matrices

Echantillon	L _{DMA}		Suwannee River	Rivière La Glane	
	HPO*	TPH*	SH	HPO	TPH
COD_{global} (mgC.L ⁻¹) (± 2%)	475		25 à 75	8,5	
Fraction extraite de l'échantillon selon le caractère hydrophobe	HPO*	TPH*	SH	HPO	TPH
% COD_{global}	45%	23%	75%	51%	18%
%C (± 0,4%)	56,3%	50,3%	52,3%	52,3%*	52,3%*
Potentiel d'extraction de la fraction (mg.L⁻¹)	380	217	36 à 108	9	3
Références	Présente étude		Malcolm <i>et al.</i> , 1994	Labanowski et Feuillade, 2009	

* Valeurs estimées avec l'analyse élémentaire de la fraction AF de la Suwannee River

Aujourd'hui, il apparaît donc intéressant et nécessaire de mieux connaître les différentes fractions de MOD des L_{DMA} et de les comparer à la MON afin d'identifier et proposer des voies de valorisation, comparables aux voies d'utilisation de la MON.

1.2 Comparaison des fractions organiques extraites de L_{DMA} à des fractions de matière organique naturelle

1.2.1 Comparaison générale

La distribution des PMA des 4 fractions de MOD extraites selon le caractère hydrophobe du L_{DMA} de l'étude (AH*, HPO*, TPH* et HPI*) est comparée à celle de fractions de matières organiques naturelles (MON) obtenues à partir d'eaux de surface (Tableau 33). Quelle que soit la fraction hydrophobe considérée, la distribution des PMA de la MOD anthropique est comparable à celle de la MON, et le poids des fractions de hauts PMA augmente avec le caractère hydrophobe de la fraction.

La taille des molécules organiques des matrices anthropique et naturelle sont donc comparables.

Tableau 33: Comparaison entre la distribution des PMA des fractions extraites du L_{DMA} de Noth et celle de fractions extraites de MON

	L_{DMA} (% du COD)	MON (% du COD)
AH*/AH	> 30 kDa : 44% 30 - 3 kDa : 31% 0,5 - 3 kDa : 10% < 0,5 kDa : 15%	> 30 kDa : 40% 30 - 3 kDa : 35% 0,5 - 3 kDa : 10% < 0,5 kDa : 15%
HPO*/HPO	> 30 kDa : 15% 30 - 3 kDa : 17% 0,5 - 3 kDa : 38% < 0,5 kDa : 30%	> 30 kDa : 18% 30 - 3 kDa : 20% 0,5 - 3 kDa : 40% < 0,5 kDa : 32%
TPH*/TPH	> 30 kDa : 7% 30 - 3 kDa : 16% 0,5 - 3 kDa : 39% < 0,5 kDa : 38%	> 30 kDa : 6% 30 - 3 kDa : 20% 0,5 - 3 kDa : 37% < 0,5 kDa : 37%
HPI*/HPI	> 30 kDa : 4% 30 - 3 kDa : 11% 0,5 - 3 kDa : 38% < 0,5 kDa : 47%	> 30 kDa : 5% 30 - 3 kDa : 10% 0,5 - 3 kDa : 30% < 0,5 kDa : 55%
Références	Présente étude	Labanowski, 2004 Pernet-Coudrier, 2008 Labanowski et Feuillade, 2009

Une caractérisation plus poussée des fractions d'intérêt de cette étude (fractions HPO* et TPH*) a permis de préciser la proportion des principaux atomes constitutifs de la MOD. Les résultats de cette analyse élémentaire sont comparés à ceux d'une fraction d'acide fulvique (2S101F) obtenue auprès de l'IHSS (Tableau 34). Cette fraction d'AF provient de la Suwannee River qui prend sa source dans le marais d'Okefenokee (Georgie, USA), la plus grande tourbière d'Amérique du nord. Cette famille de substances humiques a donc la particularité de présenter des caractères hydrophobe et aromatique très marqués. Elle a été isolée selon le protocole de l'IHSS c'est-à-dire par osmose inverse et adsorption sur résine DAX-8, puis séparée des autres fractions de MOD par différence de solubilité en fonction du pH.

Tableau 34 : Comparaison entre la MOD extraite de L_{DMA} et la MON

		MOD issue de L _{DMA}			MON	
		HPO*	TPH*	AF	AF (Suwannee River)	AF
Composition élémentaire (% du poids)	C	56,3 ± 0,4	50,3 ± 0,4	45,6 - 55,7	52,4 ± 0,4	42 - 51
	O	30,8 ± 0,4	32,9 ± 0,4	29,6 - 35,2	42,2 ± 0,4	44,2 - 53,2
	H	6,7 ± 0,3	6,2 ± 0,3	6,2 - 9,6	4,3 ± 0,3	3,6 - 4,3
	N	2,72 ± 0,25	5,73 ± 0,25	1,7 - 12,0	0,7 ± 0,25	1,0 - 1,6
	S	1,9 ± 0,3	2,0 ± 0,3	3,4 - 5,1	0,4 ± 0,3	nd
C/N		20,7	8,8	nd	74,9	nd
Références		Présente étude		Nanny et Ratasuk 2002 Kang et al., 2002 Zhang <i>et al.</i> , 2009	Leloup, 2013	Filella <i>et al.</i> , 1995 Kang et al., 2002

nd : Non déterminé

Les compositions élémentaires de chaque fraction de MOD, extraite du L_{DMA} ou du milieu naturel, sont comparables aux plages de valeurs données par la littérature (Tableau 34). Cependant, en fonction de l'origine anthropique ou naturelle de la MOD, des différences peuvent être observées. En effet, les fractions HPO* et TPH* extraites de L_{DMA} présentent une proportion d'oxygène plus faible que les AF extrait de MON. Au contraire, les parts d'azote, de soufre et d'hydrogène sont plus importantes.

Comme pour la MON du sol, le rapport C/N d'une molécule organique issue d'un effluent liquide peut permettre de prédire sa stabilité. Les AF extrait de la Suwannee River ont un rapport C/N élevé (> 20) signe d'une grande stabilité et d'une faible minéralisation. Au contraire, le rapport C/N de la fraction TPH* issue du L_{DMA} est faible (compris entre 4 et 12). Cette fraction est donc

plus biologiquement réactive que les fractions HPO* et AF, et elle pourrait, par exemple, jouer un rôle majeur dans des réactions anaérobies telles que la méthanisation. Enfin, les composés de type hydrophobe présentent une stabilité intermédiaire avec un C/N aux alentours de 20. Ils sont, de ce fait, moins bioréactifs et plus stable que les composés de type transphilique. Ils pourraient alors présenter un plus grand intérêt un tant qu'amendement organique sur les sols.

1.2.2 Aromaticité des fractions organiques issues de L_{DMA}

L'aromaticité des fractions de MOD extraites de L_{DMA} selon leur caractère hydrophobe (AH*, HPO*, TPH* et HPI*) est évaluée par mesure de l'indice SUVA.

L'évolution de l'indice SUVA des fractions organiques extraites d'une vingtaine de L_{DMA}, appelé « indice SUVA spécifique », en fonction de l'indice SUVA des L_{DMA} dont elles sont issues, appelé « indice SUVA global », a été tracée (Figure 43). Les L_{DMA} à l'origine de cette interprétation, proviennent de l'ISDND de Noth (Creuse, France) et sont âgés de 6 mois à 12 ans. Leurs indices SUVA varient de 1 à 32 L.cm⁻¹.gC⁻¹.

Une corrélation positive (R² de 91 à 97%) entre les indices SUVA globaux et spécifiques est mise en évidence pour chacune des 4 fractions : l'indice SUVA spécifique augmente avec le caractère hydrophobe de la MOD. De plus, quel que soit l'âge du L_{DMA}, et donc quelle que soit la valeur de l'indice SUVA global, plus la fraction organique extraite présente un caractère hydrophobe marqué, plus son indice SUVA spécifique est élevé. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature qui ont relié l'aromaticité des molécules organiques avec leur caractère hydrophobe et l'âge des L_{DMA} (Chin *et al.*, 1994 ; Kang *et al.*, 2002 ; Weishaar *et al.*, 2003 ; Croué, 2004 ; Berthe *et al.*, 2008 ; Zhang *et al.* 2013).

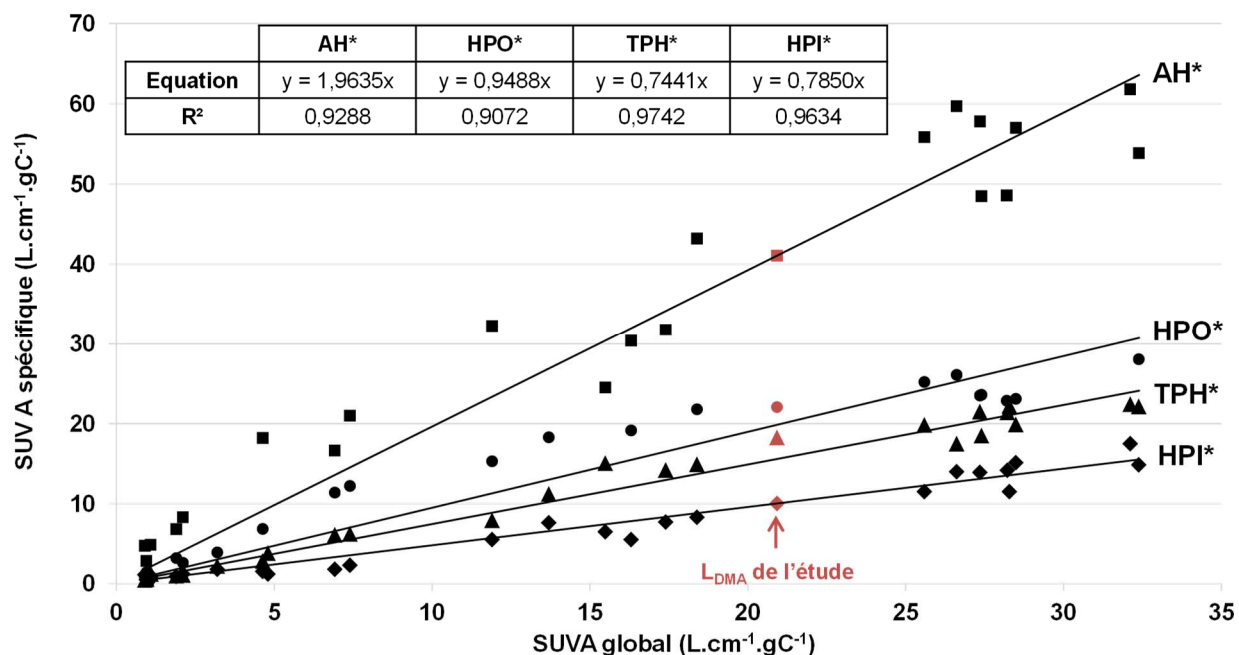


Figure 43 : Evolution de l'indice SUVA spécifique des fractions AH*, HPO*, TPH* et HPI* extraites de L_{DMA} en fonction de l'indice SUVA global des L_{DMA} dont elles sont issues

Les indices SUVA des fractions extraites du L_{DMA} et de fractions de MON issues de milieux aquatiques sont reportés dans le Tableau 35. L'aromaticité des molécules organiques dans chacune des fractions extraites du L_{DMA} se situe dans la gamme d'aromaticité des fractions de MON. Ainsi, malgré une origine différente et des processus de transformation de la MO moins avancés, l'aromaticité des fractions organiques extraites du L_{DMA} est comparable à celle des fractions de MON.

Tableau 35 : Comparaison entre l'indice SUVA des fractions de MOD extraite du L_{DMA} de Noth et celui de fractions extraites de MON

	L _{DMA} (L.cm ⁻¹ .gC ⁻¹)	MON (L.cm ⁻¹ .gC ⁻¹)
AH/AH*	41	23 - 68
HPO/HPO*	22	18 - 34
TPH/TPH*	18	13 - 21
HPI/HPI*	10	7 - 13
Références	Présente étude	Labanowski, 2004 Pernet-Coudrier, 2008 Labanowski et Feuillade, 2009

1.2.3 Caractérisation par spectroscopie de fluorescence 3D

La spectroscopie de fluorescence 3 dimensions (3D) permet d'obtenir des matrices d'excitation et d'émission de fluorescence (MEEF) 3D, l'exploitation de ces données constituant une approche qualitative (et en aucun cas quantitative) de la localisation des zones de fluorescence (ou fluorophores) des fractions de MOD. Dans certains cas, du fait de la saturation du signal de fluorescence pour certaines zones, il a été nécessaire de diluer les échantillons. Les MEEF présentées Figure 44, correspondent à la dilution optimale permettant de visualiser, sans saturation, toutes les zones de fluorescence. Cette dilution est adaptée en fonction de chaque échantillon.

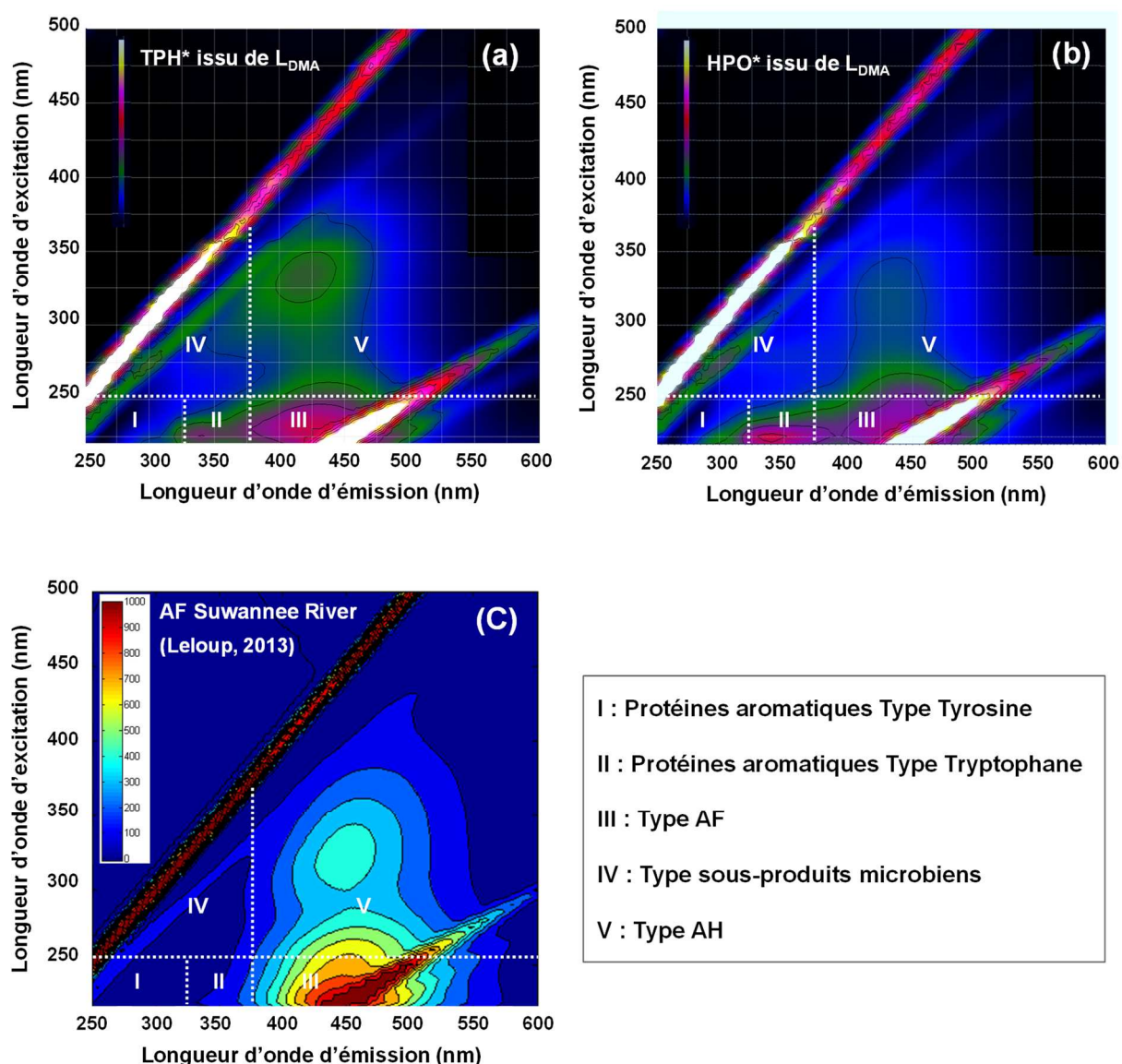


Figure 44 : MEEF des fractions TPH* (a) et HPO* (b) extraites du L_{DMA} de Noth, et la fraction AF de la Suwannee River (c)

Les MEEF des fractions TPH*, HPO* et AF présentent les 2 mêmes zones de fluorescence : celles des AF* (III) et des AH* (V). Les fractions anthropiques présentent également un troisième fluorophore caractéristique des protéines aromatiques type Tryptophane (II). Cette composition de la MOD des L_{DMA} a déjà été constatée par d'autres auteurs (Ho *et al.*, 2008 ; Lu *et al.*, 2009 ; He *et al.*, 2011 ; Jia *et al.*, 2012 ; Xi *et al.*, 2012).

A travers l'indice d'humification (HIX), cette technique de spectroscopie de fluorescence 3D permet de caractériser le degré de maturation de la MOD et de renseigner sur son caractère biodégradable : plus sa valeur est élevée et plus la MO est stable et réfractaire à la biodégradation. Cet indice est déterminé pour une longueur d'onde d'excitation de 254 nm selon l'Équation 18 (paragraphe 3.1.2, Partie Synthèse bibliographique). Le HIX de la fraction organique d'AF issue de la Suwannee River, très proche de la plage de valeurs reportées par Zsolnay *et al.* (1999) pour les eaux de surface ($12 < \text{HIX} < 16$), est 5 fois supérieur à celui des fractions HPO* et TPH*. Cet indice vient alors confirmer la valeur de rapport C/N élevée. L'état de stabilité de cette fraction de MON est plus avancé vis-à-vis des fractions anthropiques et ceci peut être directement relié à son origine (tourbe).

Un second indice, l'indice de fluorescence (FI), permet de déterminer l'origine de la MO. Il correspond au ratio de l'intensité de fluorescence émise à 450 nm sur celle émise à 500 nm, pour une longueur d'onde d'excitation de 370 nm (Equation Équation 19, paragraphe 3.1.2, Partie Synthèse bibliographique). La MO anthropique et la MON présentent des FI différents (Tableau 36). Les valeurs supérieures à 1,6 des fractions HPO* et TPH* sont caractéristiques d'une MO issue principalement de l'activité bactérienne en raison de leur processus de formation dans les conditions d'enfouissement. Au contraire, le FI inférieur à 1,4 pour les AF de la Suwannee River, est caractéristique d'une origine allochtone.

Tableau 36 : Indices HIX et FI de la MOD extraite du L_{DMA} de Noth et de la fraction d'AF naturelle

	MO issue du L _{DMA}		MON
	Fraction HPO*	Fraction TPH*	AF (Suwannee River)
HIX	2,7 ± 0,3	2,5 ± 0,2	10,57
FI	1,68 ± 0,02	2,063 ± 0,003	1,16
Références	Présente étude		Leloup, 2013

1.3 Conclusion

La comparaison des fractions de MOD extraites de L_{DMA} aux fractions de MON valide l'intérêt de considérer des voies de valorisation de ces composés organiques. En effet, cette MOD présente des caractéristiques physiques et chimiques similaires à la MON et une charge assurant un potentiel d'extraction conséquent.

La caractérisation spécifique de la MOD et l'évaluation de l'état d'humification par mesure du rapport C/N et du HIX mettent toutefois en évidence un état moins stable des molécules anthropiques, notamment des fractions d'hydrophobicité intermédiaire TPH*. Cet état d'humification moins avancé leur assure une bioréactivité plus importante. Ces fractions présentent donc le triple intérêt de (i) être comparables physiquement et chimiquement à la MON, (ii) être quantifiables à des concentrations jusqu'à plus de 1000 fois supérieures à la MON, et (iii) être plus facilement biodégradables que la MON. Le choix des voies de valorisation doit donc tenir compte de cette caractérisation et s'adapter aux propriétés de la fraction considérée.

2 Valorisation énergétique des fractions organiques extraites du L_{DMA} de Noth

2.1 Adaptation du test BMP aux L_{DMA} : Plan d'expériences

Un plan d'expériences a tout d'abord été mis en œuvre afin d'adapter le test BMP aux lixiviats. L'origine des boues digérées, l'origine du lixiviat, son âge et sa dilution, ainsi que le ratio I/S ont été déterminés comme des facteurs ayant un rôle clé dans la digestion anaérobie. Ils ont donc été modulés selon 2 ou 4 niveaux au cours de 8 expériences (Tableau 37), l'objectif étant de déterminer les combinaisons facteur/niveau optimales pour la production de méthane.

Tableau 37 : Matrice de Taguchi $L_8(2^4 4^1)$ mise en œuvre

N° d'expérience	Origine des boues digérées	Origine du lixiviat	Age du lixiviat	Volume de lixiviat (% $V_{digestat}$)	Ratio I/S ($gMV_{boues} \cdot gDCO_{lixiviat}^{-1}$)
1	STEP	ISDND	Intermédiaire	20	1
2	STEP	ISDND	Agé	25	2
3	STEP	Compostage	Intermédiaire	25	3
4	STEP	Compostage	Agé	20	4
5	ISDND	Compostage	Agé	25	1
6	ISDND	Compostage	Intermédiaire	20	2
7	ISDND	ISDND	Agé	20	3
8	ISDND	ISDND	Intermédiaire	25	4

2.1.1 Interprétation des résultats du plan d'expériences

Le plan d'expériences mis en œuvre ayant un caractère orthogonal, il est possible de séparer les effets de tous les facteurs sur la réponse (production cumulée de méthane) pour chacun des niveaux qu'ils ont pris. Pour cela le rapport Signal/ Bruit (S/N ; exprimé en dB) de chaque expérience a été calculé selon l'Équation 32 (critère à maximiser) à partir des résultats expérimentaux des productions cumulées de méthane obtenues après 21 jours de digestion anaérobie. Ce ratio permet une mesure synthétique de la réponse en prenant en compte simultanément moyenne (Signal) et écart-type (Bruit). Il est utilisé pour évaluer les effets moyens des facteurs et procéder au choix des couples facteur/niveau optimaux. Les résultats ainsi obtenus sont reportés dans le Tableau 38.

$$\text{Équation 37 : } S/N = -10 \log_{10} \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{Y_i^2} \right) \approx -10 \log_{10} \left[\frac{1}{\bar{Y}^2} \left(1 + \frac{3\sigma^2}{\bar{Y}^2} \right) \right]$$

\bar{Y} : Moyenne des productions cumulées de méthane de tous les essais (mLCH₄.gCOD⁻¹)

σ : Ecart type des productions cumulées de méthane (mLCH₄.gCOD⁻¹)

n : Nombre de réplicat

Y_i : Production cumulée de méthane de l'expérience i (mLCH₄.gCOD⁻¹)

Tableau 38 : Production cumulée de méthane et ratio S/N obtenus pour chaque expérience

N° d'expérience	Production cumulée de méthane (mL.gCOD ⁻¹)	Ratio S/N (dB)
1	16,5	24,1
2	141,6	42,6
3	126,0	42,0
4	81,1	38,2
5	0	0
6	8,0	18,0
7	4,4	12,2
8	181,8	45,1
Moyenne	69,9	27,8

La faible production de méthane de l'expérience 6 (8,0 mL.gCOD⁻¹) et l'absence de production de l'expérience 5 peuvent être expliquées par des assemblages de combinaisons facteur/niveau inadéquates. En effet, l'inoculum, originaire d'une station de traitement des effluents d'ISDND, est peu adapté à la digestion du lixiviat issu d'un procédé de compostage, et les faibles ratios I/S ne permettent pas d'améliorer les conditions opératoires. Une faible production de méthane est également mesurée lors de l'expérience 7 (4,4 mL.gCOD⁻¹). Ceci peut probablement être expliqué par le caractère réfractaire de la MOD du LDMA âgé, puisque dans le cas d'une

digestion anaérobie d'un LDMA intermédiaire par le même inoculum (boues digérées d'ISDND) (expérience 8), une production maximale de méthane est obtenue.

Afin de déterminer le niveau optimal de chaque facteur (celui permettant d'atteindre la meilleure performance), la moyenne des ratios S/N pour chaque combinaison facteur/niveau est calculée. Les moyennes les plus élevées correspondent alors aux combinaisons optimales. Les expériences à considérer pour calculer les S/N moyens sont reportées Tableau 39 et les résultats sont mis en forme Figure 45.

Tableau 39 : Expériences à considérer pour le calcul du ratio S/N moyen

Facteur	Niveaux	Expériences considérées pour la moyenne	Ratio S/N moyen
Origine des boues digérées	STEP	1, 2, 3 et 4	36,7
	ISDND	5, 6, 7 et 8	18,8
Origine du lixiviat	ISDND	1, 2, 7 et 8	31,0
	Compostage	3, 4, 5 et 6	24,5
Age du lixiviat	Intermédiaire	1, 3, 6 et 8	32,3
	Agé	2, 4, 5 et 7	23,3
Volume de lixiviat (% V _{digestat})	20	1, 4, 6 et 7	23,1
	25	2, 3, 5 et 8	32,4
Ratio I/S (gMV _{boues} .gDCO _{lixiviat} ⁻¹)	1	1 et 5	12,1
	2	2 et 6	30,3
	3	3 et 7	27,1
	4	4 et 8	41,6

Exemple de calcul :

Les moyennes des ratios S/N du facteur « Origine des boues digérées » aux niveaux 1 (STEP) et 2 (ISDND) sont calculées en faisant la moyenne des ratios S/N des expériences 1 à 4 et 5 à 8, respectivement (Tableau 38 et Tableau 39).

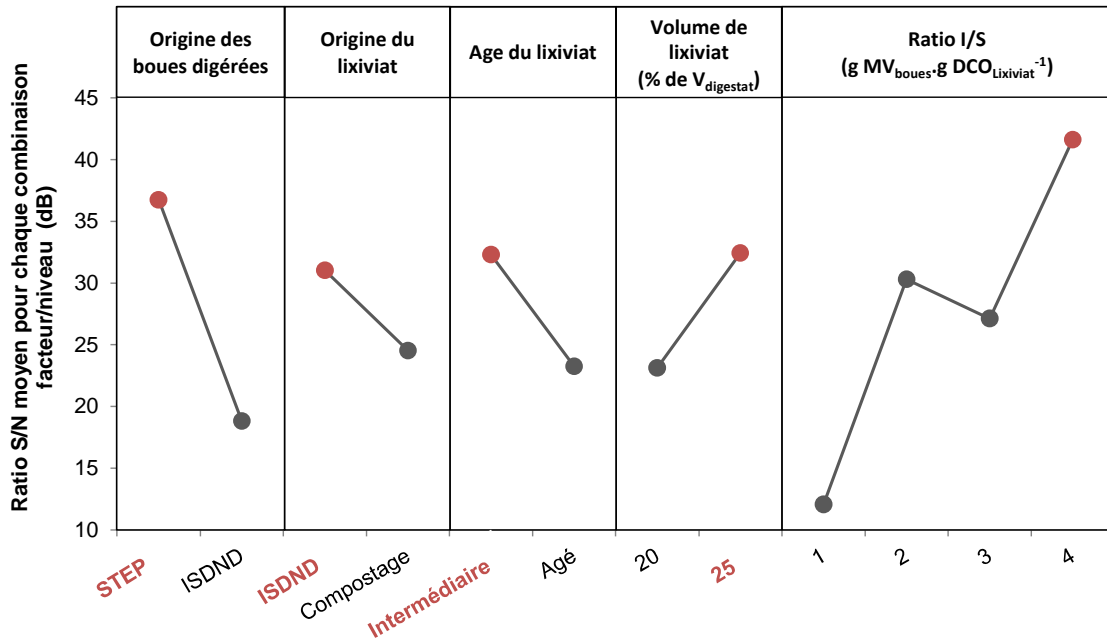


Figure 45 : Ratio S/N moyen pour chaque combinaison facteur/niveau

Sur la base de ces résultats, les conditions opératoires permettant d'obtenir la meilleure production de méthane (en rouge sur la Figure 45) correspondent au mélange de boues digérées de STEP avec un L_{DMA} intermédiaire, représentant 25% du volume total du digestat, et respectant un ratio I/S de $4 \text{ gMV}_{\text{boues}} \cdot \text{gDCO}_{\text{lixiviat}}^{-1}$. Cependant, aucune des 8 expériences menées au cours du plan ne met en œuvre simultanément l'ensemble des couples facteur/niveau optimaux : la combinaison optimale est dite « hors plan ». Dans un tel cas, il est nécessaire de mener un ultime essai permettant de valider les conclusions du plan d'expériences.

2.1.2 Validation du plan d'expériences

Les conclusions du plan d'expériences peuvent être validées si, et seulement si, la production cumulée de méthane obtenue suite à la mise en œuvre des combinaisons facteur/niveau optimales (déterminées paragraphe 2.1.1) est au moins égale à celle théoriquement attendue.

La production cumulée de méthane théorique doit ainsi être évaluée. Pour cela, les effets moyens de chaque combinaison facteur/niveau optimale sur la réponse doivent être calculés. L'effet moyen du niveau d'un facteur sur la production cumulée de méthane est obtenu en moyennant les réponses des essais pour lesquels ce facteur a pris le niveau concerné et en soustrayant la réponse moyenne. Pour les mêmes raisons d'orthogonalité que précédemment, cette moyenne est une bonne estimation de ce qui se passerait pour l'ensemble des combinaisons possibles. Les effets moyens des combinaisons optimales sont donnés Tableau 40.

Exemple de calcul :

L'effet moyen du facteur « Origine des boues digérées » au niveau « STEP » sur la production cumulée de méthane est calculé en faisant la moyenne des réponses des expériences 1 à 4 ($91,3 \text{ mL.gCOD}^{-1}$) et en soustrayant la production cumulée de méthane moyenne ($69,9 \text{ mL.gCOD}^{-1}$) (Tableau 38).

Tableau 40 : Effet moyen de chaque facteur à son niveau optimal sur la production cumulée de méthane

Facteur	Niveau	Effet moyen sur la production cumulée de méthane
Origine des boues digérées	STEP	21,4
Origine du lixiviat	ISDND	16,1
Age de lixiviat	Intermédiaire	13,2
Volume de lixiviat (% V_{digestat})	25	42,4
Ratio I/S ($\text{gMV}_{\text{boues}}.\text{gDCO}_{\text{lixiviat}}^{-1}$)	4	61,6
Somme des effets moyens	-	154,7

La production cumulée de méthane théorique est alors obtenue en sommant la somme des effets moyens de chaque facteur à son niveau optimal (Tableau 40) et la production cumulée de méthane moyenne des 8 essais du plan (Tableau 38). Ainsi, les conditions opératoires optimales déterminées précédemment (en rouge sur la Figure 45) devraient permettre d'atteindre une production cumulée de méthane d'au moins $224,6 \text{ mL.gCOD}^{-1}$.

L'essai de validation mené sur 21 jours et utilisant les conditions opératoires optimisées a permis d'atteindre une production cumulée de méthane de $697,2 \text{ mL.gCOD}^{-1}$, ce qui est 3 fois supérieur à la réponse attendue. Les conclusions du plan d'expériences ont alors été validées.

2.2 Evaluation de l'impact du caractère hydrophobe de la MOD sur le potentiel bio-méthanogène

Suite à l'optimisation du test BMP adapté aux L_{DMA} , le potentiel bio-méthanogène du L_{DMA} de Noth ainsi que l'impact du caractère hydrophobe de la MOD sur son BMP sont déterminés à travers 3 types de tests : (i) le test BMP du L_{DMA} de Noth brut (T-L), (ii) les tests BMP des fractions HPO* et TPH* extraites de ce L_{DMA} (T-HPO* et T-TPH*), et (iii) les tests BMP du L_{DMA} dopé avec ses fractions organiques extraites (T-L_HPO* et T-L_TPH*).

2.2.1 Validation de l'inoculum et des conditions opératoires des tests BMP

La validité des interprétations des tests BMP repose avant tout sur la vérification des réponses de l'inoculum et d'un substrat de référence, la cellulose, digérés dans les mêmes conditions opératoires que les essais à mettre en œuvre et optimisées suite au plan d'expériences (paragraphe 2.1).

2.2.1.1 Témoin endogène

Le témoin endogène de cette étude sert à vérifier la bonne compatibilité de l'inoculum sélectionné (boues digérées de STEP) avec la digestion anaérobie.

Après une fermentation de 275 jours (durée au bout de laquelle la production quotidienne de biogaz devient inférieure à 1% de la production totale cumulée), une production cumulée de biogaz de $238 \pm 19 \text{ mL.gMV}_{\text{boues}}^{-1}$ est mesurée (Figure 46) avec une teneur moyenne en méthane de 60,5% correspondant à $144 \pm 7 \text{ mLCH}_4.\text{gMV}_{\text{boues}}^{-1}$. A titre de comparaison, la production cumulée de méthane obtenue après 35 jours de digestion anaérobie ($53 \pm 5 \text{ mLCH}_4.\text{gMV}_{\text{boues}}^{-1}$) est du même ordre de grandeur que celle mesurée par Elbeshbishy *et al.* (2012) au bout de la même durée de fermentation de boues digérées provenant d'une STEP de Californie ($30,6 \text{ mLCH}_4.\text{gMV}_{\text{boues}}^{-1}$).

L'allure exponentielle de la courbe Figure 46 est considérée comme classique par rapport aux résultats qui ont pu être reportés par des études évaluant le potentiel bio-méthanogène de divers substrats tels que des déchets alimentaires, de la cellulose ou des boues digérées. (Cho *et al.*, 1995 ; Hansen *et al.*, 2004 ; Angelidaki *et al.*, 2009 ; Elbeshbishy *et al.*, 2012). Aucune phase de latence n'est constatée : le stockage des boues digérées à $35 \pm 2^\circ\text{C}$ après prélèvement assure le maintien de l'activité biologique.

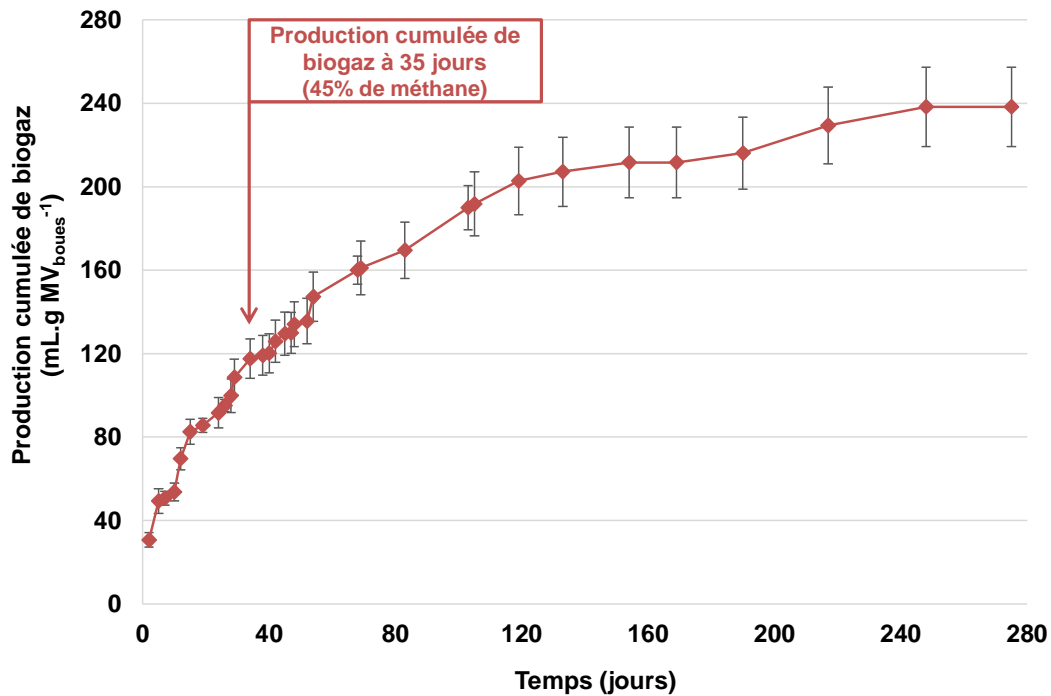


Figure 46 : Production cumulée de biogaz du témoin endogène rapportée à la masse de matières volatiles de boues ajoutée en fonction du temps

Au vue de la production significative d'un biogaz riche en méthane, de l'allure de la courbe de production et de l'absence de phase de latence, les boues digérées prélevées à la STEP de Limoges (Haute-Vienne, France) sont adaptées à une digestion anaérobie.

2.2.1.2 Témoin positif

Le témoin positif est mené afin de valider que les conditions opératoires mises en œuvre permettent d'obtenir une production de méthane similaire à celle obtenue par d'autres études à partir d'un substrat de référence, la cellulose.

Suite à une digestion anaérobie de 120 jours (durée au bout de laquelle la production quotidienne de biogaz devient inférieure à 1% de la production totale cumulée), une production cumulée de biogaz de $623 \pm 86 \text{ mL.gMV}_{\text{cellulose}}^{-1}$ (Figure 47) correspondant à $396 \pm 55 \text{ mLCH}_4.\text{gVS}_{\text{cellulose}}^{-1}$ est obtenue. Ce résultat étant comparable au potentiel bio-méthanogène théorique de la cellulose de $415 \text{ mLCH}_4.\text{gMV}_{\text{cellulose}}^{-1}$ (Triolo *et al.*, 2012), il permet alors de valider les conditions opératoires des tests BMP menés au cours de cette étude.

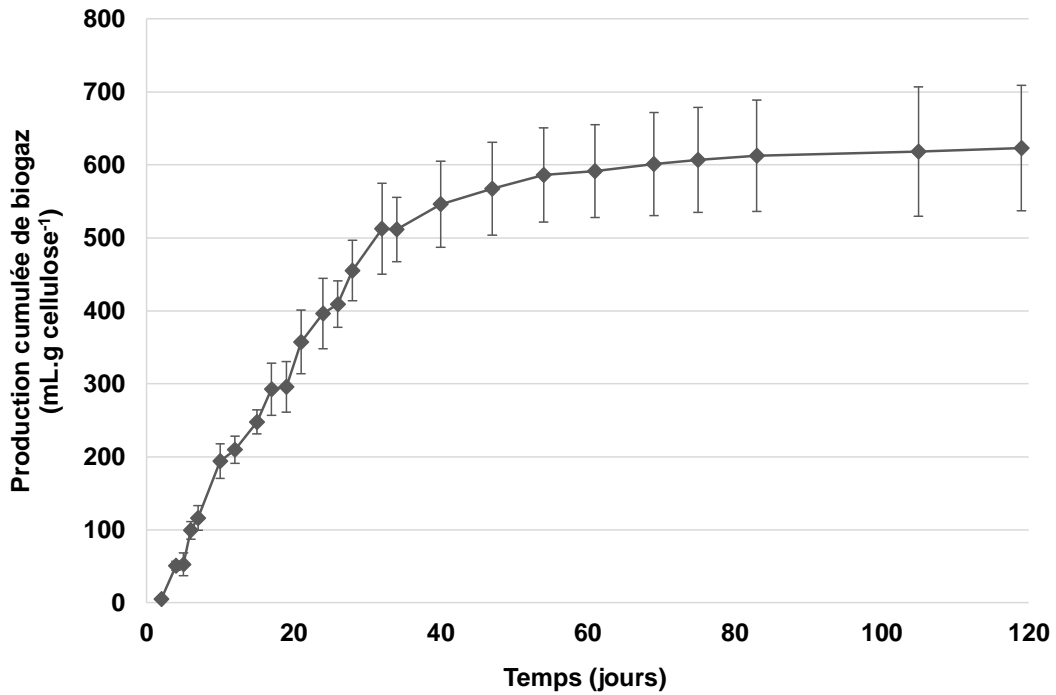


Figure 47 : Production cumulée de biogaz du témoin positif rapportée à la masse de cellulose ajoutée en fonction du temps

2.2.2 Analyses des digestats initiaux et finaux

Les caractéristiques des digestats initiaux et des digestats finaux après 275 jours de digestion anaérobie sont répertoriées dans le Tableau 41.

Tableau 41 : Caractéristiques des digestats initiaux et finaux

		Paramètres physico-chimiques et chimiques					Caractérisation spécifique de la matière organique				
		pH	AGV (mgCH ₃ COOH.L ⁻¹)	DBO ₅ /DCO	COD (mgC.L ⁻¹)	AGV/COD	Indice SUVA (L.cm ⁻¹ .gC ⁻¹)	Fractionnement selon caractère hydrophobe			
								%AH*	%HPO*	%TPH*	%HPI*
T-L	Initial	7,66 ± 0,08	176 ± 1	0,120 ± 0,001	163 ± 3	0,22 ± 0,01	20 ± 1	6 ± 1	47 ± 3	24 ± 2	23 ± 2
	Final	8,12 ± 0,03	125 ± 1	0,070 ± 0,001	121 ± 3	0,21 ± 0,01	28 ± 2	15 ± 1	38 ± 3	22 ± 2	25 ± 2
T-L_HPO*	Initial	7,75 ± 0,03	239 ± 2	0,120 ± 0,002	156 ± 3	0,31 ± 0,02	22 ± 1	4 ± 1	58 ± 3	20 ± 2	18 ± 2
	Final	8,05 ± 0,03	124 ± 2	0,050 ± 0,001	112 ± 5	0,22 ± 0,01	28 ± 2	14 ± 1	47 ± 3	20 ± 2	19 ± 2
T-L_TPH*	Initial	7,55 ± 0,04	196 ± 1	0,100 ± 0,001	154 ± 4	0,25 ± 0,01	19 ± 1	4 ± 1	30 ± 3	36 ± 3	30 ± 3
	Final	7,96 ± 0,03	109 ± 1	0,050 ± 0,002	104 ± 2	0,21 ± 0,01	27 ± 2	4 ± 1	34 ± 3	34 ± 3	28 ± 2
T-HPO*	Initial	7,35 ± 0,02	131 ± 1	0,080 ± 0,002	57 ± 1	0,46 ± 0,03	22 ± 1	4 ± 1	76 ± 4	10 ± 1	10 ± 1
	Final	7,07 ± 0,09	99 ± 1	0,030 ± 0,002	44 ± 1	0,45 ± 0,01	31 ± 2	12 ± 1	66 ± 4	11 ± 1	11 ± 1
T-TPH*	Initial	7,31 ± 0,05	136 ± 2	0,110 ± 0,001	61 ± 2	0,45 ± 0,03	16 ± 1	3 ± 1	12 ± 1	57 ± 4	28 ± 2
	Final	6,84 ± 0,05	94 ± 1	0,030 ± 0,002	44 ± 1	0,43 ± 0,01	23 ± 2	6 ± 1	20 ± 2	44 ± 3	30 ± 3

Les caractéristiques physico-chimiques des digestats initiaux sont comparables pour les 5 tests BMP : pH neutre ($7,52 \pm 0,19$) ; rapport $DBO_5/DCO = 0,11 \pm 0,02$ et $AGV = 0,17 \pm 0,05$ $gCH_3COOH.L^{-1}$ (Tableau 41). Les valeurs initiales théoriques de COD sont de 139 ± 7 $mgC.L^{-1}$ pour les tests menés avec le L_{DMA} (tests T-L, T-L_HPO* et T-L_TPH*), et de 58 ± 1 $mgC.L^{-1}$ pour les tests menés avec les fractions seules (tests T-TPH* et T-HPO*) (Tableau 42). Les concentrations en COD théoriques (COD_{th}) et expérimentales (COD_{exp}) sont alors comparables et le carbone organique ajouté est correctement quantifié avec les outils analytiques utilisés. La différence observée entre les rapports AGV/COD moyens des tests menés avec le L_{DMA} et de ceux menés avec les fractions extraites peut être expliquée par les concentrations initiales en COD plus faibles pour les tests T-HPO* et T-TPH*. Ces valeurs de COD n'ont cependant aucune corrélation avec le caractère assimilable de la MOD. Enfin, le fractionnement initial de la MOD selon son caractère hydrophobe confirme de fortes teneurs en composés hydrophobes et intermédiaires ($TPH^* + HPO^* = 74 \pm 8\%$) (Tableau 41 et Figure 48). Ainsi, au vue de leurs caractéristiques, les digestats initiaux présentent une fraction toujours biodégradable et une faible teneur en AGV intéressante car diminuant le risque d'inhibition de la digestion anaérobie.

Tableau 42 : Valeurs théoriques et expérimentales des COD des digestats initiaux

		T-L	T-L_HPO*	T-L_TPH*	T-HPO*	T-TPH*
Boues digérées	Volume ajouté (mL)	13,7	6,9	4,6	7,3	4,6
	COD_{boues} ($mgC.L^{-1}$)	135,0	135,0	135,0	135,0	135,0
L_{DMA}	Volume ajouté (mL)	32,0	21,8	23,8	-	-
	$COD_{L_{DMA}}$ ($mgC.L^{-1}$)	475,0	475,0	475,0	-	-
Fraction HPO*	Masse (mgC)	-	6,3	-	6,3	-
Fraction TPH*	Masse (mgC)	-	-	6,9	-	6,9
COD_{th} ($mgC.L^{-1}$)		133,3	137,4	147,2	57,0	58,9
COD_{exp} ($mgC.L^{-1}$)		163,3	155,6	154,0	57,3	60,6

Comparé au test T-L, une augmentation significative des teneurs en fractions HPO* et TPH* est constatée suite à l'ajout de ces composés organiques dans les tests T-L_HPO*, T-HPO*, T-L_TPH* et T-TPH* : +11% et +29% pour les tests avec la fraction HPO* et +12% et +33% pour les tests avec la fraction TPH*. L'enrichissement des tests avec les fractions HPO* et TPH* a donc un effet significatif sur la répartition de la MOD. Au contraire, les parts en fractions AH* et HPI* ont plutôt tendance à diminuer ou rester stables suite à l'enrichissement (Tableau 41 et Figure 48).

Après 275 jours de digestion anaérobie, l'évolution des caractéristiques physico-chimiques des digestats est conforme à celle mise en évidence par d'autres études (El-Fadel *et al.*, 2002 ; Kulikowska et Klimiuk, 2008 ; Córdoba *et al.*, 2016). Les systèmes tendent vers un état de stabilisation avec notamment une MOD moins biodégradable : les rapports DBO_5/DCO chutent à des valeurs inférieures à 0,1, les concentrations en AGV diminuent à $0,11 \pm 0,01 \text{ gCH}_3\text{COOH.L}^{-1}$, les rapports AGV/COD baissent de 18% pour les tests avec le L_{DMA} et de 3% pour les tests avec les fractions seules, et les teneurs en COD en moyenne de 27,5%. La consommation des AGV est donc plus importante pour les tests menés avec le L_{DMA} . La MOD des digestats initiaux de ces tests semble donc initialement plus facilement assimilable par les microorganismes (Segbeaya *et al.*, 2012). De plus, aucune variation significative du pH n'est constatée entre les digestats initiaux et finaux ($\pm 0,3$ unité pH) : le tampon phosphate a donc correctement joué son rôle de régulateur du pH (Tableau 41).

La Figure 48 présente l'évolution de la répartition de la MOD dans les digestats initiaux et finaux. Après 275 jours de digestion anaérobie, la fraction HPO^* des tests T- HPO^* et T-L- HPO^* a évolué vers la fraction AH^* , tandis que la fraction TPH^* des tests T- TPH^* et T-L- TPH^* a évolué vers la fraction HPO^* . Une tendance similaire est également observée pour le test T-L avec une diminution des fractions TPH^* et HPO^* en faveur de la fraction AH^* . En condition anaérobie, les composés organiques des digestats évoluent ainsi vers des molécules plus hydrophobes et aromatiques. Or d'après Feuillade *et al.* (2009), de tels résultats vont en faveur d'une production de méthane.

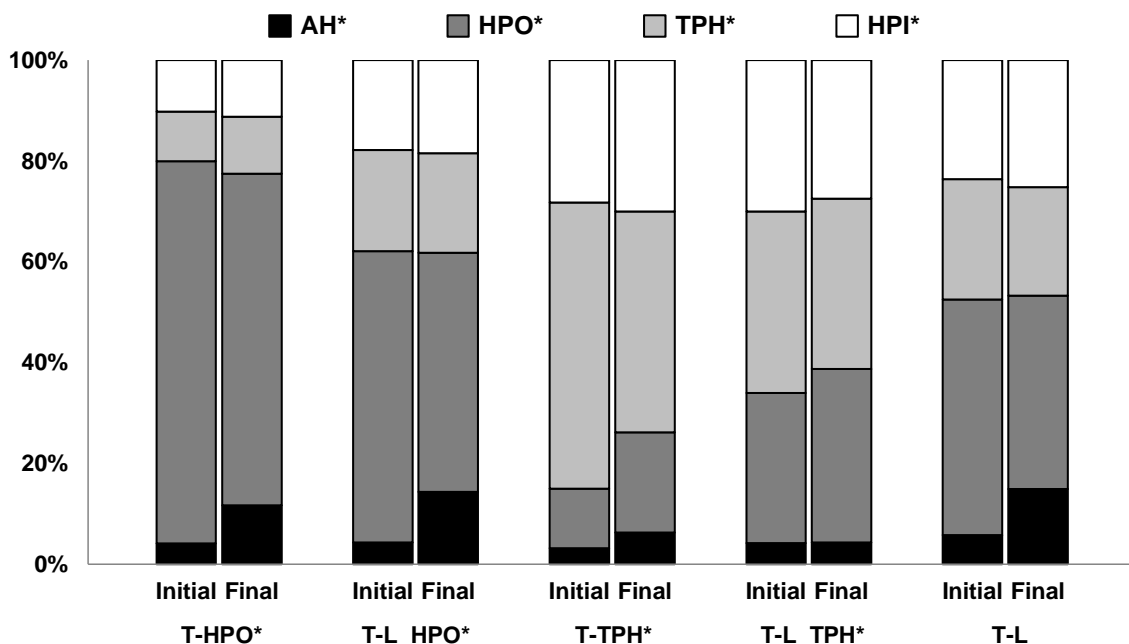


Figure 48 : Fractionnement hydrophobe des digestats initiaux et finaux

Mansour *et al.* (2012) ont montré que la fraction HPI* est anti-corrélée à la production de méthane. Cette fraction ne connaît quasiment pas d'évolution entre les digestats initiaux et finaux des 5 tests BMP (Figure 48). La stabilité de la fraction hydrophile au cours de la digestion ne permet pas de mesurer son impact sur la production de méthane des tests BMP, et seule l'évolution des autres fractions permet de conclure sur leurs effets, favorables ou non, vis-à-vis de la composition du biogaz.

Les indices SUVA théoriques du L_{DMA} de Noth et des digestats initiaux ont été calculés selon l'Équation 38 en utilisant les indices SUVA spécifiques des fractions HPO* et TPH* extraites du L_{DMA} de Noth (22,1 et 18,3 $L.cm^{-1}.gC^{-1}$ respectivement) ainsi que les pourcentages de ces familles de molécules dans chacun des échantillons concernés (Tableau 43).

$$\text{Équation 38 : } SUVA_{th} = \frac{[(SUVA_{HPO^*} \times \%HPO^*) + (SUVA_{TPH^*} \times \%TPH^*)]}{(\%HPO^* + \%TPH^*)}$$

$SUVA_{th}$: Indice SUVA théorique à l'état initial ($L.cm^{-1}.gC^{-1}$)

$SUVA_{HPO^*}$: Indice SUVA spécifique de la fraction HPO* ($L.cm^{-1}.gC^{-1}$)

$SUVA_{TPH^*}$: Indice SUVA spécifique de la fraction TPH* ($L.cm^{-1}.gC^{-1}$)

%HPO* : Pourcentage de la fraction HPO* dans le digestat initial

%TPH* : Pourcentage de la fraction TPH* dans le digestat initial

Les valeurs théoriques ainsi calculées sont comparables aux valeurs expérimentales : le caractère aromatique de la MOD du L_{DMA} et des digestats initiaux peut, de ce fait, être principalement attribué aux fractions HPO* et TPH* (Tableau 43).

Tableau 43 : Indices SUVA du L_{DMA} de Noth et des digestats initiaux et finaux

		L_{DMA}	T-L	T-L_HPO*	T-L_TPH*	T-HPO*	T-TPH*
Digestats initiaux	%HPO*	45,2%	46,7%	57,8%	29,8%	75,9%	11,8%
	%TPH*	23,1%	23,9%	20,1%	36,0%	9,8%	56,8%
	$SUVA_{th}$ ($L.cm^{-1}.gC^{-1}$)	20,8	20,8	21,1	20,0	21,6	18,9
	$SUVA_{exp}$ ($L.cm^{-1}.gC^{-1}$)	20,9	20,2	21,5	19,2	21,6	15,5
Digestats finaux	$SUVA_{exp}$ ($L.cm^{-1}.gC^{-1}$)	-	27,8	28,4	27,0	30,5	23,3

Suite à la digestion anaérobie de 275 jours, les indices SUVA sont calculés en considérant les teneurs en COD et l'absorbance UV à 254 nm des digestats finaux. Une augmentation de l'aromaticité, corrélée à l'évolution du caractère hydrophobe (Figure 48), est constatée (Tableau 43). Ces résultats sont en accord avec ceux présentés paragraphe 1.2.2 : l'indice SUVA spécifique d'une famille de composés organiques donnée évolue vers des valeurs plus élevées au cours des biotransformations.

2.2.3 Productions de biogaz et de méthane

2.2.3.1 Productions brutes cumulées

Les productions brutes cumulées mesurées pour les 5 tests BMP et les témoins endogènes correspondant sont données Figure 49. Les courbes obtenues présentent toutes la même allure exponentielle que les témoins endogènes et positifs, aucune phase de latence n'est observée, et l'inoculum contribue à 87 ± 5 % des productions brutes cumulées de biogaz et de méthane.

Les volumes de biogaz et de méthane produits au cours des différents tests BMP varient en fonction des caractéristiques du substrat. D'une manière générale, les meilleures productions sont obtenues pour le test avec le L_{DMA} seul et les productions les plus faibles pour les tests menés avec la fraction TPH*. De plus, quelle que soit la fraction considérée, les tests menés sur les fractions HPO* et TPH* seules (T-HPO* et T-TPH*) présentent des productions de biogaz moindres en comparaison avec le L_{DMA} dopé par ces mêmes fractions (T-L_HPO* et T-L_TPH*). Cependant, toutes les productions de méthane étant comparables et du même ordre de grandeur, les fractions extraites semblent permettre l'amélioration de la qualité du biogaz produit.

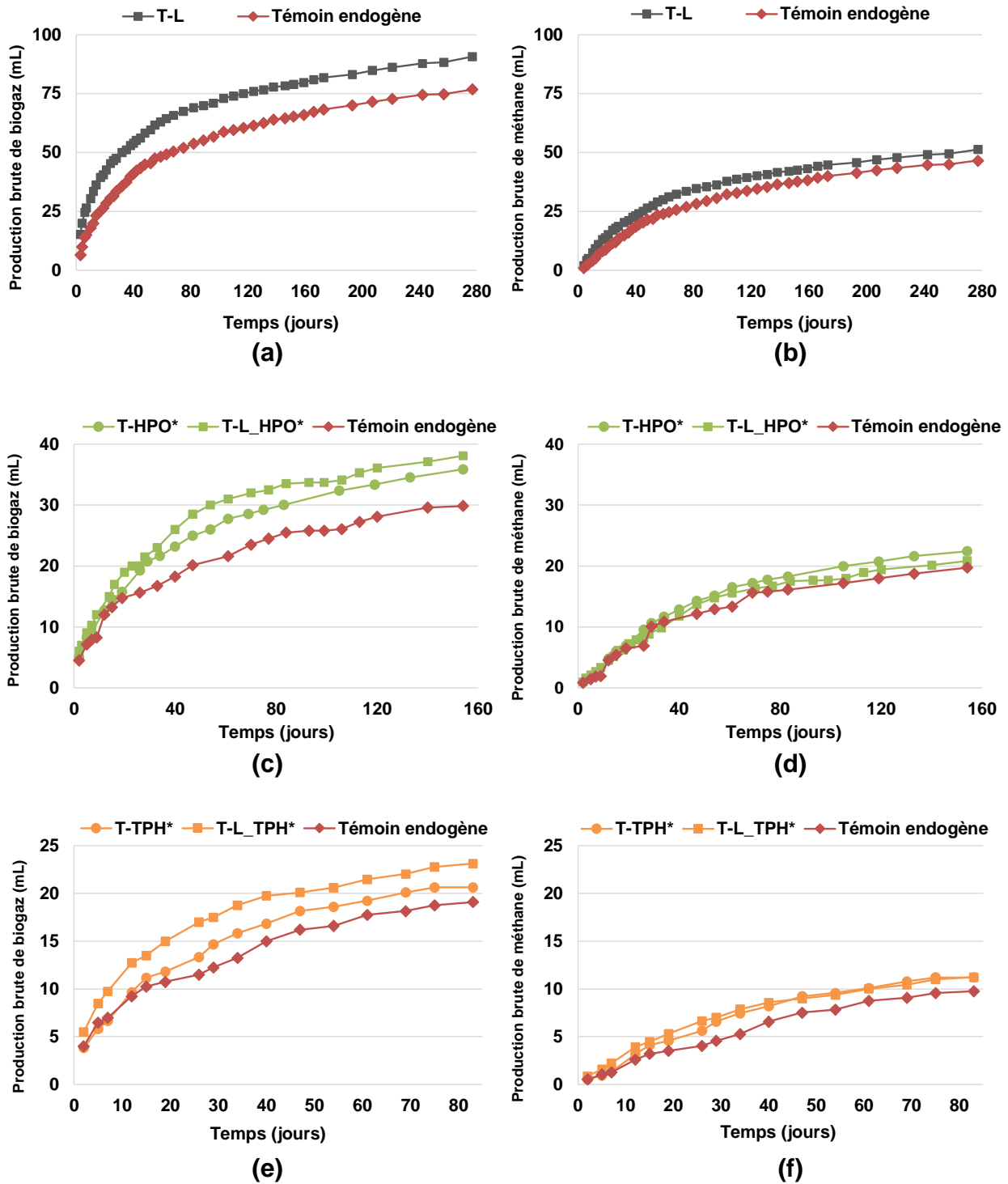


Figure 49 : Productions brutes cumulées de biogaz (a, c et e) et de méthane (b, d et f) des 5 tests BMP et des témoins endogènes correspondant en fonction du temps

L'expression des productions cumulées de méthane en $\text{LCH}_4 \cdot \text{gDCO}_{\text{éliminée}}^{-1}$ permet de les comparer aux valeurs de la littérature (Tableau 44). Les volumes de méthane produits au cours des 5 tests BMP sont comparables à ceux mesurés par Fueyo *et al.* (2002), Imen *et al.*, (2009) et Pastor *et al.*, (2013).

Tableau 44 : Comparaison des productions cumulées de méthane aux données de la littérature (exprimées en $\text{LCH}_4.\text{gDCO}_{\text{éliminée}}^{-1}$)

Références	Présente étude	Fueyo <i>et al.</i> , 2002	Imen <i>et al.</i> , 2009	Pastor <i>et al.</i> , 2013
T-HPO*	0,33	0,11	0,12	0,68
T-TPH*	0,31			
T-L_HPO*	0,22			
T-L_TPH*	0,31			
T-L	0,33			

L'objectif de cette étude étant d'évaluer l'impact des caractéristiques de la MO sur le potentiel de valorisation des L_{DMA} par méthanisation, les productions cumulées de biogaz et de méthane de chaque test sont rapportées au COD initial du digestat, ce paramètre correspondant à la grandeur de référence pour la quantification de la MON.

2.2.3.2 Productions corrigées cumulées

Les tests BMP ayant été mis en œuvre avec des volumes d'inoculum différents (Tableau 42), les productions brutes cumulées de biogaz et de méthane sont corrigées par le rapport du ratio $\text{COD}/V_{\text{boues}}$ de chaque test sur celui du test T-L considéré alors comme test de référence. La méthode de calcul appliquée est détaillée Figure 50.

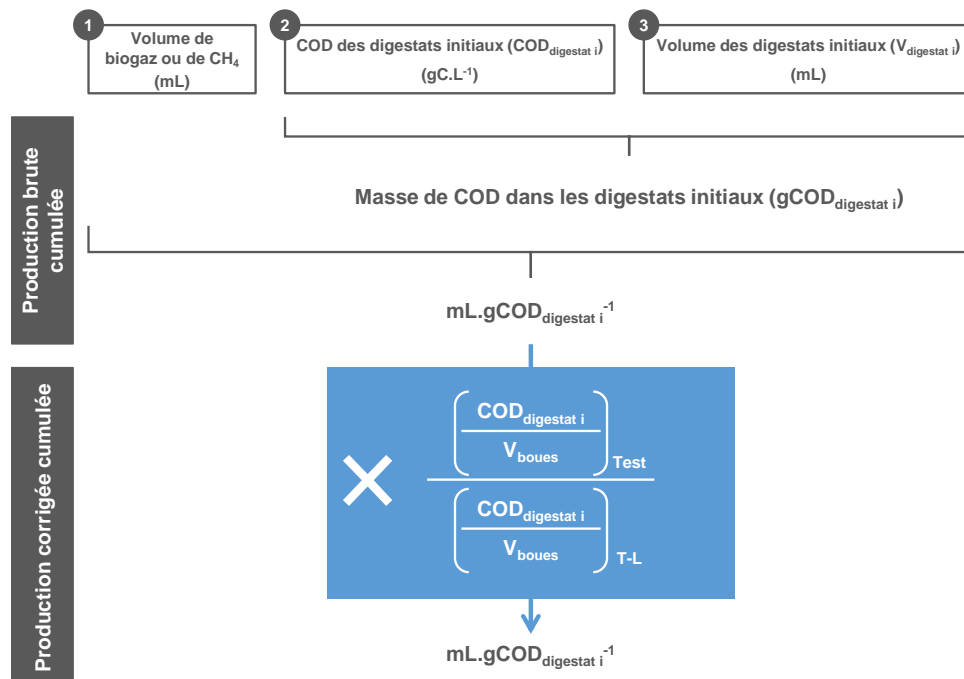


Figure 50 : Méthode de calcul des productions corrigées cumulées de biogaz et de méthane

Bien que les tests menés avec les fractions HPO* et TPH* seules produisent les plus faibles quantités de biogaz (graphique a, Figure 51), la production de méthane est identique quel que soit le test considéré (graphique b, Figure 51).

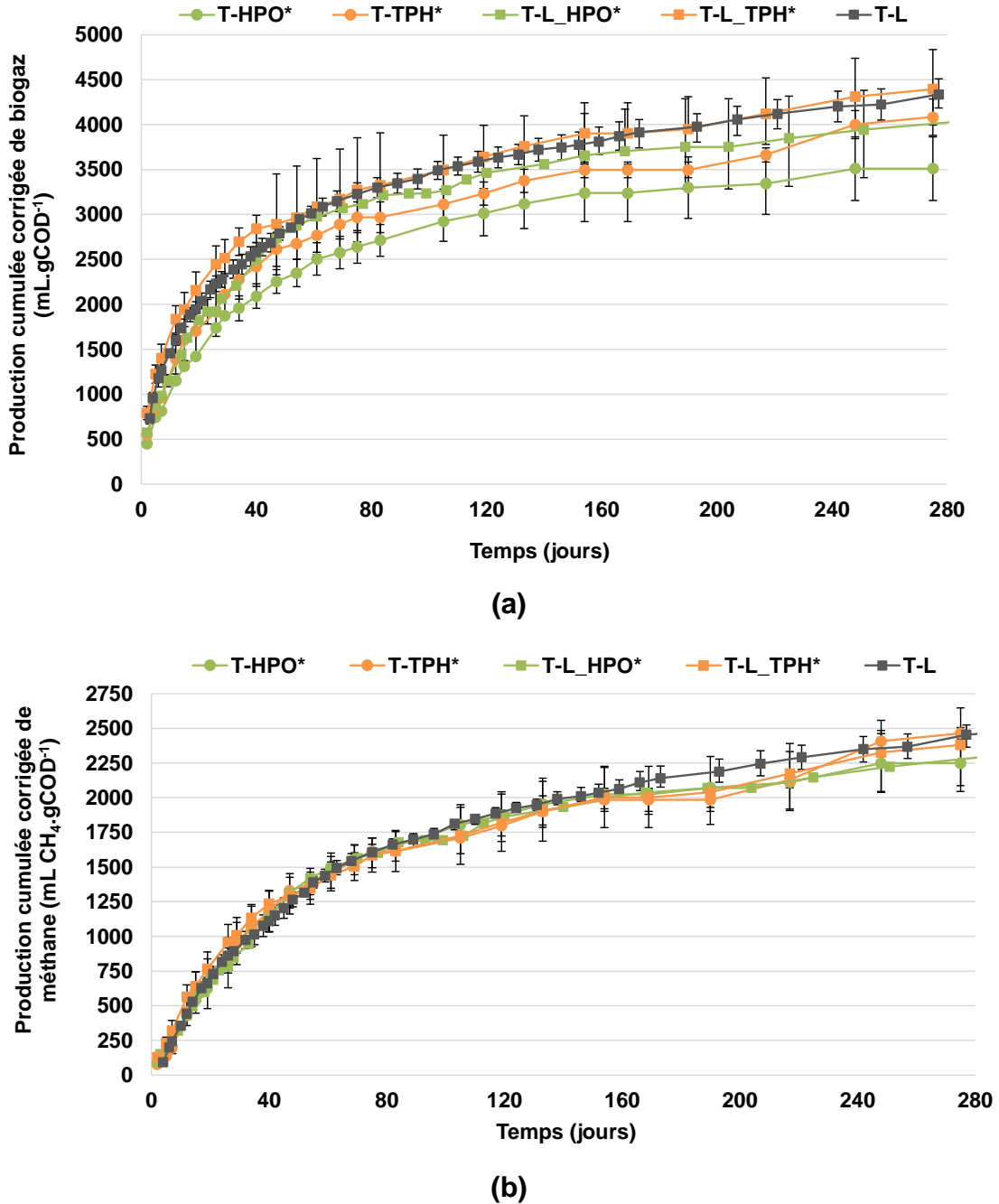


Figure 51 : Productions cumulées corrigées de biogaz (a) et de méthane (b) des 5 tests BMP en fonction du temps

Au cours de la digestion anaérobie, une augmentation similaire de la teneur en méthane dans les biogaz produits est constatée jusqu'à l'atteinte d'un pourcentage stable (Figure 52). L'ensemble

des conditions testées permet une amélioration de la qualité des biogaz au cours du temps, avec toutefois des pourcentages en méthane différents à 275 jours variant entre 54,2% et 64,0%. La plus forte proportion de méthane dans le biogaz est obtenue pour le test T-HPO*. Le caractère hydrophobe de la MOD semble alors favoriser la production d'un biogaz de meilleure qualité.

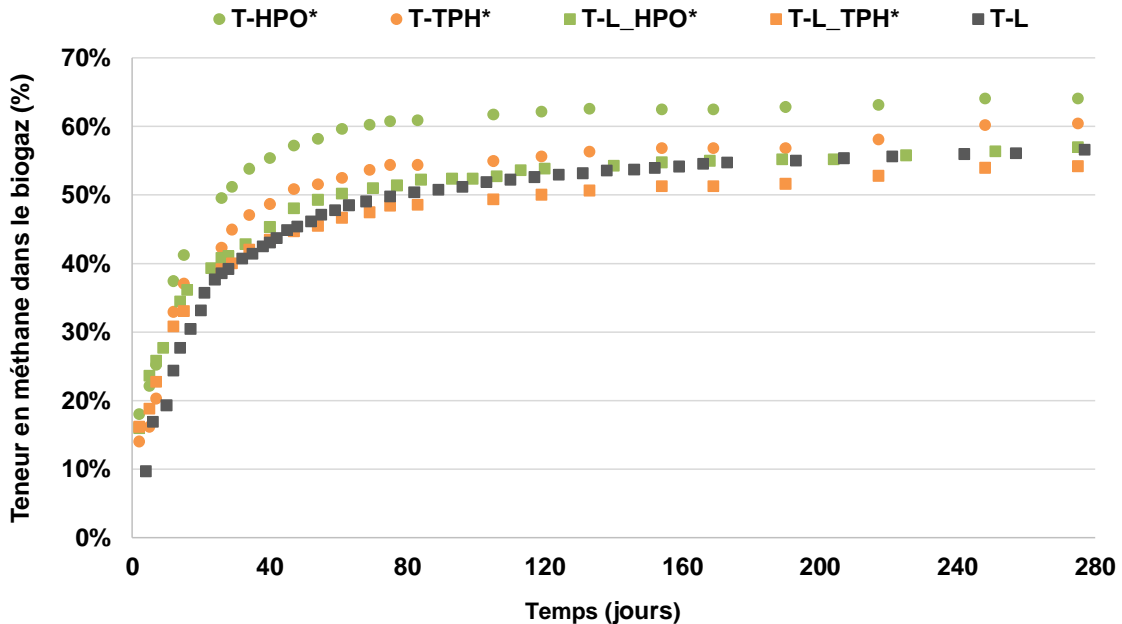


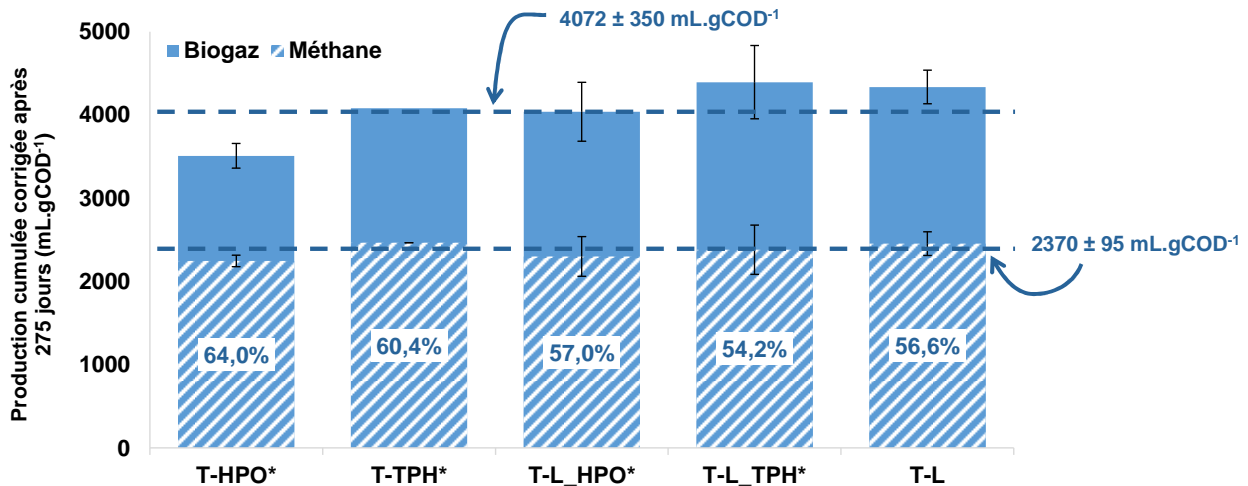
Figure 52 : Evolution de la teneur en méthane dans le biogaz produit au cours de la digestion anaérobie

2.2.4 Impact du caractère hydrophobe de la MOD sur les productions cumulées corrigées de biogaz et de méthane

Même si les productions de biogaz et de méthane obtenues après 275 jours de digestion anaérobie ne sont pas significativement différentes ($4072 \pm 350 \text{ mL.gCOD}^{-1}$ et $2370 \pm 95 \text{ mL.gCOD}^{-1}$ respectivement) (Figure 53), plusieurs constats peuvent être dressés. Tout d'abord, une production cumulée moyenne de biogaz de $4257 \pm 190 \text{ mL.gCOD}^{-1}$ composée à $56 \pm 2\%$ de méthane est mesurée pour les tests menés avec le L_{DMA} (T-L_HPO*, T-L_TPH* et T-L) (Figure 53). Les ratios de dopage appliqués pour les tests T-L_HPO* et T-L_TPH* ne sont donc pas suffisants pour obtenir une modification significative de la production de biogaz par rapport au test de référence T-L. Des ratios plus importants doivent ainsi être testés pour évaluer leur impact sur les productions de biogaz et de méthane. D'autre part, les tests menés avec les fractions organiques extraites seules (T-HPO* et T-TPH*) ont systématiquement produit un biogaz de meilleure qualité (teneurs respectives en CH₄ de 64,0% et 60,4%) comparé au test T-L. Enfin, les tests conduits avec la fraction HPO* (T-HPO* et T-L_HPO*) présentent à la fois les productions

de biogaz les plus faibles et les teneurs en méthane les plus importantes comparé aux tests menés avec la fraction TPH*.

Afin de préciser l'impact du caractère hydrophobe de la MOD sur la digestion anaérobie (abattement de la charge organique, production de biogaz et teneur en méthane dans le biogaz), des coefficients de corrélation sont calculés en prenant en compte les tests menés avec les fractions extraites (Tableau 45, Tableau 46 et Tableau 47).



La production de CH₄ est exprimée en volume (mLCH₄.gCOD⁻¹) et en pourcentage de biogaz produit.

Figure 53 : Productions cumulées de biogaz et de méthane des 5 tests BMP suite à 275 jours de digestion anaérobie

Aucune corrélation n'a été mise en évidence entre le taux d'abattement du COD et la teneur en fraction AH* ou HPO* (Tableau 45). Ce constat est en accord avec l'état d'humification et de stabilisation des AH* qui leur confère un caractère réfractaire à la biodégradation.

Au contraire, avec des pourcentages de corrélation de 99,5% et 91,4%, plus les teneurs en fractions TPH* et HPI* sont importantes dans le digestat initial, plus le COD est abattu. Ces 2 fractions présentent donc un potentiel de biodégradation significatif. La part de ces fractions organiques devrait donc diminuer entre les digestats initiaux et finaux. Cependant, aucune variation significative de leur teneur n'est constatée (Figure 48). L'évolution des molécules hydrophiles au cours des biotransformations permet d'expliquer le renouvellement permanent de la fraction TPH*. De plus, de précédentes études (Labanowski, 2004 ; Berthe, 2006 ; Parodi, 2010) ont montré que même à un stade avancé de la dégradation des DMA, une part non négligeable de fraction HPI* (de l'ordre de la dizaine de pourcents) persiste au sein des L_{DMA} stabilisés. Ainsi, cette fraction connaît elle aussi un renouvellement provenant très certainement de résidus de l'activité biologique du milieu.

Tableau 45 : Corrélation entre le caractère hydrophobe de la MOD à l'état initial et l'abattement du COD

		Abattement du COD (%)
AH* (mg.L ⁻¹)	Equation	$y = 0,0094 x + 0,2384$
	R ²	0,4272
HPO* (mg.L ⁻¹)	Equation	$y = 0,00003 x + 0,2782$
	R ²	0,0006
TPH* (mg.L ⁻¹)	Equation	$y = 0,0018 x + 0,222$
	R ²	0,9945
HPI* (mg.L ⁻¹)	Equation	$y = 0,0021 x + 0,2295$
	R ²	0,9144

x = Concentration massique de la fraction de MOD concernée ; y = Abattement du COD

Dans un second temps, des corrélations sont établies entre les fractions de la MOD du digestat initial et la production cumulée corrigée de biogaz ou la teneur en méthane (Tableau 46). De manière logique, aucune corrélation avec les fractions AH* ou HPO* n'a été mise en évidence. Cependant, les meilleures teneurs en méthane pour les tests avec les fractions seules (T-HPO* et T-TPH*) et les tests avec le L_{DMA} (T-L, T-L_HPO* et T-L_TPH*) sont obtenues respectivement avec le test T-HPO* et le test T-L_HPO* (Figure 53). Ceci peut être expliqué par le fait que ces tests contiennent initialement les parts de fraction HPI* les plus faibles (11,2% et 18,5%, respectivement ; Figure 48). L'effet négatif de la fraction hydrophile sur la production de méthane observé par Mansour *et al.* (2012) est donc limité.

Au contraire, le pourcentage en fraction TPH* dans le digestat initial est corrélée de manière positive à la production de biogaz (98,8%). Les molécules de type transphiliques semblent alors directement impliquées dans l'étape de méthanogénèse. Ceci est en accord avec les productions cumulées de biogaz obtenues à 275 jours : les meilleures productions pour les tests avec les fractions seules (T-HPO* et T-TPH*) et les tests avec le L_{DMA} (T-L, T-L_HPO* et T-L_TPH*) sont obtenues respectivement avec le test T-TPH* et le test T-L_TPH* (Figure 51 et Figure 53). De plus, dans une moindre mesure, la fraction HPI*, en tant que précurseur des composés de type transphiliques, présente aussi un bon degré de corrélation avec la production de biogaz (83,1%). Cependant, ces 2 fractions organiques ne favorisent aucunement une bonne qualité de biogaz puisque des anti-corrélations de 85,1% et 96,2% (respectivement pour les fractions TPH* et HPI*) sont mises en évidence (Tableau 46). Ce résultat est en accord avec l'étude de Mansour *et al.* (2012) qui ont également déterminé une anti-corrélation entre l'abondance de la fraction HPI* et la production de méthane. Toutefois, les tests menés avec la fraction transphiliques présentent des teneurs en méthane significatives, et le pourcentage de CH₄ du test T-TPH* est même supérieur à celui du test T-L (Figure 53).

Tableau 46 : Corrélation entre le caractère hydrophobe de la MOD à l'état initial et la production cumulée corrigée de biogaz ou la teneur en méthane

		Production de biogaz (mL.gCOD ⁻¹)	Teneur en méthane (%)
AH* (mg.L ⁻¹)	Equation	$y = 86,537 x + 3628,5$	$y = - 0,0143 x + 0,6516$
	R ²	0,3687	0,7488
HPO* (mg.L ⁻¹)	Equation	$y = - 0,0846 x + 4010,5$	$y = - 0,0005 x + 0,6100$
	R ²	0,00006	0,1279
TPH* (mg.L ⁻¹)	Equation	$y = 17,852 x + 3440,8$	$y = - 0,0019 x + 0,6500$
	R ²	0,9881	0,8508
HPI* (mg.L ⁻¹)	Equation	$y = 19,515 x + 3534,4$	$y = - 0,0024 x + 0,6480$
	R ²	0,8309	0,9615

x = Concentration massique de la fraction de MOD concernée ; y = Production de biogaz ou Teneur en méthane

Enfin, la corrélation positive de 97,5% entre le taux d'abattement du COD et la production de biogaz, et l'anti-corrélation de 88,8% entre le taux d'abattement du COD et la teneur en méthane viennent vérifier les résultats précédents (Tableau 47). Ainsi, plus le digestat initial présente des teneurs élevées en fraction TPH*, ou fraction HPI* dans une moindre mesure, et plus le COD est consommé en faveur de la production de biogaz. Ces résultats soulignent alors le fait que les composés organiques transphiliques sont préférentiellement utilisés et/ou assimilés par les microorganismes et participent ainsi activement à la production de biogaz.

Tableau 47 : Corrélation entre la production cumulée corrigée de biogaz ou la teneur en méthane et l'abattement du COD

		Abattement du COD (%)
Production de biogaz (mL.gCOD ⁻¹)	Equation	$y = 0,0001 x - 0,1193$
	R ²	0,9745
Teneur en méthane (%)	Equation	$y = - 0,8176 x + 0,7610$
	R ²	0,8880

x = Production de biogaz ou Teneur en méthane ; y = Abattement du COD

2.2.5 Conclusion

Après la validation des conditions opératoires des tests BMP, une évolution cohérente de la MOD des digestats est constatée suite à une digestion anaérobie de 275 jours, avec notamment l'augmentation du caractère hydrophobe et de l'aromaticité des composés organiques. Il a aussi été mis en évidence que le renouvellement des molécules hydrophiles et transphiliques dans les

digestats est corrélé à leur potentiel de biodégradabilité. Cependant, malgré le fait que la fraction HPI* semble favoriser la production du biogaz (corrélation de 83,1%), elle joue en défaveur de la teneur en méthane. Ainsi, une MOD trop fraîche contenant une forte part de composés hydrophiles, ne présente pas d'intérêt pour la digestion anaérobie, le but étant de produire un biogaz riche en méthane. D'autre part, il a été observé un impact positif des fractions HPO* et TPH* sur les productions de méthane et de biogaz respectivement. Afin de déterminer plus précisément le rôle de ces 2 fractions dans la digestion anaérobie, une variation de leur concentration dans le digestat initial est envisagée à travers la modification du ratio d'enrichissement.

2.3 Optimisation par modification du ratio d'enrichissement

Suite aux résultats précédents, 3 nouveaux tests BMP sont mis en œuvre afin d'évaluer l'impact d'un ratio d'enrichissement plus important sur la digestion anaérobie.

Les tests menés avec les fractions HPO* et TPH* seules (T-HPO* et T-TPH*) ont produit des volumes de biogaz similaires à ceux des autres tests (T-L_HPO*, T-L_TPH* et T-L) mais avec des teneurs en méthane supérieures (Figure 53). Ils sont donc réitérés en doublant le ratio d'enrichissement, passant ainsi de 0,5 à 1 $\text{gCOD}_{\text{fraction organique}} \cdot \text{gCOD}_{\text{lixiviât}}^{-1}$ (T-HPO*₂ et T-TPH*₂). De plus, suite à la mise en évidence de l'impact positif de la fraction TPH* sur la digestion anaérobie, un troisième test mixte, respectant également un ratio d'enrichissement de 1 $\text{gCOD}_{\text{fraction organique}} \cdot \text{gCOD}_{\text{lixiviât}}^{-1}$, est mis en œuvre avec 75% de fraction TPH* et 25% de fraction HPO* (T-TPH*_{75%}-HPO*_{25%}). Les mêmes conditions opératoires optimisées utilisées précédemment sont respectées (paragraphe 2.1.1) et les productions cumulées de biogaz et de méthane sont corrigées selon la méthode présentée Figure 50. Afin de se rapprocher des temps de digestion des installations de méthanisation industrielles, les tests T-HPO*₂ et T-TPH*₂ et T-TPH*_{75%}-HPO*_{25%} sont menés pendant seulement 40 jours.

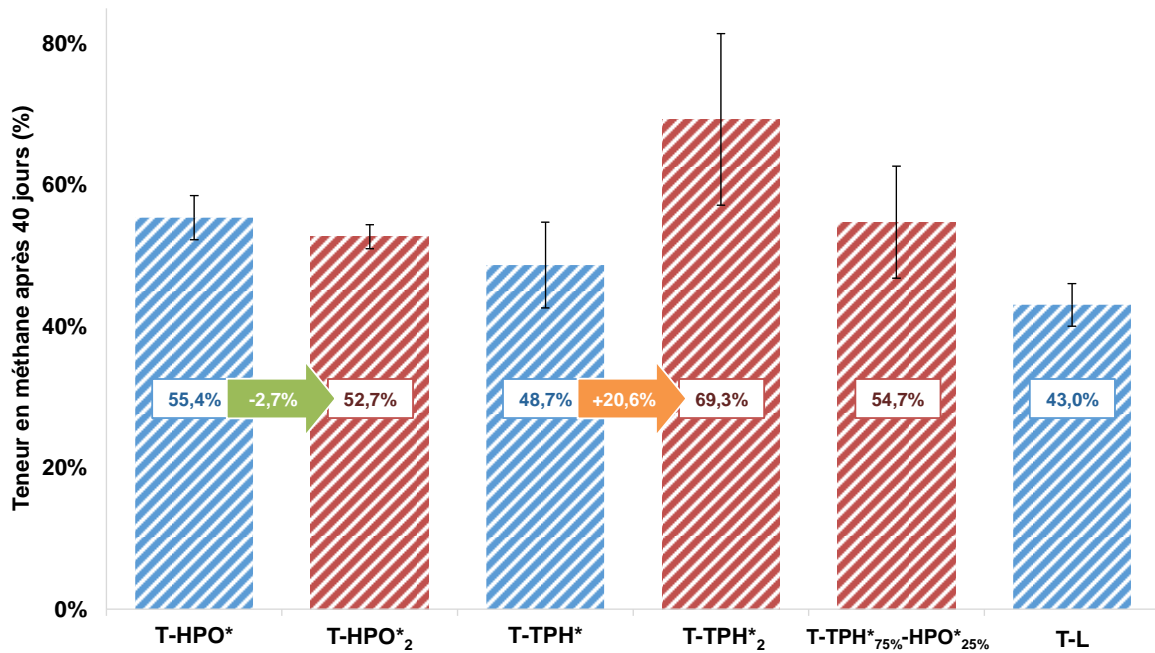


Figure 54 : Teneurs en méthane après 40 jours de digestion anaérobie

Après 40 jours de digestion anaérobie, les tests T-HPO*₂ et T-TPH*₂ ont produit des biogaz plus riches en méthane (52,7% et 69,3% respectivement) que le test T-L (43,0%) (Figure 54). Ces résultats confirment l'implication des fractions HPO* et TPH* dans les réactions de méthanisation et ce, malgré l'absence de corrélation entre la fraction HPO* et la teneur en méthane ou l'anti-corrélation entre la fraction TPH* et le pourcentage de méthane qui ont été mises en évidence paragraphe 2.2.4.. Cependant, le doublement du ratio d'enrichissement entraîne une diminution de -2,7% du pourcentage de méthane pour le test mené avec la fraction HPO*. L'augmentation de cette fraction semble alors avoir un effet inhibiteur sur la production de méthane. Au contraire, un accroissement de la teneur en méthane de +20,6% est constaté pour le test avec la fraction TPH* suite à l'application du ratio d'enrichissement de $1 \text{ gCOD}_{\text{fraction organique}} \cdot \text{gCOD}_{\text{lixiviat}}^{-1}$. L'augmentation de l'apport de la fraction transphilique paraît alors jouer en faveur de l'amélioration de la qualité du biogaz. Au contraire, lorsque le ratio d'enrichissement est fixé à $0,5 \text{ gCOD}_{\text{fraction organique}} \cdot \text{gCOD}_{\text{lixiviat}}^{-1}$, la fraction HPO*, à travers le test T-HPO*, permet la production du biogaz de meilleure qualité et ce, tout au long de la digestion anaérobie (Figure 52). Toutefois, le doublement de ce ratio semble modifier ces performances : la fraction hydrophobe freine la production de méthane tandis que la fraction transphilique la maximise. Les différences de réactivité de ces 2 fractions anthropiques mises en évidence paragraphe 1.2, semble avoir un impact significatif sur la digestion anaérobie, et il semble alors pertinent de jouer sur le ratio TPH*/HPO* pour optimiser la teneur en méthane du biogaz.

La teneur en méthane du test T-TPH*_{75%}-HPO*_{25%} (54,7%) est intermédiaire entre celle du test T-HPO*₂ (52,7%) et celle du test T-TPH*₂ (69,3%). Le mélange des fractions TPH* et HPO* semble donc confirmer le constat précédent : la bioréactivité de la fraction transphilique serait en faveur de la production de méthane tandis que, au-delà d'une certaine teneur, la bioréactivité de la fraction hydrophobe inhiberait les réactions anaérobies. Ainsi, les L_{DMA} présentant de fortes teneurs en molécules de type transphilique paraissent tout à fait adaptés à la digestion anaérobie.

3 Valorisation matière des fractions organiques extraites du L_{DMA} de Noth

3.1 Description et caractérisation des substrats

3.1.1 Les solutions de fractions organiques extraites

Les caractéristiques des solutions de fractions HPO* et TPH* utilisées pour les tests de lixiviation en batch et les tests de percolation en colonne sont données Tableau 48. Ces 2 solutions ont une faible conductivité et un pH acide. Il conviendra donc de mesurer le pH en fin d'expérience pour s'assurer que cette faible valeur ne génère pas une acidification trop importante lors des tests en batch et en colonne. De plus, en accord avec les résultats obtenus précédemment (paragraphe 1.2), la solution de fraction HPO* est constituée d'une MOD ayant un caractère plus aromatique et plus stable que celle de la solution de fraction TPH*. En effet, elle présente des valeurs supérieures d'indice SUVA (22 L.cm⁻¹.gC⁻¹) et de ratio C/N (11,5). Enfin, un fractionnement hydrophobe des solutions de fractions extraites du L_{DMA} a permis de valider que les composés hydrophobes et transphiliques sont majoritaires dans les solutions de fractions HPO* et TPH* respectivement.

Tableau 48 : Caractéristiques des solutions de fractions HPO* et TPH*

	Solution fraction HPO*	Solution fraction TPH*
pH	4,9 ± 0,4	3,7 ± 0,3
Conductivité (µS.cm⁻¹)	36 ± 8	49 ± 5
N_T (mg.L⁻¹)	1,87 ± 0,09	2,45 ± 0,1
C/N	11,5 ± 0,4	9,4 ± 0,7
SUVA (L.cm⁻¹.gC⁻¹)	22 ± 1	18 ± 1
Fraction majoritaire	HPO*	TPH*

Les solutions de fractions HPO* et TPH* sont préparées à des concentrations en COD de 22 ± 1 mgC.L⁻¹ pour les essais en batch (correspondant à 50 mg_{fraction}.L⁻¹) et 22 ± 1 et 56 ± 1 mgC.L⁻¹ pour les essais en colonne (correspondant respectivement à 50 mg_{fraction}.L⁻¹ pour les colonnes menées avec le S_{réf} et 125 mg_{fraction}.L⁻¹ pour celles menées avec le S_{test}) (Tableau 49). Ces choix de concentrations ont été présentés paragraphe 4.3.1 de la Partie Matériel et méthodes, et répondent à des besoins d'apport en MO sur les 2 sols. Les volumes de percolation permettent de simuler une pluviométrie représentative des conditions climatiques du Togo et de la France.

Tableau 49 : Teneurs en fraction extraite et en COD des solutions de fractions HPO* et TPH*

	Solution fraction HPO*		Solution fraction TPH*	
Concentration (mg_{fraction}.L⁻¹)	50	125	50	125
COD (mgC.L⁻¹)	22 ± 1	55 ± 2	22 ± 1	57 ± 1

3.1.2 Les sols de l'étude

3.1.2.1 Le sol de référence

Les principales caractéristiques physico-chimiques des horizons du S_{réf} (sol d'origine française) sont données Tableau 50.

Tableau 50 : Principales caractéristiques du sol de référence

Horizon	Profondeur (cm)	HR (%)	Granulométrie (%) *				
			A (< 2 µm)	LF (2-20 µm)	LG (20-50 µm)	SF (50-200 µm)	SG (200-2000 µm)
H _{Zr} 1	0 - 7	16,3	22,4	19,3	7,0	16,8	34,5
H _{Zr} 2	7 - 15	13,9	22,3	18,3	8,0	17,3	34,1
H _{Zr} 3	15 - 45	9,0	22,9	15,1	8,9	18,3	34,8
H _{Zr} 4	45 - 67	3,3	na	na	na	na	na

HR : Humidité résiduelle ; A : Argile ; LF : Limons fins ; LG : Limons grossiers ; SF : Sables fins ; SG : Sables grossiers

Horizon	Profondeur (cm)	C _{org} (g.100g ⁻¹)	N _T (g.100g ⁻¹)	C/N	pH	
					Eau	KCl
H _{Zr} 1	0 - 7	4,2	0,33	12,8	5,47	4,21
H _{Zr} 2	7 - 15	3,0	0,23	13,1	5,40	4,13
H _{Zr} 3	15 - 45	0,6	0,04	15,0	5,40	4,03
H _{Zr} 4	45 - 67	0,3	0,02	12,0	5,35	3,96

Horizon	Profondeur (cm)	CEC _{eff} (cmol ⁺ .kg ⁻¹)		S/T (%)	TAE (%) **
		Calculée	Mesurée		
H _{Zr} 1	0 - 7	5,7	5,3	86	21
H _{Zr} 2	7 - 15	5,0	4,5	75	35
H _{Zr} 3	15 - 45	4,5	5,1	30	58
H _{Zr} 4	45 - 67	na	1,6	na	na

CEC_{eff} : Capacité d'échange cationique effective ; S/T : Taux de saturation ; TAE : Taux d'acidité échange ; na : non analysé

Horizon	Profondeur (cm)	Fer « libre » (g.100g ⁻¹) **			Aluminium « libre » (g.100g ⁻¹) **		
		Total	Complexé à la MO	Mal cristallisé	Total	Complexé à la MO	Mal cristallisé
H _{Zr} 1	0 - 7	2,4	0,594	0,523	0,723	0,601	0,531
H _{Zr} 2	7 - 15	2,55	0,585	0,510	0,756	0,624	0,573
H _{Zr} 3	15 - 45	2,62	0,244	0,284	0,598	0,326	0,361
H _{Zr} 4	45 - 67	na	na	na	na	na	na

* Analyses réalisées par le Laboratoire régional de contrôle des eaux, Limoges

** Analyses réalisées par le Laboratoire d'analyses de l'INRA, Arras

Le S_{réf} est moyennement épais (67 cm) et le pH de ses horizons est acide (pH_{eau} compris entre 5,35 et 5,41). D'après les résultats de granulométrie (Tableau 50) et le diagramme de classification (Figure 55), il est uniformément limono-sablo-argileux (LSA). Il présente donc une texture dite équilibrée et considérée comme optimale pour les sols agricoles, qui lui confère une faible sensibilité à la battance³⁸ et de bonnes qualités en tant que réservoir d'eau pour les

³⁸ La battance est due essentiellement aux limons qui colmatent la structure en formant une croûte en surface sous l'action de la pluie : ils viennent obstruer les macro-porosités et facilitent la capillarité par les espaces micro-poreux qu'ils forment eux-mêmes. Ainsi, ils favorisent l'évaporation, l'eau n'étant pas retenue. C'est une des expressions de la régression et de la dégradation des sols.

végétaux (Baize et Jabiol, 2011). Aucune effervescence n'est constatée avec HCl à froid indiquant une absence ou une faible teneur en carbone minéral. Tout le carbone du sol est celui engagé dans les molécules des matières organiques : le carbone organique (C_{org}) est assimilé au carbone total. La teneur en C_{org} mesurée pour l'horizon de surface (4,2%) correspond à ce qui a déjà été évalué pour les sols de la même zone géographique que Chamberet (Corrèze) (Figure 24, paragraphe 2.2.2.5, Partie Synthèse bibliographique). De plus, une diminution de la concentration en C_{org} similaire à celle rapportée par Delprat *et al.* (1997) et Traversa *et al.* (2008) est observée avec la profondeur. Les rapports C/N des 2 horizons de surface (Hz_r 1 et Hz_r 2) sont proches de 12, caractéristiques d'une vie microbienne active et d'une MO plutôt bien décomposée. Enfin, la présence d'une nappe d'eau souterraine (Figure 37, paragraphe 4.2.1.1, Partie Matériel et Méthodes) affecte de façon permanente ou temporaire Hz_r 3 et Hz_r 4 (tâches d'oxydoréduction, etc.).

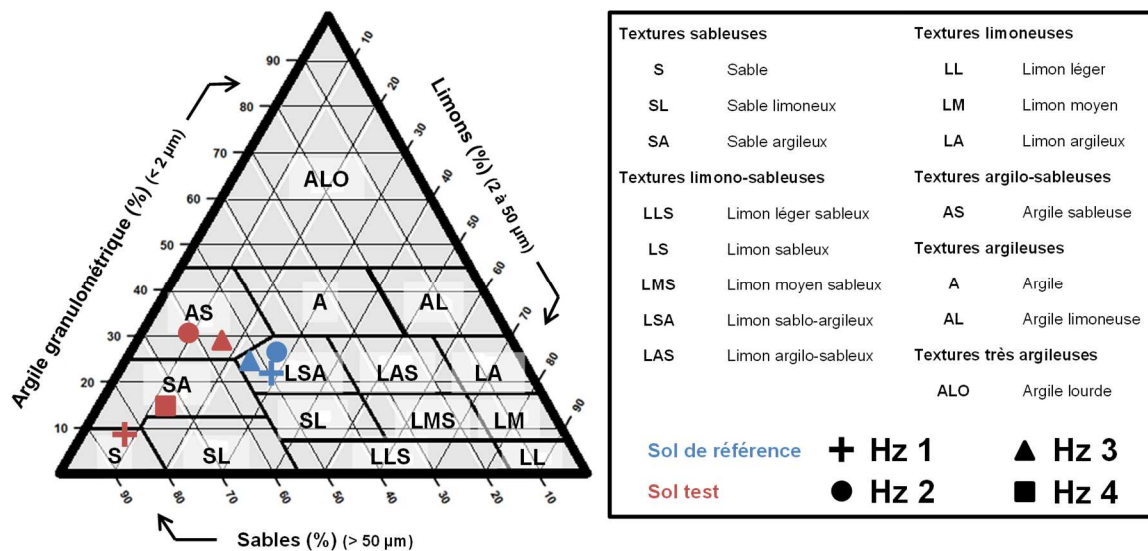


Figure 55 : Positionnement des horizons de l'étude sur le Diagramme de classification détaillée des textures (Jamagne, 1967)

L'utilisation du Référentiel Pédologique français (RP) (Baize, 2008) permet de nommer les horizons et de rattacher le $S_{réf}$ à un ensemble de référence. Ainsi, la confrontation des caractéristiques des horizons prélevés à Chamberet à celles d'horizons de référence aboutie à leur dénomination et au rattachement aux sols de type rédoxique (Tableau 51). Les observations terrains, permettant de nommer les horizons et le $S_{réf}$, sont réalisées à partir des informations recueillies *in situ* le jour du prélèvement et à partir du profil du sol (Figure 37, paragraphe 4.2.1.1, Partie Matériel et Méthodes).

Tableau 51 : Dénomination du sol de référence et de ses horizons

Caractéristiques des horizons de référence selon le RP (2008)	Caractéristiques des horizons échantillonnés
Horizon A₁ de type biomacrostructuré	Hz_r 1 (0 - 7 cm)
→ Partie supérieure du sol ou sous un autre Hz A.	→ Profondeur : 0 - 7 cm ✓
→ Mélange de MO et de MM.	→ MO et de MM observées. ✓
→ Incorporation des MO aux MM d'origine biologique.	→ Traces d'activité abondantes des vers de terre. ✓
→ Structure grumeleuse dont les agrégats représentent plus de 25% du volume de l'horizon.	→ Structure grumeleuse sur la quasi-totalité de l'horizon. ✓
→ Plus de 50% des agrégats > 3 mm environ.	→ Gros agrégats bien développés. ✓
→ Le plus souvent : 0,5 g.100g ⁻¹ < C _{org} < 17 g.100g ⁻¹ mais strictement < 30 g.100g ⁻¹	→ 4,2 gC _{org} .100g ⁻¹ ✓
Horizon A₂ de type biomacrostructuré	Hz_r 2 (7 - 15 cm)
Les observations terrain et les caractéristiques analytiques des Hz _r 1 et Hz _r 2 sont quasiment identiques aux erreurs expérimentales près. Ils sont donc considérés comme faisant partie du même horizon.	
Horizon Structural de type aluminique (Sal)	Hz_r 3 (15 - 45 cm)
→ Horizon d'altération avec des processus nets.	→ Observation de processus de réduction (tâches gris-bleuâtre) et d'oxydation (tâches rouille). ✓
→ Sous un horizon A désaturé ou oligosaturé plus ou moins riche en MO (S/T < 50).	→ Sous un horizon A ₂ mésosaturé (S/T = 75%) ✗
→ pH _{eau} acide	→ pH _{eau} = 5,4 ✓
→ 2 cmol ⁺ .kg ⁻¹ < [Al ³⁺] < 8 cmol ⁺ .kg ⁻¹	→ [Al ³⁺] = 2,84 cmol ⁺ .kg ⁻¹ ✓
→ 0,2 < [Al ³⁺]/CEC _{eff} < 0,5	→ [Al ³⁺]/CEC _{eff} = 0,55 ✓
→ [Al ³⁺]/S > 2	→ [Al ³⁺]/S = 1,9 ✗
→ S/T < 30%	→ S/T = 30% ✗
Horizon Réductique partiellement réoxydé (Go)	Hz_r 4 (45 - 67 cm)
→ Morphologie attribuée à la prédominance des processus de réduction et de mobilisation du fer suite à des engorgements permanents ou quasi permanents.	→ Observation terrain de : ✓ ○ Tâches d'hydromorphie (surface de recouvrement estimée à 40%) gris bleuâtre correspond à la présence de composés réduits du fer ; ○ Présence d'eau au fond de la fosse de prélèvement.
→ Tâches rouille observables pendant les périodes de non-saturation.	→ Tâches rouille correspondant à l'oxydation ou la réoxydation des composés du fer et/ou du manganèse. ✓
✓ : Critère concordant avec le RP	✗ : Critère non concordant avec le RP

3.1.2.2 Le sol test

Les principales caractéristiques physico-chimiques des horizons du S_{test} (sol d'origine togolaise) sont données Tableau 52.

Tableau 52 : Principales caractéristiques du sol test

Horizon	Profondeur (cm)	HR (%)	Granulométrie (%) *				
			A (< 2 µm)	LF (2-20 µm)	LG (20-50 µm)	SF (50-200 µm)	SG (200-2000 µm)
H _{zt} 1	0 - 10	0,3	9,1	3,3	5,5	37,5	44,6
H _{zt} 2	10 - 68	1,8	30,0	5,2	4,2	19,4	41,2
H _{zf} 3	68 - 95	2,6	28,9	8,9	6,2	11,8	44,1
H _{zt} 4	95 - 205	2,4	12,0	5,9	7,1	22,9	52,1

HR : Humidité résiduelle ; A : Argile ; LF : Limons fins ; LG : Limons grossiers ; SF : Sables fins ; SG : Sables grossiers

Horizon	Profondeur (cm)	C _{org} (g.100g ⁻¹)	N _T (g.100g ⁻¹)	C/N	pH	
					Eau	KCl
H _{zt} 1	0 - 10	0,3	0,06	4,2	7,14	5,85
H _{zt} 2	10 - 68	0,4	0,08	4,8	7,14	5,16
H _{zf} 3	68 - 95	0,2	0,07	3,4	7,07	5,41
H _{zt} 4	95 - 205	0,1	0,06	1,5	7,52	4,30

Horizon	Profondeur (cm)	CEC _{eff} (cmol ⁺ .kg ⁻¹)		S/T (%)	TAE (%) **
		Calculée	Mesurée		
H _{zt} 1	0 - 10	2,5	2,3	99	9
H _{zt} 2	10 - 68	5,9	6,3	90	3
H _{zf} 3	68 - 95	7,5	7,6	97	1
H _{zt} 4	95 - 205	14,1	14,2	99	0,4

CEC_{eff} : Capacité d'échange cationique effective ; S/T : Taux de saturation ; TAE : Taux d'acidité échange

Horizon	Profondeur (cm)	Fer « libre » (g.100g ⁻¹) **			Aluminium « libre » (g.100g ⁻¹) **		
		Total	Complexé à la MO	Mal cristallisé	Total	Complexé à la MO	Mal cristallisé
H _{zt} 1	0 - 10	0,451	0,051	0,092	0,172	0,079	0,143
H _{zt} 2	10 - 68	1,52	0,154	0,152	0,372	0,234	0,234
H _{zf} 3	68 - 95	6,69	0,168	0,177	0,798	0,236	0,237
H _{zt} 4	95 - 205	1,45	0,594	0,126	0,154	0,601	0,137

* Analyses réalisées par le Laboratoire régional de contrôle des eaux, Limoges

** Analyses réalisées par le Laboratoire d'analyses de l'INRA, Arras

Le sol test est épais (205 cm) et le pH de ses horizons est neutre (pH_{eau} compris entre 7,14 et 7,52). Selon les résultats de granulométrie (Tableau 52) et le diagramme de classification (Figure 55), de fortes proportions de sables sont mesurées et le profil ne présente pas une texture homogène. Les 10 premiers centimètres (H_{zt} 1) ont une texture sableuse, les horizons H_{zt} 2 et l'H_{zf} 3 sont plutôt argilo-sableux et le dernier horizon est sablo-limoneux. Malgré une pénétration facile de l'eau dans l'horizon de surface, la circulation se fait difficilement dans le reste du sol. De plus, le réservoir utilisable³⁹ du S_{test} est faible. De la même manière que pour le S_{réf}, aucune

³⁹ Quantité d'eau maximale cessible à la végétation.

effervescence n'est constatée avec HCl à froid : le carbone organique est assimilé au carbone total. La totalité du sol présente de faibles concentrations en C_{org} . Les rapports C/N peu importants des horizons de surface $H_{z_t} 1$ et $H_{z_t} 2$ (< 5) et leurs faibles teneurs en N_T ($0,07 \pm 0,01$ g.100g⁻¹) indiquent une très faible activité biologique. L'apport extérieur d'une charge organique permettant un enrichissement en composés carbonés semble alors fortement justifié.

En accord avec le Référentiel Pédologique français (RP) (Baize, 2008), les caractéristiques des horizons prélevés à Lama-Kara permettent de rattacher le S_{test} aux vertisols (Tableau 53). Les observations terrains, permettant de nommer les horizons et le S_{test} , sont réalisées à partir des informations recueillies *in situ* le jour du prélèvement et à partir du profil du sol (Figure 39, paragraphe 4.2.1.2, Partie Matériel et Méthodes.).

Tableau 53 : Dénomination du sol test et de ses horizons

Caractéristiques des horizons de référence selon le RP (2008)	Caractéristiques des horizons échantillonnés	
-	Hz_t 1 (0 - 10 cm)	
Dépôt sédimentaire récent (non référencé dans le RP)	<ul style="list-style-type: none"> → Proximité géographique avec la rivière Kara (~ 350 m) Hz. → Climat tropical avec des pluies torrentielles en saison humide. → Texture sableuse différente des autres. → Teneur en C_{org} très faible. 	
Horizon à propriétés vertiques de type structural vertique (SV)	Hz_t 2 (10 - 68 cm)	
-	<ul style="list-style-type: none"> → Prélèvement en saison humide : <ul style="list-style-type: none"> ○ Tâches sombres → humidité ; ○ Quelques fentes sont devinées. 	-
→ Teneur en argiles > 40%	→ Teneur en argiles = 30 %	✗
→ A l'état humide : <ul style="list-style-type: none"> ○ Forte plasticité ; ○ Faible taux d'infiltration de l'eau. 	→ Observation terrain à l'état humide : <ul style="list-style-type: none"> ○ Forte plasticité ; ○ Faible taux d'infiltration de l'eau. 	
→ A l'état sec : <ul style="list-style-type: none"> ○ Structures bien exprimées et souvent très anguleuses ; ○ Possibilité de formation de larges et profondes fentes. 	→ Observation terrain à l'état sec : <ul style="list-style-type: none"> ○ Structures bien exprimées et souvent très anguleuses ; ○ Possibilité de formation de larges et profondes fentes. 	✓
→ 30 < CEC (cmol ⁺ .kg ⁻¹) < 80	→ CEC _{eff} = 6,3 cmol ⁺ .kg ⁻¹	✗
→ 1 < [Ca ²⁺] / [Mg ²⁺] < 4	→ [Ca ²⁺] / [Mg ²⁺] = 2,4	✓
Horizon à propriétés vertiques de type vertique sphénoïde (V)	Hz_t 3 (68 - 95 cm)	
→ Débute à moins de 100 cm de profondeur.	→ Début à 68 cm de profondeur.	✓
→ Teneur en argiles > 40%	→ Teneur en argiles = 28,9 %	✗
Couche M	Hz_t 4 (95 - 205 cm)	
→ Roches continues, meubles ou tendres, non ou peu fragmentées. Couche cohérente mais facile à travailler avec des outils.	→ Observation terrain : <ul style="list-style-type: none"> ○ Roche continue, meuble, fragmentée ; ○ Facile à travailler avec des outils. 	✓
Sol	Vertisol	
→ Horizons SV et V obligatoires.	→ Présence des horizons SV et V.	✓
→ Profil granulométrique peu différencié.	→ Profil granulométrique relativement semblable de Hz _t 2 à Hz _t 4.	✓
→ Forte différenciation structurale dans l'ensemble du sol.	→ Observation terrain : variation de la structure sur l'ensemble du profil.	✓
→ Certains vertisols montrent des teintes rougeâtres ou franchement rouges.	→ Observation terrain : Hz _t 2 et Hz _t 3 présentent une teinte ocre-orangée.	✓
→ Généralement assez épais (60 à 100 cm).	→ Sol épais (85 cm) (seuls Hz _t 2 et Hz _t 3 sont considérés).	✓
→ Le sodium s'accumule en profondeur dans l'horizon V.	→ La teneur en Na ⁺ dans Hz _t 4 est multipliée par 10 par rapport à celle de Hz _t 2.	✓
→ En période humide, concentration des cations Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺ et Na ⁺ dans les horizons profonds.	→ Augmentation significative des teneurs en Ca ²⁺ , Mg ²⁺ et Na ⁺ avec les profondeurs.	✓
→ 6,0 < pH _{eau} < 7,0	→ pH _{eau} = 7,2 ± 0,2	✗
→ Faible quantité de MO.	→ C _{org} de l'ordre de 0,3%.	✓
→ Activité biologique faible voire très faible.	→ C/N < 5 et [N _T] très faible	✓

✓ : Critère concordant avec le RP

✗ : Critère non concordant avec le RP

3.1.2.3 Conclusion

Selon la Chambre d'agriculture de Haute-Vienne, les sols à vocation agricole doivent présenter un pH compris entre 6,2 et 6,6, un C_{org} compris entre 2,5 et 3,5%, et un rapport C/N compris entre 9 et 11. Au regard de ces valeurs, les caractéristiques du sol de référence semblent plutôt bien adaptées à une activité agricole et un amendement organique permettrait de maintenir un taux correct en C_{org} . En revanche, le sol test nécessite un apport organique en raison de très faibles teneurs en C_{org} et N_T . L'amendement organique de fractions extraites d'un L_{DMA} sur le S_{test} est alors envisagé pour améliorer ses caractéristiques (C_{org} , structure, rétention d'eau). Afin de valider les effets de cet apport en MO, les mêmes essais sont menés conjointement sur le $S_{réf}$ et le S_{test} . Les effets de l'apport en MO sur les sols sont observés uniquement au regard de la charge organique et de sa répartition entre les phases liquide et solide.

3.2 Tests de lixiviation en batch

3.2.1 Rappel des conditions expérimentales

Les tests de lixiviation en batch sont menés pendant 48h sur chacun des 4 horizons du $S_{réf}$ et du S_{test} selon les conditions définies paragraphe 4.3.1 de la Partie Matériel et méthodes. Le rapport liquide/solide (L/S) est fixé à 10 (300 mL/30 g) afin d'avoir une bonne homogénéisation des phases liquide et solide. Ce rapport implique un ratio masse de C_{org} apportée / masse de sol presque 4 fois supérieur à celui des tests en colonne (Tableau 54). L'ajout des solutions HPO* ou TPH* à $50 \text{ mg}_{fraction} \cdot L^{-1}$ dans les tests en batch permet d'appréhender les capacités d'échange de ces molécules organiques pour chaque horizon de sol pris indépendamment (Essais HPO* et TPH*). En parallèle, des tests Témoins sont menés avec de l'EUP.

Tableau 54 : Comparaison des apports en carbone dans les tests en batchs et en colonnes

	Tests en batchs	Tests en colonne
Masse totale de C_{org} apportée au cours de l'expérience (mg)	6,6 ± 0,3	35 ± 1
Masse de sol considérée pour l'expérience (g)	30	675
Masse de C_{org} / Masse de sol	0,02%	0,0052%

3.2.2 Evolution des caractéristiques physico-chimiques des horizons

Les évolutions du pH, de la conductivité et de l'azote total après lixiviation des horizons du $S_{réf}$ et de S_{test} sont présentées Figure 56. Les données relatives aux tests Témoins à l'EUP et aux Essais avec ajout de fractions HPO* et TPH* sont comparées.

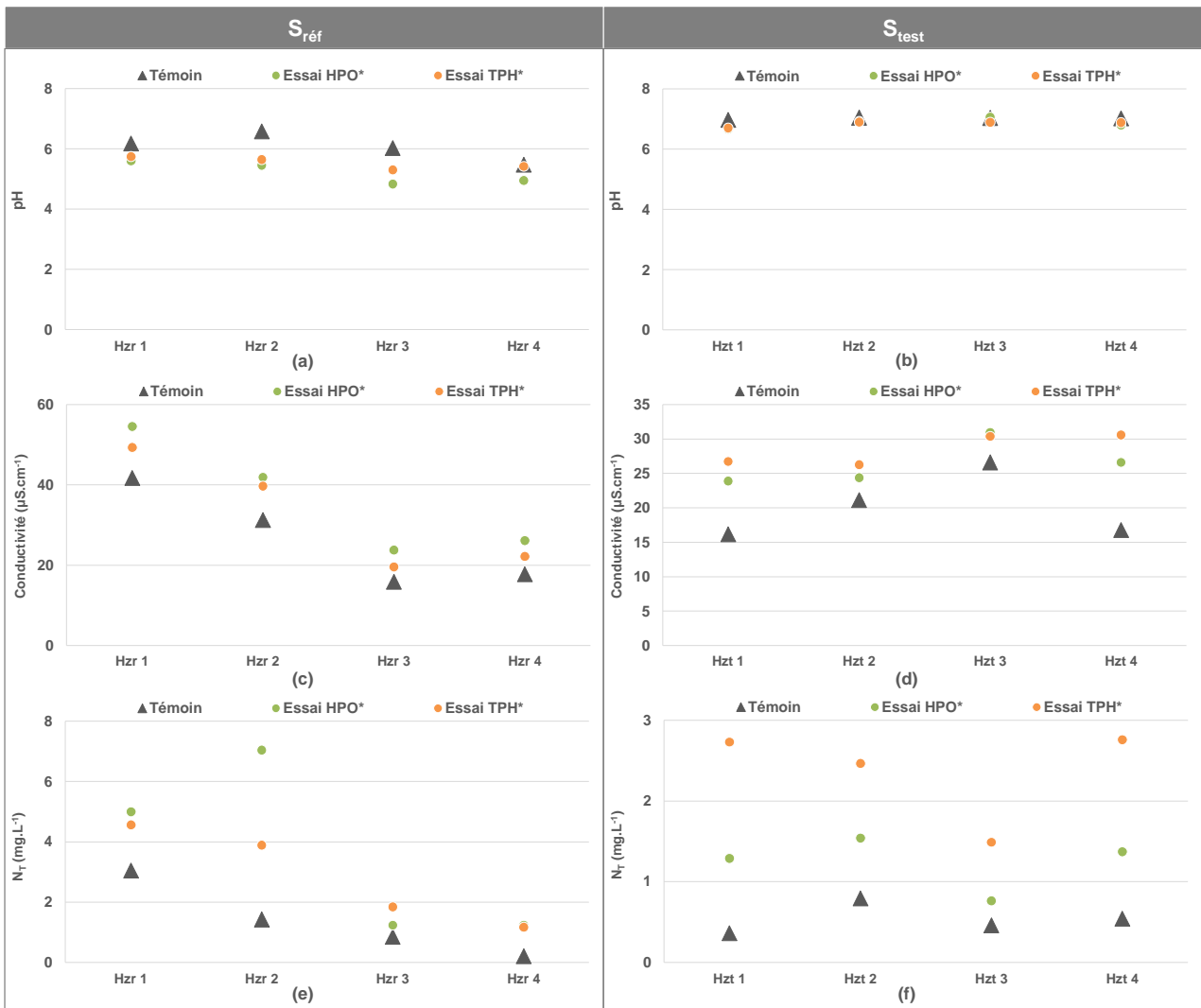


Figure 56 : Evolution du pH (a et b), de la conductivité (c et d) et de N_T (e et f) au cours des tests en batch du $S_{réf}$ et du S_{test}

3.2.2.1 Cas des Témoins

Les pH obtenus dans les jus de lixiviation des Témoins du S_{test} sont semblables à ceux mesurés sur les différents horizons lors de leur caractérisation (Tableau 52), et restent proches de la neutralité ($8,0 \pm 0,1$). Ce sol semble donc présenter un effet tampon. Les jus de lixiviation des Témoins du $S_{réf}$ ont des pH globalement plus élevés que ceux évalués au cours de l'analyse des horizons de référence (Tableau 50). Ceci peut être expliqué par une différence de rapport L/S : il

a été fixé à 5 lors de la caractérisation des horizons et à 10 pour les tests en batch. L'effet de dilution n'est donc pas le même au cours de ces 2 expériences, et il est 2 fois plus important dans le cas des tests de lixiviation. Ainsi, les protons des horizons du $S_{\text{réf}}$ (horizons présentant des pH faibles et donc des propriétés acides) étant libérés dans un volume d'EUP plus important, les pH mesurés sont logiquement plus élevés.

La conductivité des jus de lixiviation des Témoins se situe entre 15 et 40 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour les 2 sols, données en accord avec les valeurs moyennes observées pour les Essais HPO* et TPH*.

D'une manière générale, l'azote contenu initialement dans les horizons de sol (Tableau 50 et Tableau 52) est très peu désorbé avec des taux de mobilisation compris entre 0,58% et 2,02% (Tableau 55).

Tableau 55 : Taux d'azote mobilisé par les horizons des Témoins du $S_{\text{réf}}$ et du S_{test} (en %)

	$S_{\text{réf}}$	S_{test}
Horizon 1	0,93%	0,58%
Horizon 2	0,62%	0,94%
Horizon 3	2,02%	0,66%
Horizon 4	0,82%	0,97%

3.2.2.2 Cas des Essais

Les solutions HPO* et TPH* n'ont un impact significatif que sur les valeurs de pH des horizons $\text{Hz}_r 2$ et $\text{Hz}_r 3$ du $S_{\text{réf}}$ qu'elles abaissent d'environ 1 unité pH. Au vue des pH acides des solutions de fractions organiques extraites (Tableau 48), les horizons $\text{Hz}_r 1$ et $\text{Hz}_r 4$ du $S_{\text{réf}}$ ainsi que ceux du S_{test} semblent alors avoir un pouvoir tampon. Ce constat corrobore l'hypothèse émise à partir des caractéristiques physico-chimiques des batchs Témoins (paragraphe 3.2.2.1) dans le cas de ce second sol.

Les ajouts des fractions HPO* et TPH* apportent une conductivité non négligeable ($36 \pm 8 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $49 \pm 5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ respectivement ; Tableau 48) par rapport à celle des horizons. Il semble donc normal de voir les conductivités des Essais légèrement augmenter pour les 2 sols par rapport à celles des Témoins. Les teneurs en azote totale des Essais des 2 sols, sont supérieures à celles des Témoins. L'enrichissement en composés organiques azotés (HPO* et TPH*) est certainement à l'origine de cet apport en azote dans la solution (Tableau 48).

3.2.3 Caractérisation spécifique de la MOD des jus de lixiviation

3.2.3.1 Le fractionnement hydrophobe

Les fractionnements selon le caractère hydrophobe de la MOD des jus de lixiviation des Témoins et Essais du $S_{réf}$ et du S_{test} sont présentés Figure 57.

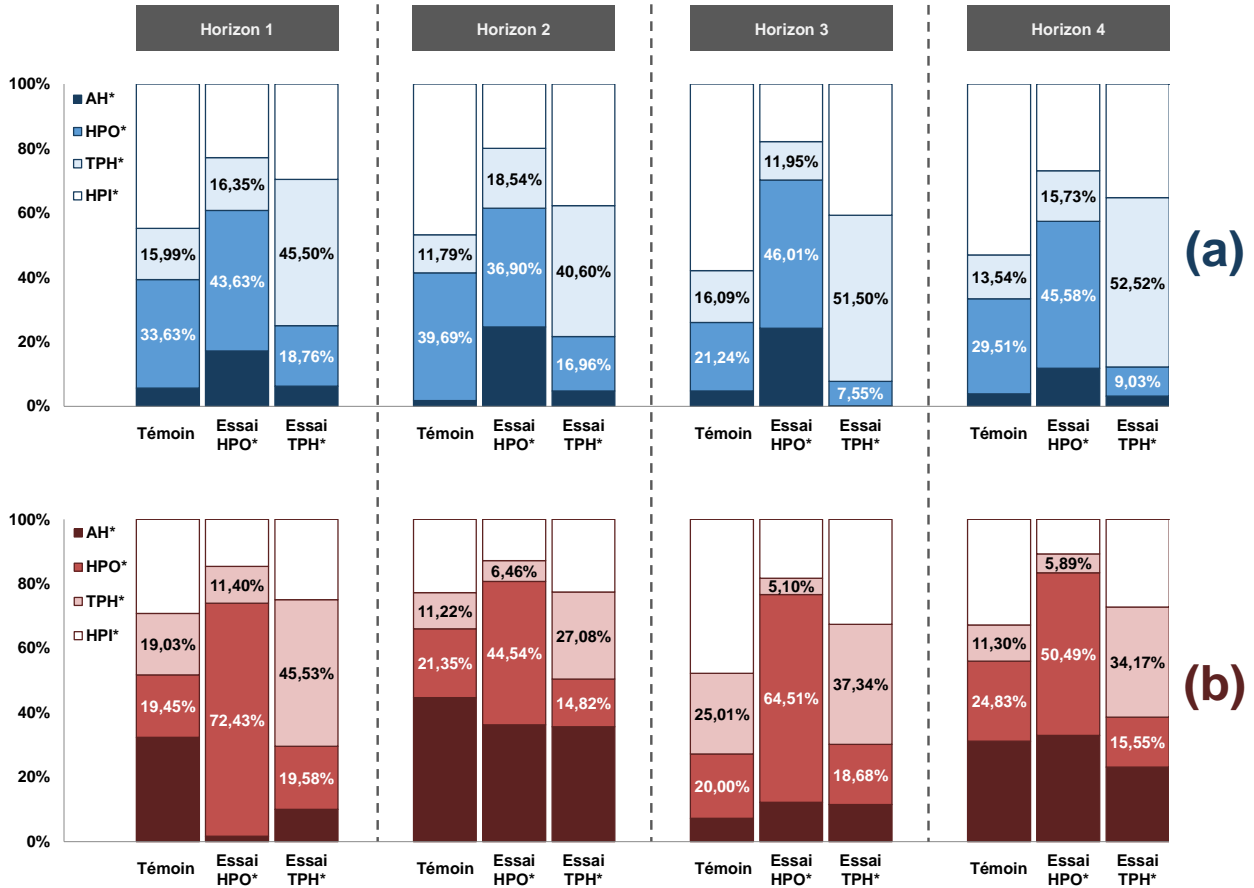


Figure 57 : Fractionnement hydrophobe des jus de lixiviation des 4 horizons du $S_{réf}$ (a) et du S_{test} (b)

Lors des tests Témoins, les 4 horizons du $S_{réf}$ présentent une MOD principalement composée de molécules hydrophiles (fraction HPI* majoritaire) (Figure 57 et Tableau 56). Suite à l'ajout de la fraction TPH*, la part hydrophile reste importante (30 à 40% de la MOD totale) avec toutefois des composés transphiliques largement prédominants (Figure 57). Au contraire, l'apport de la fraction HPO* génère une augmentation des fractions AH* et HPO* et une diminution de la fraction HPI* (Figure 57) : les composés de type humique et hydrophobe deviennent alors majoritaires et la part de fraction HPO* prédomine (Tableau 56).

L'Hz_t 1, l'Hz_t 2 et l'Hz_t 4 du S_{test} , présentent une MOD initiale principalement composée de molécules humiques et hydrophobes (somme des fractions AH* et HPO* majoritaires dans les

Témoins) (Figure 57 et Tableau 56). Toutefois, un comportement différent est observé pour l'Hz_t 3 avec une part de molécules transphiliques et hydrophiles nettement plus importante. De la même manière que pour le S_{réf}, l'apport de HPO* augmente la somme des composés humiques et hydrophobes, et l'apport de TPH* augmente celle des composés transphiliques et hydrophiles excepté pour l'Hz_t 2 où il y a égalité entre ces 2 sommes.

Ainsi, quelle que soit la répartition initiale du caractère hydrophobe de la MOD des différents horizons, les fractions hydrophobe et transphilique sont majoritaires dans les Essais HPO* et TPH* respectivement, et l'ajout de ces fractions extraites de L_{DMA} a un impact significatif sur les caractéristiques de la MOD avec un réarrangement de la part de chaque fraction.

Tableau 56 : Caractère hydrophobe dominant de la MOD lixiviée

		Sol de référence		Sol test	
		Σ AH* + HPO*	Σ TPH* + HPI*	Σ AH* + HPO*	Σ TPH* + HPI*
Horizon 1	Témoin	39,3%	60,7%	51,8%	48,2%
	Essai HPO*	60,8%	39,2%	74,0%	26,0%
	Essai TPH*	24,9%	75,1%	29,6%	70,4%
Horizon 2	Témoin	41,4%	58,6%	66,0%	34,0%
	Essai HPO*	61,5%	38,5%	80,8%	19,2%
	Essai TPH*	21,6%	78,4%	50,5%	49,5%
Horizon 3	Témoin	26,0%	74%	27,2%	72,8%
	Essai HPO*	70,2%	29,8%	76,7%	23,3%
	Essai TPH*	7,8%	92,2%	30,1%	69,9%
Horizon 4	Témoin	33,4%	66,6%	56,0%	44,0%
	Essai HPO*	57,4%	42,6%	83,5%	16,5%
	Essai TPH*	12,2%	87,8%	38,7%	61,3%

3.2.3.2 Mobilisation du carbone organique dissous des Témoins

La capacité de chaque horizon du S_{réf} et du S_{test} à mobiliser son C_{org} est tout d'abord évaluée en absence d'apport organique (Tableau 57).

Les horizons du S_{test} relarguent de 5 (Hz_t 3) à 20 (Hz_t 1) fois plus de composés carbonés que ceux du S_{réf} au regard de leurs masses initiales totales en C_{org}. La capacité de ce sol à retenir son carbone est donc bien inférieure à celle du S_{réf}. Ceci peut être directement relié à ses caractéristiques telles que de très faibles teneurs en C_{org}, une activité biologique quasi inexistante et de fortes teneurs en sable (Tableau 52), ainsi qu'au climat Tropical sous lequel évolue le S_{test} (pluies torrentielles, fortes chaleurs, etc.).

Tableau 57 : Masse de C_{org} mobilisée par les horizons de sol (en $mgC_{mobilisé}$) par rapport à leur masse initiale totale (en $mgC_{horizon}$) (rapport en %)

	$S_{réf}$	S_{test}
Horizon 1	0,1%	2,0%
Horizon 2	0,1%	1,6%
Horizon 3	0,4%	2,2%
Horizon 4	0,8%	7,8%

3.2.3.3 Capacité d'adsorption des horizons vis-à-vis du carbone organique dissous originaire des fractions HPO* ou TPH*

• Essais HPO*

Le graphique (a) de la Figure 58 présente les pourcentages d'adsorption nette du carbone par les différents horizons du sol de référence, et les compare aux teneurs en argiles et en carbone organique dans ces horizons.

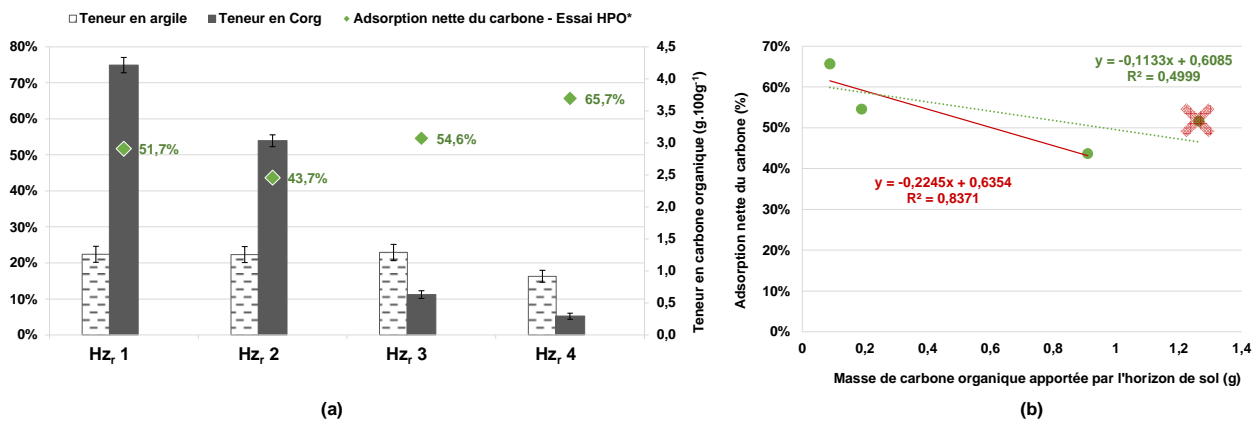


Figure 58 : Adsorption nette du C_{org} sur les horizons du $S_{réf}$ (a) et corrélation avec la masse de C_{org} apportée par le sol (b) - Essais HPO*

Aucune corrélation entre les argiles des horizons du $S_{réf}$, capables de former le complexe argilo-humique en présence de SH, et leur capacité à adsorber le C_{org} , n'est mise en évidence. Au contraire, la rétention des composés carbonés sur les horizons a tendance à augmenter avec la profondeur et diminuer avec la teneur en C_{org} du sol. Cette tendance est illustrée par le graphique b de la Figure 58 qui présente le taux d'adsorption du C_{org} en fonction de la masse apportée par l'horizon de sol. Si les 4 horizons sont considérés, la corrélation est faible avec un facteur de 50%. Cependant, si l'Hz_r 1 est écarté, la corrélation augmente à 83,7%. Ainsi, cet horizon de surface semble se comporter différemment des 3 autres. Malgré une teneur élevée en C_{org} (4,2%), il est encore capable de retenir des composés carbonés de type hydrophobe, ce qui va

en faveur du bon fonctionnement du sol, et il semble avoir une affinité plus importante pour cette famille de molécules que les autres horizons.

Dans le cas du S_{test} , l'adsorption du C_{org} originaire de la fraction HPO^* sur ses horizons ne présente, là aussi, aucune corrélation avec la teneur initiale en argile (graphique a, Figure 59). En revanche, en excluant l'Hz_t 3, les taux d'adsorption de C_{org} de l'Hz_t 1, de l'Hz_t 2 et de l'Hz_t 4 en fonction de leurs masses initiales en composés carbonés corrélerent avec un facteur de 84,6% (graphique b, Figure 59). Ainsi, de manière similaire au $S_{\text{réf}}$, plus ces horizons contiennent du C_{org} et moins ils semblent susceptibles d'en retenir.

L'Hz_t 3 se démarque des 3 autres horizons par sa capacité d'adsorption supérieure, ses caractéristiques semblant la favoriser. En effet, cet horizon se distingue des autres par des teneurs en fer et en aluminium libres totales bien supérieures (d'un facteur 2 à un facteur 14, Tableau 52). En raison du pH neutre du sol et du faible taux d'acidité d'échange (TAE = 1%, Tableau 52), l'aluminium de l'Hz_t 3 est sous forme d'ions hydroxy-alumineux. Or cette forme de l'aluminium a une fonction de cation de liaison entre les minéraux argileux et la MO (Baize, 2000). Ainsi, la formation de liaisons entre la MO apportée *via* la fraction HPO^* et les argiles abondamment présentes (28,9%, Tableau 52), peut aisément être envisagée par l'intermédiaire de l'aluminium libre total. De plus, des interactions entre la MO et le fer, largement mises en évidence par le passé (Tipping et Woof, 1983 ; Gu *et al.*, 1994 ; Porcal *et al.*, 2009 ; Fink *et al.*, 2016 ; Vindedahl *et al.*, 2016), peut expliquer ce taux d'adsorption important. Cependant, vue les vitesses de dégradation importantes de la MOS et la profondeur à laquelle débute l'Hz_t 3 (78 cm, Tableau 52), il paraît difficile d'envisager une quelconque rétention du carbone sur cet horizon, pourtant le plus propice à le fixer, dans les conditions *in situ*.

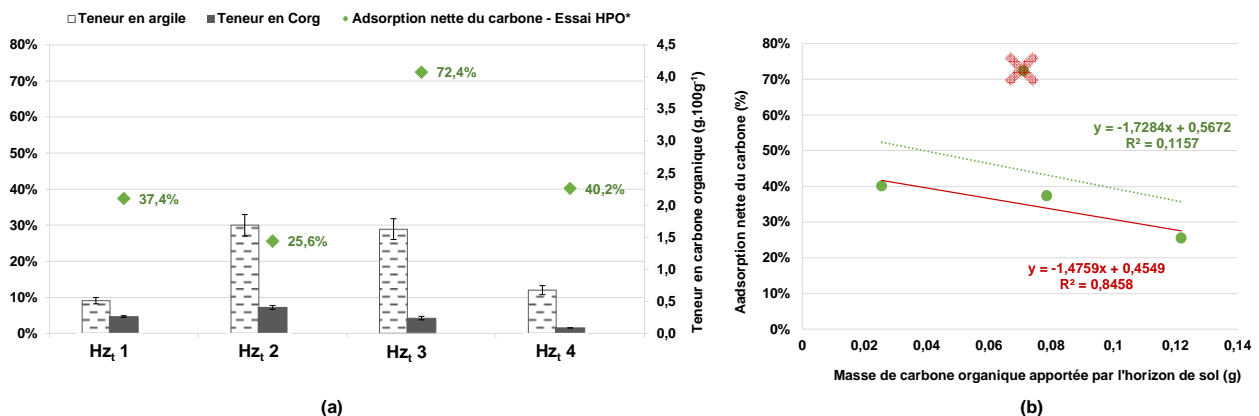


Figure 59 : Adsorption nette du C_{org} sur les horizons du S_{test} (a) et corrélation avec la masse de C_{org} apportée par le sol (b) - Essais HPO^*

Excepté pour l'Hz_t 3, le S_{réf} semble présenter une capacité d'adsorption du C_{org} plus importante que le S_{test}. Toutefois, si la masse adsorbée de C_{org} apporté *via* la fraction HPO* est rapportée à la masse de C_{org} initiale des horizons, les tendances mises en évidence précédemment ne sont plus valables. En effet, le S_{test} est capable d'adsorber de 2 (Hz_t 4) à 10 (Hz_t 1) fois plus de C_{org} que les horizons de référence au regard de ces teneurs initiales, et l'adsorption est maximale au niveau des horizons les plus profonds (Tableau 58). La fraction HPO* extraite du LDMA permet donc une augmentation de la teneur en C_{org} du S_{test} et répond donc aux exigences d'un amendement organique.

Néanmoins, il est important de noter que l'Hz_t 2 du S_{test} mobilise plus de C_{org} (1,6% ; Tableau 57) qu'il n'en capte (1,4% ; Tableau 58). De ce fait, il est essentiel de pouvoir évaluer l'équilibre entre mobilisation et adsorption du carbone organique au niveau de la globalité du S_{test} au cours des tests de percolation en colonne.

Tableau 58 : Masse adsorbée de carbone apportée *via* la fraction HPO* (en mgC_{adsorbé}) rapportée à la masse de carbone des horizons de sol (en mgC_{horizon}) (rapport en %)

	S _{réf}	S _{test}
Horizon 1	0,3%	3,1%
Horizon 2	0,3%	1,4%
Horizon 3	1,9%	6,7%
Horizon 4	4,9%	10,4%

• Essais TPH*

De la même manière que pour les Essais HPO*, les données obtenues suite aux tests en batch menés avec la fraction TPH* ont permis de mettre en forme la Figure 60 et la Figure 61.

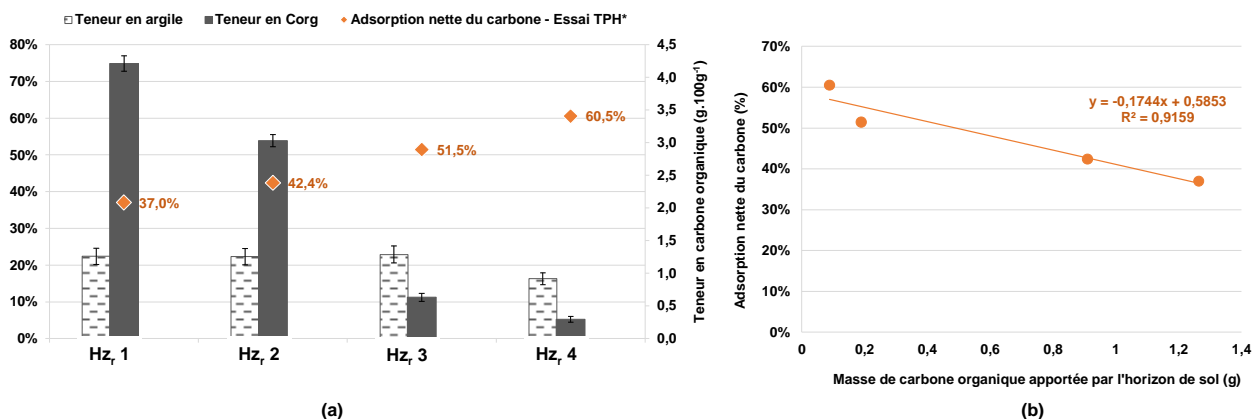


Figure 60 : Adsorption nette du C_{org} sur les horizons du S_{réf} (a) et corrélation avec la masse de C_{org} apportée par le sol (b) - Essais TPH*

L'adsorption du C_{org} (apporté cette fois par la fraction TPH*) par les horizons du $S_{réf}$ suit la même tendance que celle mise en évidence pour les Essais HPO* sur ce même sol : la rétention du carbone augmente avec la profondeur et diminue avec la teneur en C_{org} du sol (graphique a, Figure 60). Une corrélation de 91,6% vient appuyer cette observation (graphique b, Figure 60). De plus, l'Hz_r 1 ne semble pas avoir une affinité plus importante pour les composés transphiliques par rapport aux autres horizons comme c'était le cas pour les composés hydrophobes. Toutefois, la capacité d'adsorption de chaque horizon reste inférieure à celle obtenue lors des Essais HPO*. Les composés hydrophobes semblent donc préférentiellement adsorbés, notamment par l'horizon de surface.

Les tendances mises en évidence suite aux Essais HPO* menés sur le S_{test} restent valables pour les Essais TPH* : les capacités d'adsorption de l'Hz_t 1, l'Hz_t 2 et l'Hz_t 4 corrélient à 96,2% avec leurs teneurs initiales en C_{org} , et l'Hz_t 3 présente une capacité d'adsorption des composés carbonés maximale attribuée à ses caractéristiques (graphiques a et b, Figure 61). Toutefois, comme pour le $S_{réf}$, la capacité d'adsorption de chaque horizon reste inférieure à celle obtenue lors des Essais HPO*. Les composés hydrophobes semblent donc préférentiellement adsorbés.

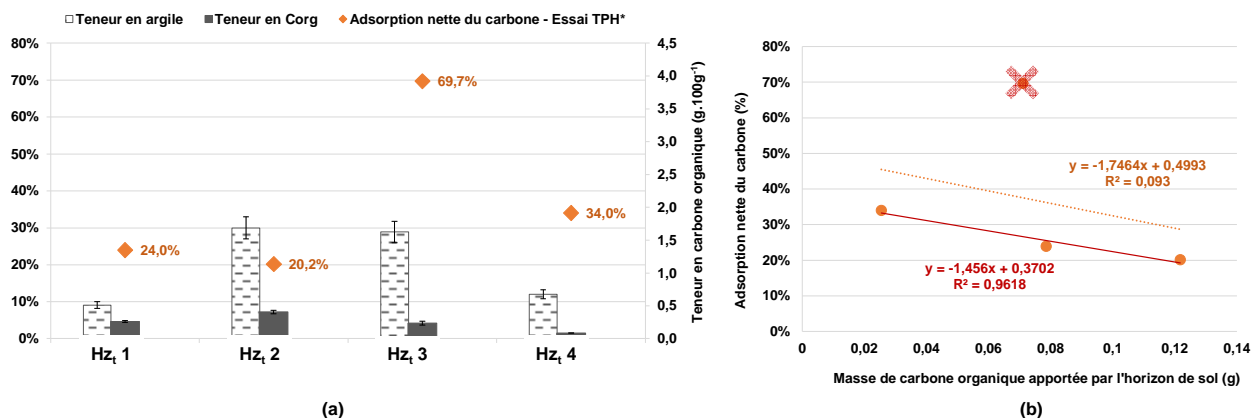


Figure 61 : Adsorption nette du C_{org} sur les horizons du S_{test} (a) et corrélation avec la masse de C_{org} apportée par le sol (b) - Essais TPH*

De manière similaire aux Essais HPO*, le $S_{réf}$ semble présenter une capacité d'adsorption du C_{org} apporté par la fraction TPH* plus importante que le S_{test} (excepté pour l'Hz_t 3). Cependant, le rapport de la masse de C_{org} adsorbée sur la masse de C_{org} initiale des horizons montre une nouvelle fois que le S_{test} adsorbe de 2 (Hz_t 4) à 10 (Hz_t 1) fois plus de C_{org} que les horizons de référence au regard de ces teneurs initiales, et l'adsorption est maximale au niveau des horizons les plus profonds (Tableau 59). La fraction TPH* extraite du L_{DMA} permet donc une augmentation

de la teneur en C_{org} du S_{test} , néanmoins, dans une moindre mesure comparé à la fraction HPO* (Tableau 58).

Toutefois, l'Hz_t 2 du S_{test} mobilise encore une fois plus de C_{org} (1,6% ; Tableau 57) qu'il n'en capte (1,1% ; Tableau 59), ce qui appuie la nécessité d'évaluer l'équilibre entre mobilisation et adsorption du carbone organique au niveau de la globalité du S_{test} au cours de tests de percolation en colonne.

Tableau 59 : Masse adsorbée de carbone apportée via la fraction TPH* (en mgC_{adsorbé}) rapportée à la masse de carbone des horizons de sol (en mgC_{horizon}) (rapport en %)

	$S_{réf}$	S_{test}
Horizon 1	0,2%	2,0%
Horizon 2	0,3%	1,1%
Horizon 3	1,8%	6,5%
Horizon 4	4,5%	8,8%

3.2.4 Conclusion sur les tests de lixiviation en batch

Les tests de lixiviation en batch ont permis de mettre en évidence l'adsorption du C_{org} apporté par les fractions HPO* et TPH* avec toutefois une affinité plus importante pour les composés hydrophobes. De plus, au regard des teneurs initiales en C_{org} des horizons, le S_{test} montre une aptitude nettement plus importante à adsorber les composés carbonés que le $S_{réf}$. Cependant, la rétention préférentielle du C_{org} sur l'Hz_t 3 du S_{test} ne semble pas bénéfique aux cultures et la capacité d'adsorption du C_{org} de l'Hz_t 2 du S_{test} doit être nuancée : le carbone adsorbé semble uniquement venir combler la perte des composés carbonés au cours de la lixiviation.

La simulation d'un amendement organique sur les colonnes de sols reconstitués permettra d'évaluer l'impact des fractions HPO* et TPH* sur la globalité du système et ainsi confirmer ou infirmer les résultats obtenus au cours des tests de lixiviation en batch.

3.3 Tests de percolation en colonne

3.3.1 Rappel des conditions expérimentales

Les tests de percolation sur colonne sont réalisés sur le $S_{réf}$ et le S_{test} selon les conditions définies paragraphe 4.3.2 de la Partie Matériel et méthodes. Après une phase de stabilisation des sols reconstitués, l'apport de composés HPO* ou TPH* en solution dans une eau de pluie artificielle (CaCl₂ à 0,058 mM) simule un amendement organique (Essais HPO* et TPH*). En parallèle, un Essai Témoin est mené avec l'eau de pluie seule. La fréquence des injections est déterminée en

fonction des conditions climatiques locales (climat Océanique pour le $S_{réf}$ et climat Tropical pour le S_{test}). Les tests simulent l'équivalent d'une année de pluviométrie en 24 jours (Figure 62).

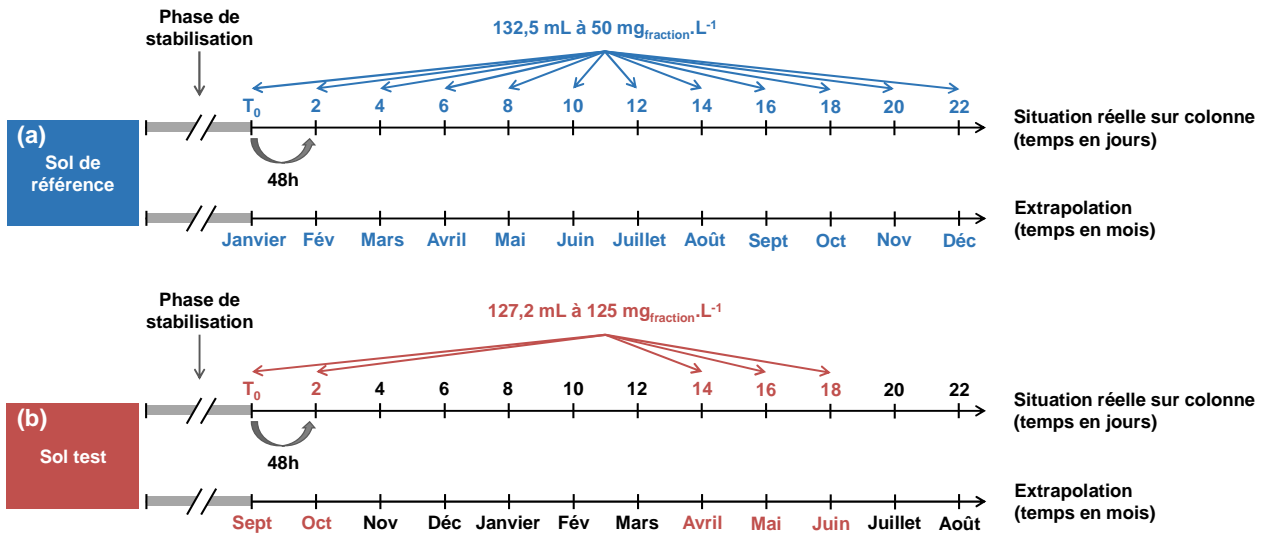


Figure 62 : Fréquence des injections effectuées sur les colonnes du $S_{réf}$ (a) et du S_{test} (b)

La reconstitution du $S_{réf}$ et du S_{test} en colonne a conduit à incorporer 10,82 et 1,38 g de C_{org} dans les systèmes respectifs (Tableau 60). L'apport organique préconisé de 79,5 mg de MO (paragraphe 4.3.2, Partie Matériel et méthodes) représente alors 0,4% de la masse de carbone apportée par le $S_{réf}$ et 2,9% de celle apportée par le S_{test} . L'amendement est donc significatif pour le sol à tester, pauvre en C_{org} , et faible pour le sol de référence, riche en C_{org} .

Tableau 60 : Masse de carbone apportée par le $S_{réf}$ et le S_{test} reconstitués en colonne

		$S_{réf}$	S_{test}
Masse de C_{org} (g C)	Horizon 1	4,39	0,09
	Horizon 2	3,52	0,77
	Horizon 3	2,91	0,21
	Horizon 4	-*	0,31
	Total	10,82	1,38

* L'Hzr 4 n'a pas été utilisé pour la reconstitution du $S_{réf}$ en colonne

3.3.2 Phase de stabilisation des colonnes

Avant même d'observer les résultats, il est important de préciser que les sols sont remaniés et que le S_{test} est transporté depuis Kara (Togo). Ces différentes étapes justifient une phase de stabilisation avant le début des tests de percolation de solutions enrichies en MOD.

Après une mise à l'équilibre d'au minimum 15 jours des sols $S_{réf}$ et S_{test} (percolation de la pluie artificielle), les stabilisations du pH, de la conductivité, de l'azote total (N_T) et du COD sont constatées au niveau des percolats de sortie de colonne (Tableau 61). Ainsi, au début des tests de percolation, les colonnes Témoin et Essai de chaque sol sont considérées comme des systèmes stables, sans passages préférentiels et comparables. Le $S_{réf}$ montre un pH acide de l'ordre de celui des horizons $H_{z_r} 1$, $H_{z_r} 2$ et $H_{z_r} 3$ (Tableau 50) ainsi qu'une faible conductivité. Au contraire, le S_{test} présente un pH supérieur à celui de ses horizons (Tableau 52) et une conductivité presque 10 fois supérieure à celle du $S_{réf}$. Ceci peut être expliqué par une dissolution importante d'éléments minéraux chargés impliqués dans le pH tels que des ions carbonates, suite au lessivage du sol par la solution de $CaCl_2$. Les 2 sols génèrent de faibles teneurs en COD et en azote avec des quantités moins importantes pour le S_{test} .

Tableau 61 : Caractéristiques des percolats de colonne de sol après la mise à l'équilibre

	$S_{réf}$	S_{test}
pH	$5,9 \pm 0,2$	$8,03 \pm 0,06$
Conductivité ($\mu S.cm^{-1}$)	18 ± 2	177 ± 20
N_T ($mg.L^{-1}$)	$1,1 \pm 0,7$	$0,9 \pm 0,2$
COD ($mg.L^{-1}$)	$3,2 \pm 0,6$	$2,9 \pm 0,9$

3.3.3 Evolution des caractéristiques physico-chimiques des percolats suite à l'injection des solutions HPO* ou TPH*

Les évolutions du pH, de la conductivité et de l'azote total dans les percolats de sortie des colonnes tout au long de l'expérience sont présentées Figure 63.

L'ajout de la solution HPO* ne modifie pas les évolutions de pH dans les percolats du $S_{réf}$ et du S_{test} en comparaison aux Essais Témoins. Au contraire, l'injection de la solution TPH* impacte les percolats de la colonne du sol de référence : une acidification est mesurée, surtout lors des premiers ajouts. L'écart se stabilise ensuite vers un delta de pH d'environ 0,8 unité pH. Cet écart n'est pas observé sur la colonne du S_{test} qui présentait pourtant initialement un sol avec un pH proche de 8. De ce fait, l'impact de la solution TPH* acide (Tableau 48) aurait dû être plus marqué.

Les pH des Essais HPO* et TPH*, identiques à ceux du Témoin, dans le cas du S_{test} sont en accord avec ceux mesurés dans les jus de lixiviation des 4 horizons (Figure 56). De plus, les horizons $H_{z_r} 2$ et $H_{z_r} 3$ du $S_{réf}$ semblent participer à l'acidification des percolats de l'Essai TPH* (Figure 56). Enfin, de manière générale, les pH mesurés dans les percolats des colonnes des 2 sols sont supérieurs à ceux mesurés pour chaque horizon au cours des tests en batch.

L'évolution de la conductivité des percolats des 2 sols ne semble pas impactée par la solution HPO*. En revanche, tout comme pour le pH, la solution TPH* modifie la conductivité des percolats du S_{réf}. Il semblerait donc que cette solution, dont le pH est plus acide que la solution HPO* (Tableau 48), génère un apport de protons qui restent dans le percolat du S_{réf} alors qu'ils semblent adsorbés sur le S_{test}. Les écarts de conductivité entre l'Essai TPH* et le Témoin sont plus marqués dans les premiers percolats du S_{réf} puis le delta se stabilise à environ 19 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Les horizons de la colonne du S_{test} doivent avoir un rôle tampon plus marqué et les fluctuations de conductivité lors des échanges de protons génèrent une mobilisation de cations en faible quantité au regard de la conductivité globale de ce sol.

Ces constats sont différents de ceux tirés de l'évolution des paramètres physico-chimiques des horizons mis en contact avec des solutions HPO* et TPH* (Figure 56). Les conductivités des percolats du S_{réf} des 2 Essais et du Témoin sont comprises dans la même gamme (20-40 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) que celles des jus de lixiviation des 4 horizons de ce même sol. Au contraire, dans le cas du S_{test}, la gamme de conductivité des tests en colonne (100-160 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) est très différente de celle des tests en batch (15-30 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

La teneur en azote total dans les percolats des Essais HPO* reste identique à celle des Témoins, et ce, pour les 2 sols. Au contraire, la concentration en espèces azotées des percolats des Essais TPH* augmente de manière significative à la fois pour le S_{réf} et pour le sol S_{test}. L'évolution de cette quantité pour la colonne du S_{réf} suit celle de la conductivité. Les espèces échangées pourraient être des formes azotées mobiles, telles que les NH_4^+ , liées à l'acidification du milieu ou à l'échange avec les protons. L'enrichissement en azote peut également être lié à l'apport de la fraction TPH* (Tableau 48). En effet, ces composés restent davantage en solution que la fraction HPO* (affinité plus importante pour les molécules hydrophobes observée lors des tests en batch). Une fois encore, l'évolution des teneurs en azote dans les percolats de colonne est différente de celle observée au cours des tests en batch menés sur les horizons de sol, et ces valeurs sont plus importantes dans les jus de lixiviation (Figure 56).

Des différences de comportement entre les colonnes Témoin et Essai sont observées uniquement lors de l'ajout de la solution TPH*. Cette divergence peut certainement être reliée au caractère plus acide de la solution TPH* ainsi qu'à des différences de composition des sols. De plus, les sols reconstitués en colonne semblent avoir des comportements différents en termes de régulation de pH ou d'échange de composés vis-à-vis des tests menés sur chacun des horizons pris indépendamment. Ce constat valide donc l'importance des tests de percolation en colonne tenant compte des différentes interactions entre les horizons et mettant en œuvre les transferts à l'échelle globale du système. Enfin, il est important d'évaluer le comportement de la MO, à la fois sur les Essais HPO* et les Essais TPH*, pour vérifier si les différentes évolutions observées avec

la solution TPH* (Figure 63) sont uniquement liées à des échanges d'ions et non pas conditionnées par les caractéristiques de la MO ajoutée.

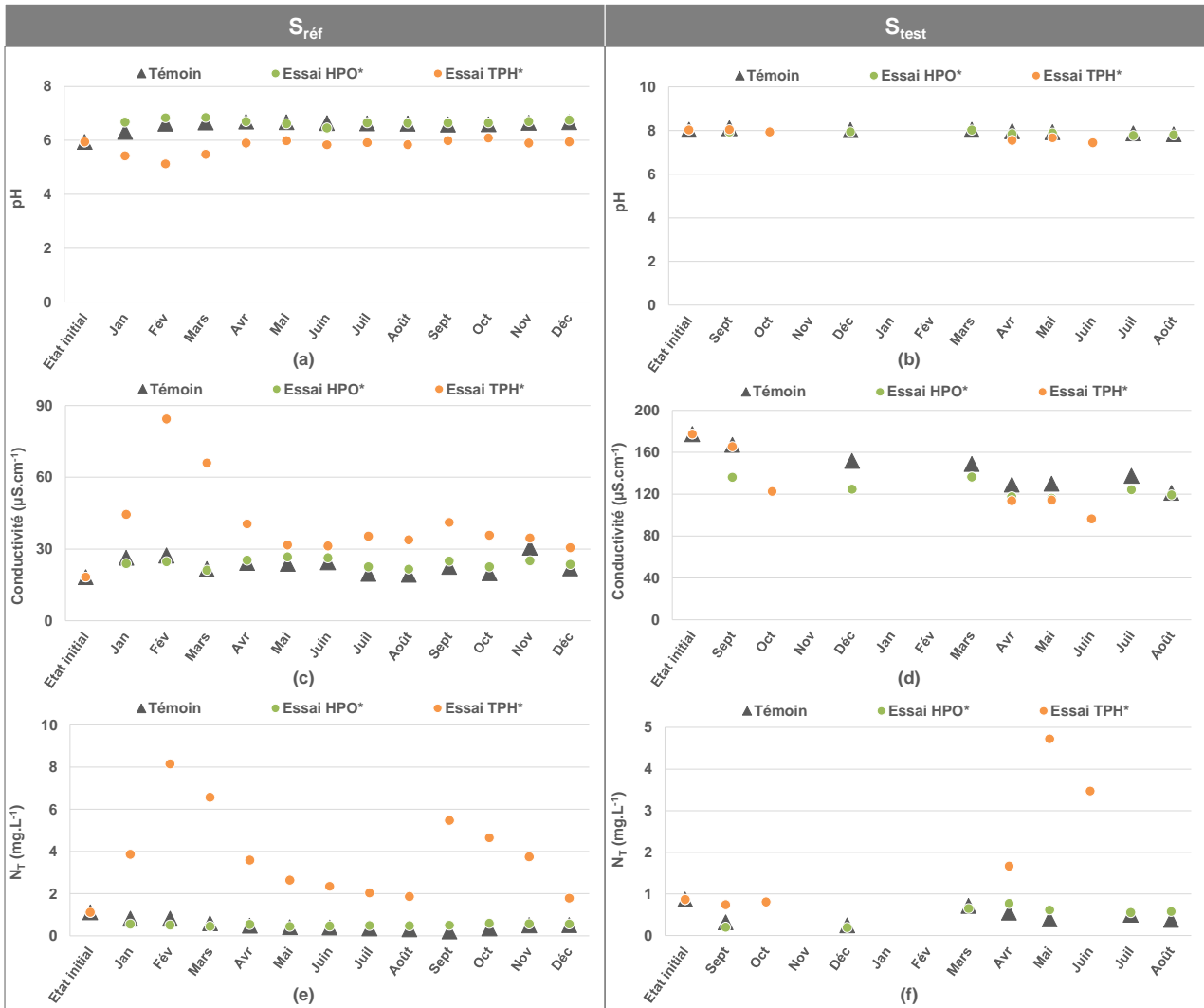


Figure 63 : Evolution du pH (a et b), de la conductivité (c et d) et de N_T (e et f) au cours des tests de percolation en colonne du $S_{réf}$ et du S_{test}

3.3.4 Caractérisation spécifique de la MOD des percolats

3.3.4.1 Le carbone organique dissous des percolats des colonnes Témoins

Les colonnes Témoin du $S_{réf}$ et du S_{test} sont tout d'abord comparées afin de pouvoir évaluer la mobilité de la MO sans apport organique.

Globalement, le $S_{réf}$ et le S_{test} mobilisent les mêmes masses de C_{org} totales au cours de l'expérience (Tableau 62). Le $S_{réf}$ mobilise donc 0,04% de la masse de carbone qui le constitue initialement et le S_{test} 0,3% (Tableau 60). Ce résultat confirme les capacités de mobilisation des

composés carbonés des horizons du S_{test} bien supérieures à celles du $S_{\text{réf}}$ (Tableau 57, paragraphe 3.2.3.2). Cependant, pris dans son intégralité, le S_{test} semble moins mobiliser le C_{org} qu'au cours des tests de lixiviation en batch.

Avec une valeur moyenne d'indice SUVA de $20 \pm 1 \text{ L.gC}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ mesurée sur la MOD des percolats du Témoin du $S_{\text{réf}}$ (Tableau 62), les composés organiques mobilisés par cette colonne ont un caractère aromatique marqué. Au contraire, l'indice SUVA moyen plus faible dans le cas du S_{test} ($11,4 \pm 0,6 \text{ L.gC}^{-1}.\text{cm}^{-1}$; Tableau 62) met en évidence la mobilisation de molécules moins aromatiques.

Tableau 62 : Masses de C_{org} totales relarguées par le $S_{\text{réf}}$ et le S_{test} et aromaticité moyenne de la MOD des percolats des Témoins

	Carbone relargué cumulé (mgC)	Indice SUVA moyen ($\text{L.gC}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
$S_{\text{réf}}$	$4,1 \pm 0,2$	20 ± 1
S_{test}	$4,4 \pm 0,2$	$11,4 \pm 0,6$

Les fractionnements selon le caractère hydrophobe des percolats des colonnes Témoin du $S_{\text{réf}}$ et du S_{test} sont présentés Figure 64. Pour des questions de volume, ce fractionnement n'a pas pu être effectué sur tous les percolats de sortie de colonne. Il a été réalisé à la fois sur le mélange des percolats obtenu toutes les 4 injections pour le $S_{\text{réf}}$ (Percolat 1 : de janvier à avril, Percolat 2 : de mai à août et Percolat 3 : de septembre à décembre) et sur le mélange de tous les percolats (percolat moyen). Dans le cas du S_{test} , seul le percolat moyen a pu être fractionné.

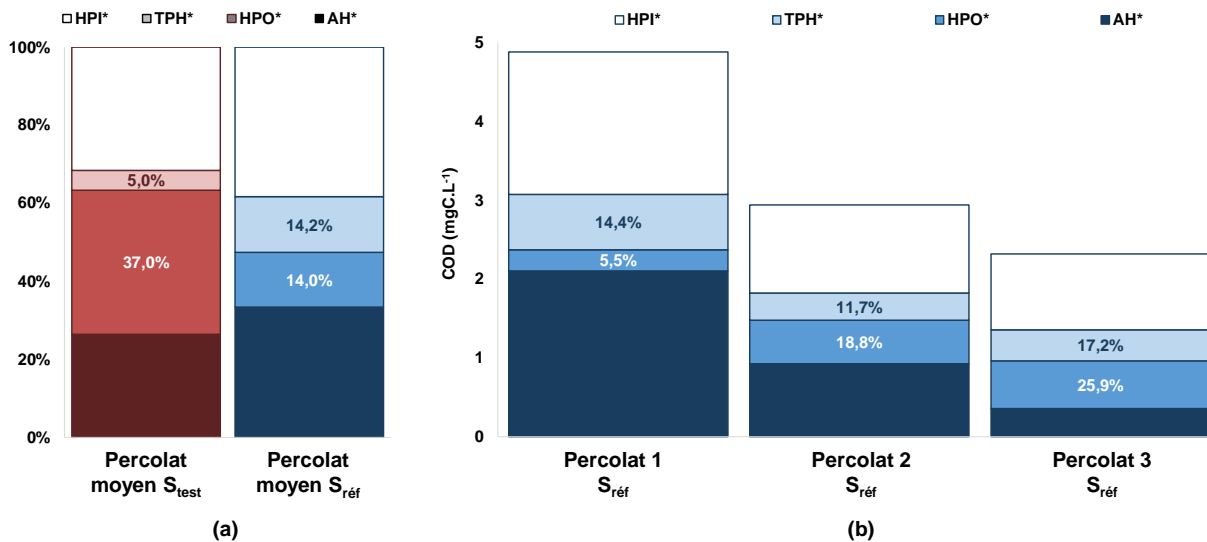


Figure 64 : Fractionnement selon le caractère hydrophobe des percolats moyens des colonnes Témoin du S_{test} et du $S_{\text{réf}}$ (a) et des percolats 1, 2 et 3 de la colonne Témoin du $S_{\text{réf}}$ (b)

Considérant le percolat moyen, le $S_{réf}$ mobilise principalement des composés HPI* et AH* tandis que le S_{test} relargue plutôt des composés de type hydrophobe HPO* et AH* (graphique a, Figure 64). Cependant, lors des tests en batch, le $S_{réf}$ a mobilisé principalement des composés HPI* et HPO* et le S_{test} des composés AH* (Figure 57). Ainsi, le comportement en batch ne retraduit pas exactement le comportement en colonne.

L'évolution du caractère hydrophobe de la MOD des percolats 1, 2 et 3 du $S_{réf}$ montre une diminution de la fraction AH* au profit de la fraction HPO* ainsi qu'une diminution du COD relargué (graphique b, Figure 64). Le Percolat 3 présente un fractionnement hydrophobe similaire à celui obtenu suite à la caractérisation de la MOD mobilisée par chacun des horizons du $S_{réf}$ lors des tests en batch (Figure 57). Ce n'est donc qu'au cours du temps que le système évolue vers une lixiviation similaire à l'essai en batch. Il semblerait ainsi que, dans les premiers temps de fonctionnement, le comportement de la colonne ne traduise pas ce qui est observé lors des tests de mobilisation de la part rapidement hydrosoluble. Alors que les composés AH* étaient très peu mobilisés dans les tests en batch, ils le sont fortement dans les premiers percolats, qui de plus sont les percolats les plus riches en COD, ce qui explique une valeur d'indice SUVA plus élevée.

Pour la colonne test, la part des composés TPH* mobilisés est plus faible que celle observée dans les batchs, au profit de la fraction HPO*. Le fractionnement de la MOD du S_{test} au cours du temps n'ayant pu être réalisé, il n'est pas possible de savoir si les derniers percolats présentent en fractionnement proche de celui des tests en batch tel qu'observé avec la colonne référence.

Globalement, il peut être envisagé que dans les premiers temps de percolation en colonne, les sols échangent des composés très aromatiques (AH*) puis tendent vers des composés intermédiaires (HPO* et TPH*). La part de composés HPI* est toujours présente à hauteur d'un tiers de la MOD totale et pourrait éventuellement être attribuée à une origine bactérienne.

Le $S_{réf}$ et le S_{test} montrent une capacité à mobiliser les molécules organiques vers la solution. Ainsi, sans apport de MO, ces 2 sols auront tendance, à long terme, à s'appauvrir en composés organiques.

3.3.4.2 Le carbone organique dissous des percolats des colonnes - Essai HPO*

Les tests de percolation en présence d'une solution enrichie en HPO* sont menés sur les 2 sols dans les mêmes conditions que celles des Témoins.

- **Carbone organique adsorbé par les sols**

La masse nette cumulée de C_{org} retenue par les colonnes du $S_{réf}$ et du S_{test} au cours de l'expérience est représentée Figure 65 a ($S_{réf}$) et Figure 66 a (S_{test}) au regard de l'apport de fraction HPO^* effectué (exprimé en masse de HPO^* et en masse de carbone).

Dans le cas des colonnes menées avec le $S_{réf}$ et le S_{test} , la masse cumulée de carbone apportée par la fraction HPO^* (C_{HPO^*}) correspond approximativement à 50% de la masse cumulée de cette même fraction (mesure du COD). L'amendement permet ainsi d'apporter environ 50% de carbone sur les 2 sols, ce qui est en accord avec la composition élémentaire de cette famille de composés organiques (Tableau 34).

Au début de l'expérience, le $S_{réf}$ adsorbe 100% du carbone qui lui est apporté *via* la fraction hydrophobe, et au final 30,5 mg nets de C_{org} sont retenues par le sol (graphique a, Figure 65). Cependant, une tendance nette se dégage : l'écart entre le C_{HPO^*} apporté et le carbone adsorbé par le sol augmente régulièrement, le $S_{réf}$ étant progressivement saturé par le carbone de type hydrophobe. Cette saturation est illustrée par le graphique b de la Figure 65 qui représente la progression du carbone relargué dans les percolats en fonction de l'évolution de l'expérience. Ainsi, à la fin de l'année simulée, 14,8% du C_{HPO^*} total amendé n'est pas retenu par le sol de référence. Enfin, le C_{org} qui est relargué n'est pas constitué à 100% de carbone issu de la fraction HPO^* . De ce fait, en plus du phénomène de rétention du C_{HPO^*} sur le $S_{réf}$, il semble y avoir des échanges entre la fraction hydrophobe amendée et le carbone organique du sol.

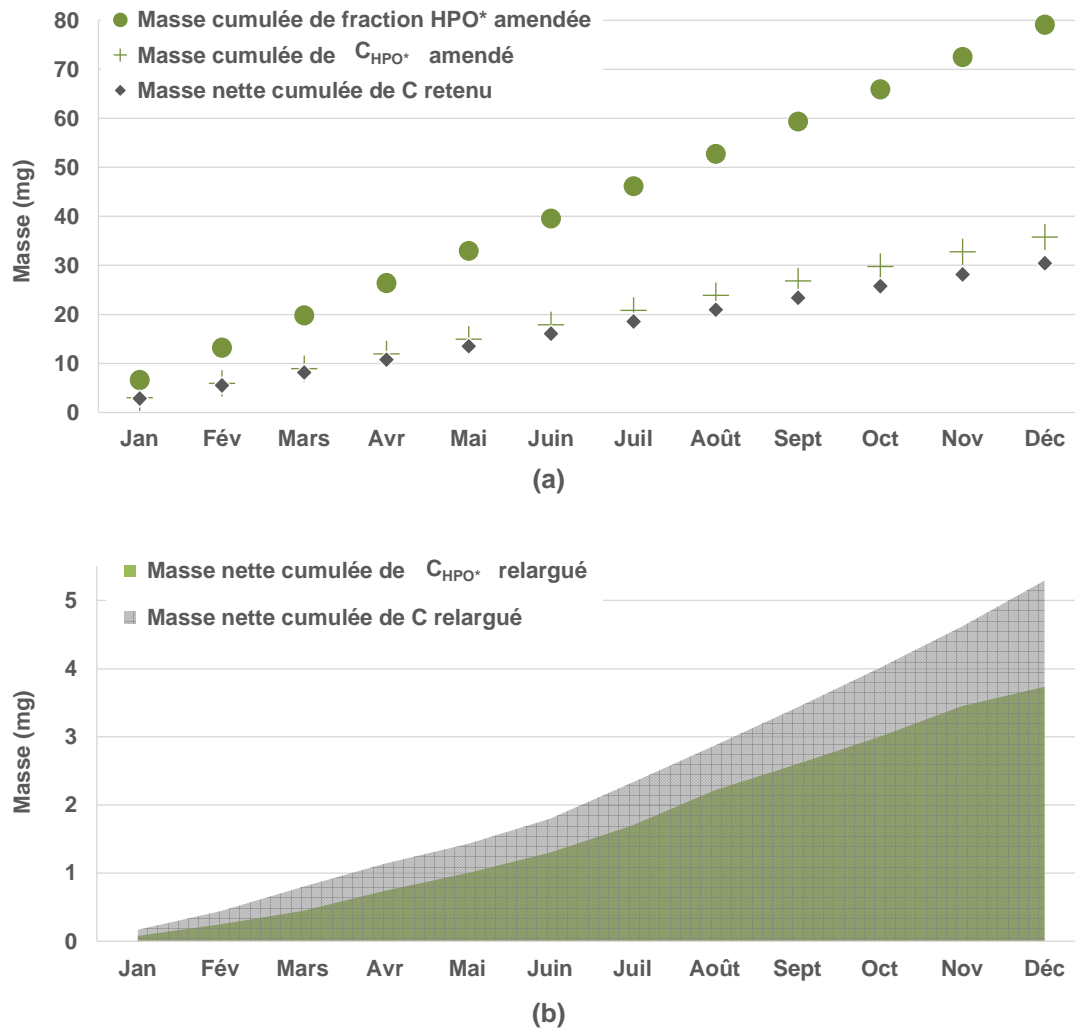


Figure 65 : Masse nette de C_{org} retenue par le S_{ref} suite à l'apport organique (a) et C_{org} relargué par ce même sol (b) – Essai HPO*

A l'erreur globale de l'expérience près (erreur sur les mesures, écart type entre les réplicats, etc.), le carbone ajouté au S_{test} *via* la fraction HPO*, peut être considéré comme adsorbé à 100% avec une masse nette totale retenue de 47,9 mg de C_{org} (Figure 66).

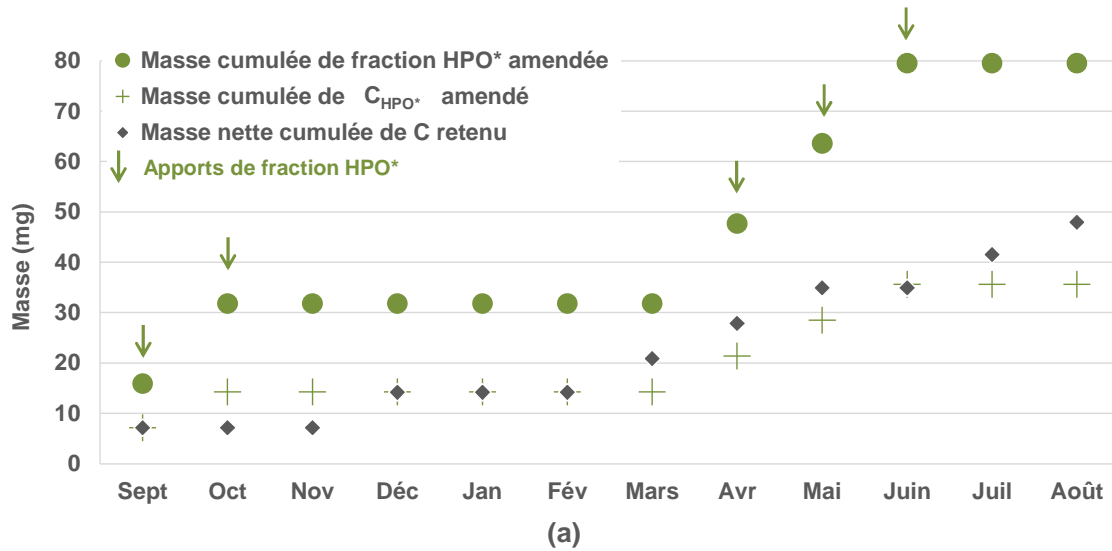


Figure 66 : Masse nette de C_{org} retenue par le S_{test} suite à l'apport organique – Essai HPO*

• Caractère hydrophobe de la MOD

Le fractionnement hydrophobe de la MOD des percolats des colonnes Essai HPO* du S_{réf} et du S_{test} permet d'observer l'évolution du caractère hydrophobe de la MOD suite à l'apport de composés hydrophobes (Figure 67).

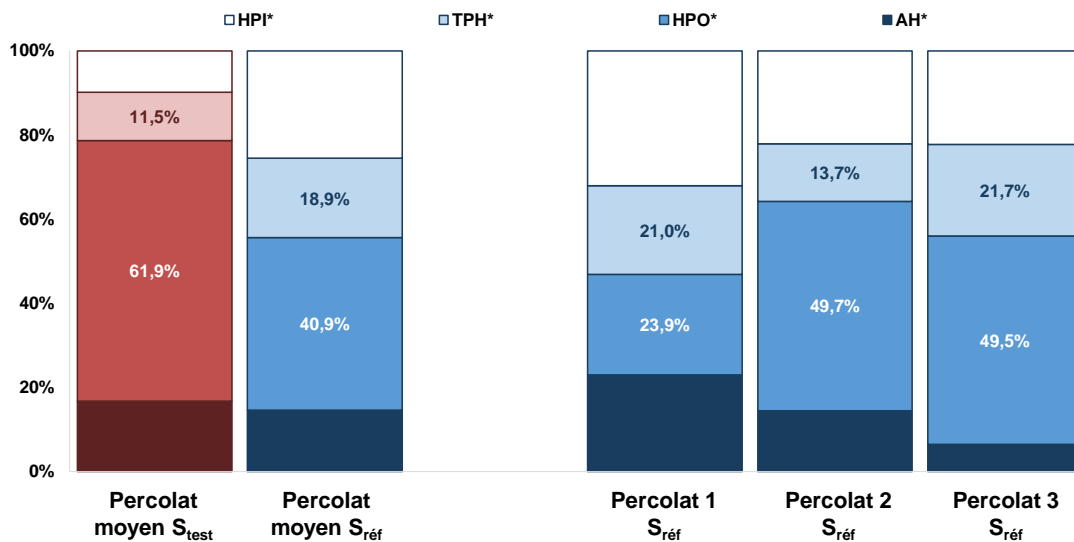


Figure 67 : Fractionnement selon le caractère hydrophobe des percolats moyens du S_{test} et du S_{réf} et des percolats 1, 2 et 3 du S_{réf} – Essais HPO*

Le fractionnement hydrophobe des percolats moyens du S_{test} et du S_{réf} présentent une part de composés hydrophobes largement majoritaire (61,9% et 40,9% respectivement) et supérieure à celle mesurée dans les percolats des colonnes Témoins (+24,9% et +26,9% respectivement

Figure 64). L'apport de la fraction HPO* sur les 2 sols a donc généré un réarrangement significatif des molécules constitutives de la MOD. Cette répartition est très proche de ce qui a été observé lors des essais batch (Figure 57). Il semble donc que la simulation des équilibres entre la phase liquide et le sol en batch soit indicatrice de ce qui va se passer en terme d'échange dans la colonne.

De plus, le fractionnement hydrophobe des Percolats 1, 2 et 3 de la colonne du $S_{réf}$ permet d'observer ce réarrangement des molécules organiques en fonction du temps, la fraction AH*diminuant au profit de la fraction HPO*. Ce même phénomène a été observé sur la MOD des percolats du Témoin du $S_{réf}$. Une tendance similaire aurait très probablement pu être observée au cours du temps dans les percolats du S_{test} .

3.3.4.3 Le carbone organique dissous des percolats des colonnes - Essai TPH*

Les tests de percolation en présence d'une solution enrichie en TPH* sont menés sur les 2 sols dans les mêmes conditions que les Témoins et Essais HPO*.

- **Carbone organique adsorbé par les sols**

De manière similaire aux Essais HPO*, la masse nette cumulée de C_{org} retenue par les colonnes du $S_{réf}$ et du S_{test} au cours de l'expérience est représentée Figure 68 a ($S_{réf}$) et Figure 69 a (S_{test}) au regard de l'apport de fraction TPH* effectué (exprimé en masse de TPH* et en masse de carbone).

Tout d'abord, le même rapport d'environ 50% est constaté pour les 2 sols entre la masse cumulée de carbone apportée par la fraction TPH* (C_{TPH*}) et la masse cumulée de cette même fraction, ce qui est en accord avec la composition élémentaire des composés transphiliques (Tableau 34).

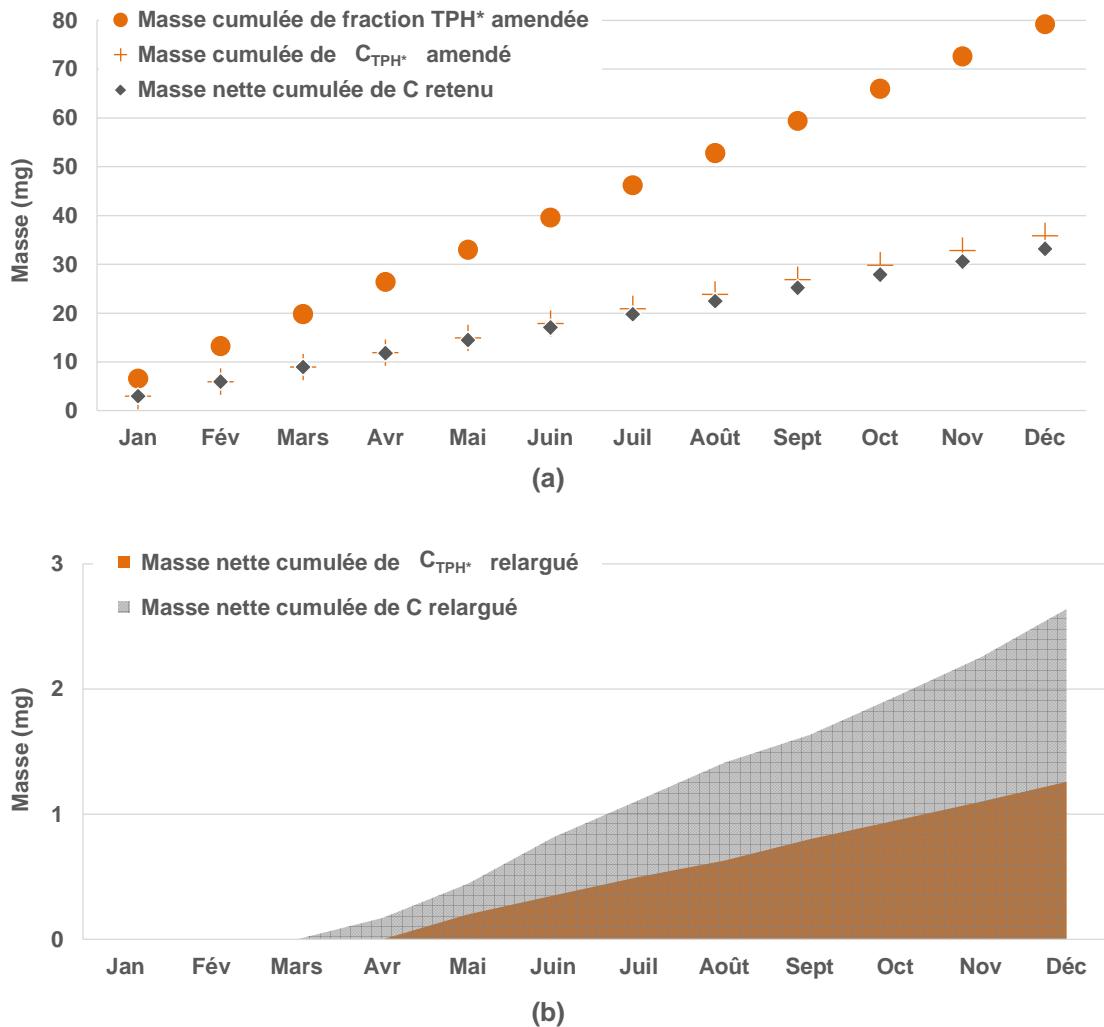


Figure 68 : Masse nette de C_{org} retenue par le $S_{réf}$ suite à l'apport organique (a) et C_{org} relargué par ce même sol (b) – Essai TPH*

En fin d'expérience une masse nette totale de 33,2 mg de C_{org} est retenue par le $S_{réf}$, et l'évolution de l'adsorption du carbone (provenant de la fraction TPH*) par ce sol est similaire à celle décrite précédemment pour l'Essai HPO* (Figure 65). En effet, le $S_{réf}$ est progressivement saturé par le carbone, et à la fin de l'année simulée, 7,4% du C_{TPH^*} amendé n'est pas retenu par le sol. De plus, le C_{org} qui est relargué n'est pas constitué à 100% de carbone issu de la fraction TPH*, laissant une fois de plus envisager des échanges entre la fraction transphilique amendée et le carbone organique du sol.

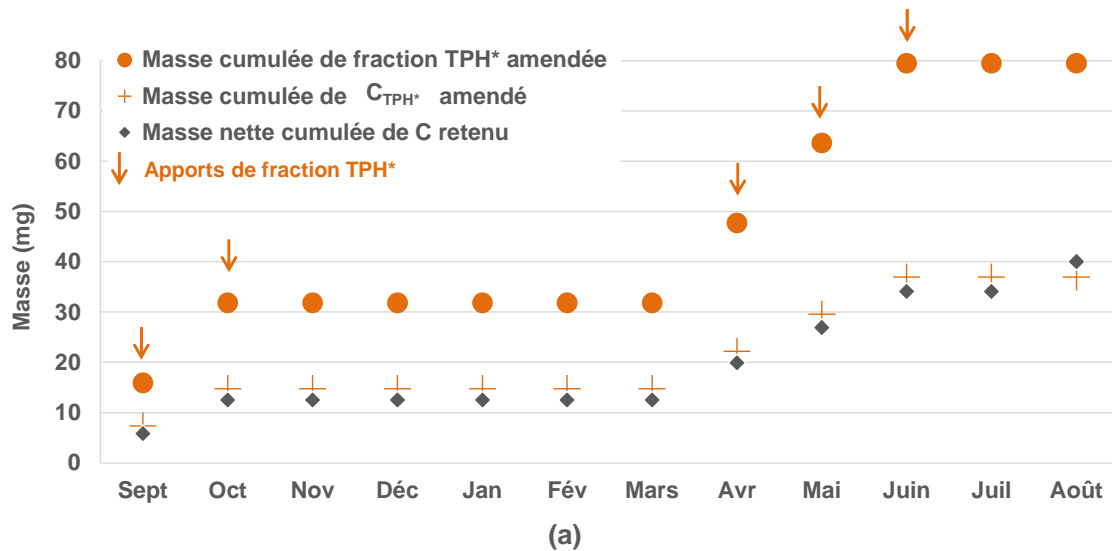


Figure 69 : Masse nette de C_{org} retenue par le S_{test} suite à l'apport organique – Essai TPH*

Tout comme pour l'Essai HPO* du S_{test}, à l'erreur globale de l'expérience près (erreurs sur les mesures, écart type entre les répliqués, etc.), le carbone ajouté à ce sol *via* la fraction TPH*, peut être considéré comme adsorbé à 100% avec une masse nette totale retenue de 40,1 mg de C_{org}, (Figure 69).

- **Caractère hydrophobe de la MOD**

Le fractionnement hydrophobe des percolats des colonnes Essai TPH* du S_{réf} et du S_{test} permet d'observer l'évolution du caractère hydrophobe de la MOD suite à l'apport de composés transphiliques (Figure 70).

Le fractionnement hydrophobe des percolats moyens du S_{test} et du S_{réf} suite à l'ajout de la fraction TPH* montre un comportement similaire à celui obtenu lors des Essais HPO*. La part des composés transphiliques est majoritaire (43,4% et 26,6% respectivement) et supérieure à celle mesurée dans les percolats des colonnes Témoins (+38,4% et +12,4% respectivement Figure 64). Ces répartitions sont fidèles à celles observées lors des tests en batch (Figure 57). L'apport de la fraction TPH* sur les 2 sols a donc généré un réarrangement significatif des molécules constitutives de la MOD.

De plus, le fractionnement hydrophobe des Percolats 1, 2 et 3 de la colonne du S_{réf} permet d'observer ce réarrangement des molécules organiques en fonction du temps : la fraction AH* diminue au profit de la fraction TPH*. Une tendance similaire aurait très probablement pu être observée au cours du temps dans les percolats du S_{test}.

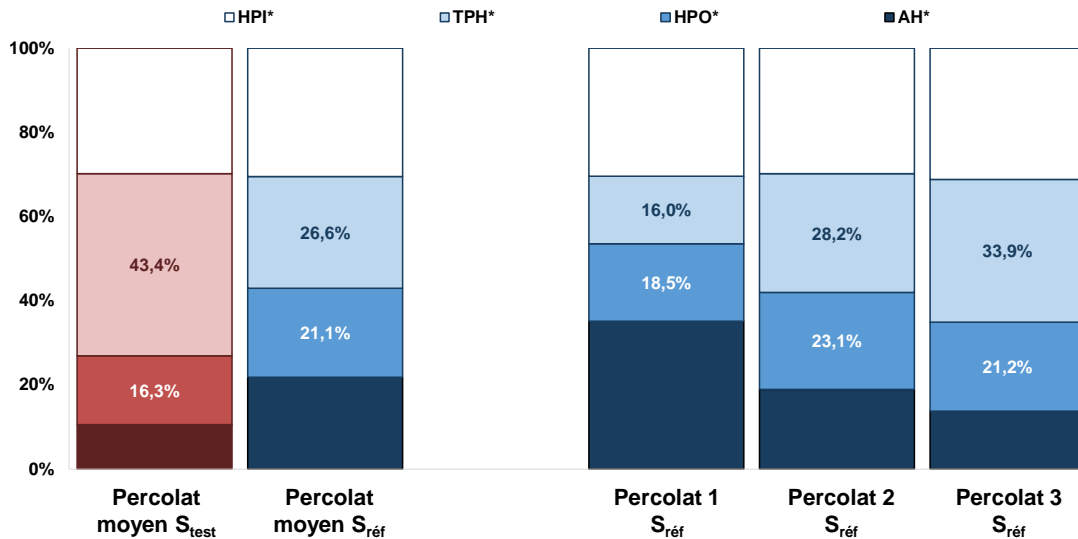


Figure 70 : Fractionnement selon le caractère hydrophobe des percolats moyens du S_{test} et du S_{ref} et des percolats 1, 2 et 3 du S_{ref} – Essais TPH*

3.3.4.4 Bilan du carbone organique dissous mobilisé

Suite aux tests en colonne, la capacité des fractions HPO* et TPH* extraites de L_{DMA} à enrichir le S_{ref} (riche en carbone) et le S_{test} (pauvre en carbone) peut être évaluée.

Le S_{ref} ne retient pas la totalité du C_{org} qui lui a été apporté via les fractions HPO* (Essai HPO*) ou TPH* (Essai TPH*) tandis que le S_{test} l'adsorbe en intégralité (Tableau 63). Le S_{test}, présentant initialement une faible teneur en carbone, semble alors plus apte à capter le C_{org} qui lui est apporté. De plus, la colonne du S_{test} de l'Essai HPO* retient plus de carbone que celle de l'Essai TPH*. Cette plus forte affinité pour les composés les plus hydrophobes avait déjà été mise en évidence par les tests en batch.

Tableau 63 : Masse nette cumulée de C_{org} retenu par les colonnes du S_{ref} et du S_{test}

	C _{org} adsorbé au cours de l'Essai HPO*		C _{org} adsorbé au cours de l'Essai TPH*	
	En mgC	En %	En mgC	En %
S_{ref}	30,5	85,2%	33,2	92,6%
S_{test}	47,9	100%	40,1	100%

Une comparaison des capacités d'adsorption du C_{org} évaluées au cours des tests en batch et obtenues avec les tests en colonne peut être faite. Pour cela, les masses de carbone retenues ont été rapportées à celles amenées par les horizons (tests en batch) ou les sols (tests en colonne, Tableau 60) (Tableau 64).

Un résultat très intéressant peut alors être mis en évidence : les capacités d'adsorption définies pour l'horizon de surface du $S_{réf}$ et du S_{test} (H_z_r 1 et H_z_t 1) sont très semblables à celles des sols reconstitués en colonne, que ce soit pour la fraction HPO* ou la fraction TPH*. Les tests en batch ont donc permis de simuler des phénomènes d'adsorption du carbone similaires à ceux mis en œuvre dans les colonnes. Toutefois, les capacités de rétention des horizons profonds (Tableau 58, Tableau 59) ne sont jamais atteintes. L'adsorption du C_{org} sur les colonnes de sol doit donc se faire en surface, ce qui semble logique par rapport à la répartition du carbone dans les sols généralement rencontrée (diminution avec la profondeur, Baize, 2000), et ce qui joue en faveur de l'augmentation du potentiel agronomique des sols.

Tableau 64 : Comparaison des capacités d'adsorption du C_{org} par le $S_{réf}$ et le S_{test} lors des tests de lixiviation en batchs et des tests de percolation en colonne

		Essai HPO* (mgC)	Essai TPH* (mgC)
$S_{réf}$	Tests en batch*	0,3%	0,2%
	Tests en colonne	0,3%	0,3%
S_{test}	Tests en batch*	3,1%	2,0%
	Tests en colonne	3,5%	2,9%

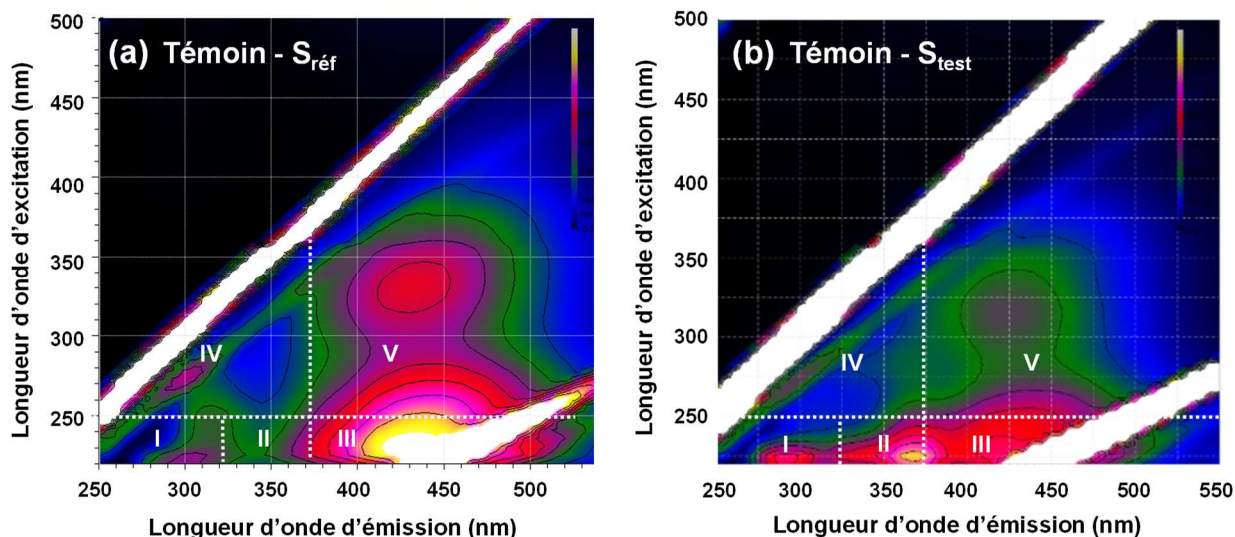
* Seule la capacité de l'horizon 1 est considérée pour cette comparaison avec les tests en colonne

3.3.5 Spectroscopie de fluorescence 3D

Des matrices d'excitation-émission de fluorescence sont réalisées tout au long des expériences à partir des percolats afin d'observer l'évolution qualitative de leur MOD.

3.3.5.1 Etat initial des Témoins

Les fluorophores au niveau des zones III et V attestent de la présence de fractions AH* et AF* (constituée par les fractions HPO* et TPH*) au sein des percolats (Figure 71). De plus, les fluorescences détectées au niveau des zones I et IV pour le $S_{réf}$ et au niveau des zones I, II et IV pour le S_{test} témoignent de l'installation d'une activité biologique au sein des colonnes suite à la phase de stabilisation. Ces 2 observations sont en accord avec les fractionnements selon le caractère hydrophobe effectués sur les différents horizons du $S_{réf}$ et du S_{test} lors des batchs Témoins qui ont mis en évidence la capacité des sols à relarguer de la MOD constituée des fractions AH*, HPO* et TPH* en quantités variables (Figure 57). D'autre part, la présence de la fraction HPI*, apparentée à des résidus bactériens, peut être observée au niveau de tous les fractionnements hydrophobes des percolats de colonne (Figure 64, Figure 67 et Figure 70).



I : Protéines aromatiques Type Tyrosine ; II : Protéines aromatiques Type Tryptophane ; III : Type AF ; IV : Type sous-produits microbiens ; V : Type AH

Figure 71 : MEEF des percolats Témoins à l'état initial du $S_{réf}$ (a) et du S_{test} (b)

Les colonnes de sol reconstitué contiennent initialement les mêmes familles d'éléments organiques, et la vie bactérienne qui s'y est développée participe très probablement aux échanges de MO mis en évidence précédemment.

3.3.5.2 Evolution de l'indice d'humification

Les matrices d'excitation-émission de fluorescence des percolats des tests en colonnes (Témoin et Essais HPO* et TPH* pour le S_{test} ; uniquement Essai TPH* pour le $S_{réf}$) (Annexe 4) sont exploitées afin de relier le degré d'humification observé à partir des MEEF au caractère aromatique des molécules organiques des percolats. L'évolution de l'indice SUVA en fonction de l'indice humique (HIX) de chaque percolat est ainsi tracé Figure 72. Il est observé que plus l'indice SUVA présente une valeur élevée et plus le HIX augmente. Ces 2 indices étant des marqueurs de l'état d'humification et d'aromaticité de la MO (Leenheer et Croué, 2003 ; Weishaar *et al.*, 2003 ; Zsolnay *et al.*, 1999), il est donc logique qu'ils évoluent de manière similaire.

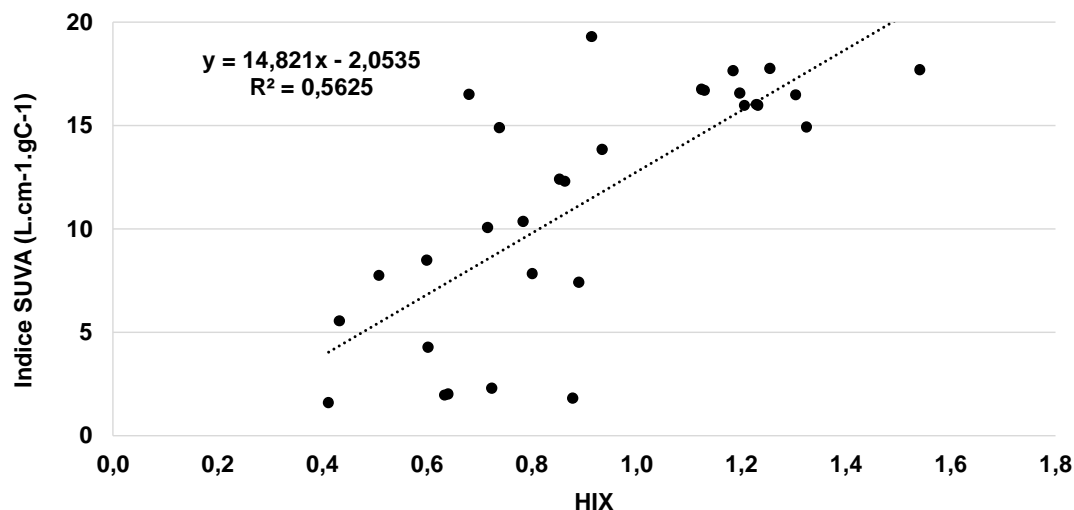


Figure 72 : Evolution de l'indice SUVA en fonction du HIX pour l'ensemble des percolats obtenus lors des tests de percolation en colonne

Au cours de l'Essai TPH*, le HIX et l'indice SUVA des différents percolats du $S_{réf}$ n'évoluent pas, bien que la proportion de la fraction TPH* augmente dans ces percolats au cours du temps (Figure 70) (Tableau 65). Ces résultats semblent signifier que malgré un réarrangement du caractère hydrophobe, aucune évolution significative de l'état d'humification des percolats du $S_{réf}$ n'est constatée suite à l'ajout de la fraction de type transphilique. Ainsi, l'apport de cette fraction, dont le SUVA est de 18 ± 1 L.cm⁻¹.gC⁻¹ (Tableau 48), à un sol dont le percolat initial présente un SUVA de 17 L.cm⁻¹.gC⁻¹ (Tableau 65) permet de maintenir une valeur d'indice SUVA constante dans le temps.

Au contraire, la MO du S_{test} présente à la fois une augmentation de son HIX et de son indice SUVA entre l'état initial et l'état final (Tableau 65), elle subit donc une évolution de son état d'humification. Initialement le SUVA du percolat du S_{test} est de $8,5$ L.cm⁻¹.gC⁻¹ et lors de l'ajout de la solution de TPH* (dont le SUVA est de 18 ± 1 L.cm⁻¹.gC⁻¹), le SUVA du percolat évolue vers une valeur d'environ 14 L.cm⁻¹.gC⁻¹. Il y a réarrangement à la fois des caractères hydrophobe et aromatique et du degré d'humification des molécules.

Tableau 65 : Evolution du HIX et de l'indice SUVA du $S_{réf}$ et du S_{test} au cours de l'Essai TPH*

	$S_{réf}$		S_{test}	
	Etat initial	Etat final	Etat initial	Etat final
HIX	$1,2 \pm 0,1$		$0,60 \pm 0,07$	$0,78 \pm 0,02$
SUVA (L.cm⁻¹.gC⁻¹)	17 ± 1		$8,5 \pm 0,5$	$13,8 \pm 0,8$

Les indices HIX des Essais HPO* ne sont pas présentés car les mesures de spectroscopie de fluorescence 3D n'ont pas pu être réalisées sur les percolats correspondants.

3.3.5.3 Evolution de l'indice de fluorescence

Comme les percolats du S_{test} présentent des évolutions à la fois de l'indice d'humification HIX et de l'indice SUVA, et afin de mieux cerner les différences entre le Témoin et les Essais HPO* et TPH* sur ce sol, les indices de fluorescence FI de ces percolats sont calculés.

Les indices FI du S_{test} restent constants au cours des tests Témoin et Essai HPO* ($1,69 \pm 0,02$ et $1,70 \pm 0,04$, respectivement ; Tableau 66). Leurs valeurs, comprises entre 1,6 et 1,9, témoignent d'une MO principalement d'origine bactérienne, ce qui confirme la mise en évidence des fluorophores des zones I, II et IV et la présence permanente d'une fraction HPI* dans les percolats.

Au contraire, une augmentation à la hausse (+20%) est constatée pour les FI de l'Essai TPH* entre l'état initial et l'état final, passant ainsi de $1,79 \pm 0,04$ à $2,24 \pm 0,05$. Avec une valeur finale supérieure à 1,9, la MO relarguée par le S_{test} suite à l'apport de la fraction TPH* semble donc exclusivement d'origine bactérienne. La fraction TPH* paraît ainsi favoriser davantage l'activité bactérienne du S_{test} par rapport à la fraction HPO*.

Tableau 66 : Evolution du FI du S_{test} au cours des différents tests de percolation

	S_{test}	
	Etat initial	Etat final
Témoin	$1,69 \pm 0,02$	
Essai HPO*	$1,70 \pm 0,04$	
Essai TPH*	$1,79 \pm 0,04$	$2,24 \pm 0,05$

Inversement, l'Essai TPH* mené sur le $S_{\text{réf}}$ présente un FI stable tout au long de l'expérience et très proche de 1,9. L'activité biologique de ce sol semble donc constante avec ou sans ajout de la fraction TPH*. Ceci peut certainement être expliqué par la richesse initiale en MO biodisponible du $S_{\text{réf}}$ qui permet de maintenir une activité biologique qui n'est pas influencée par l'apport des composés transphiliques. Il semblerait donc que l'ajout de la fraction TPH* soit à l'origine d'une reprise d'activité biologique uniquement sur le S_{test} , certainement parce que la MO apportée est facilement biodégradable par les bactéries et parce qu'elles n'avaient pas initialement à disposition dans le S_{test} une MO accessible.

Enfin, comme aucune évolution de FI n'est observée avec l'Essai HPO* du S_{test} (Tableau 66), il peut être envisagé que la fraction HPO* soit faiblement biodégradable et que même si elle

favorise l'humification du sol, elle ne favorise pas une activité biologique de transformation de la MOD.

3.3.6 Conclusion sur les tests de percolation en colonne

La mise en place de colonnes de sol reconstitué stables et sans passage préférentiel, a tout d'abord permis d'estimer une capacité de mobilisation du C_{org} par le $S_{réf}$ et le S_{test} inférieure à celle mesurée lors des tests en batch et qui reste très faible au regard de la quantité de carbone apportée par ces 2 sols. Le sol pris dans sa globalité permet donc un relargage minimum de son C_{org} .

Avec une rétention de 100% du C_{org} amené par l'amendement, le S_{test} présente une capacité d'adsorption supérieure à celle du $S_{réf}$. En effet, l'atteinte de la capacité maximale d'adsorption du C_{org} du $S_{réf}$ apparaît rapidement après le début de l'expérience. La très faible teneur initiale en carbone du S_{test} semble le rendre plus apte à capter les molécules organiques qui lui sont apportées sous forme de fraction HPO* ou TPH*. De plus, les similitudes entre les capacités d'adsorption évaluées pour l'horizon 1 (tests en batch) et pour le sol reconstitué (tests en colonne) du $S_{réf}$ et du S_{test} semble attester d'un stockage du C_{org} dans la couche superficielle des 2 sols.

Enfin, la spectroscopie de fluorescence 3D a permis de mettre en évidence l'activité bactérienne des colonnes, élément fondamental pour la vie d'un sol. Cette technique a également permis de mettre en valeur que sur un sol initialement pauvre en MO, l'apport de fractions organiques transphiliques favorise à la fois l'enrichissement en composés organiques et la reprise d'une activité bactérienne. L'indice HIX augmente parallèlement à l'indice SUVA signe que l'apport de cette matière organique favorise le stockage de molécules de plus en plus humifiées, hydrophobes et aromatiques. L'amendement des sols pauvres en C_{org} , tels que les sols togolais, avec des fractions de MOD extraites de L_{DMA} paraît ainsi intéressant et en faveur de la mise en culture de ces sols.

3.4 Tests de phytotoxicité

3.4.1 Rappel des conditions expérimentales et validation des tests de phytotoxicité

L'utilisation des fractions HPO* et TPH* en tant qu'amendement organique de sols nécessite de valider leur caractère non toxique.

L'adsorption par les espèces végétales des fractions HPO* et TPH* amendées ainsi que le contrôle de leur caractère non toxique sont évalués *via* des tests de phytotoxicité. Ils sont menés

sur le $S_{réf}$ et le S_{test} reconstitués avec leurs 2 horizons de surface, et des semences de maïs et de tomate sont utilisées. Une dose unique de fraction organique est administrée selon la gamme de concentration suivante : 0, 2, 10, 50 et 250 kg.ha⁻¹.

Les taux de germination observés pour les témoins sont supérieurs ou égaux à la faculté de germination du maïs (90 ± 5%) et de la tomate (75 ± 7%) (Tableau 67). De plus, aucune manifestation apparente de maladie ou parasite n'a été constaté sur les témoins ainsi que sur l'ensemble des végétaux. Les tests de phytotoxicité sont donc considérés comme valables.

Tableau 67 : Taux de germination du maïs et de la tomate pour des apports croissants de fraction HPO* ou TPH* sur le $S_{réf}$ et le S_{test}

Fraction et dose testées (kg.ha ⁻¹)		$S_{réf}$		S_{test}	
		Maïs	Tomate	Maïs	Tomate
HPO*	0	90%	93%	90%	86%
	2	100%	86%	100%	100%
	10	80%	86%	100%	93%
	50	100%	100%	100%	93%
	250	100%	100%	100%	80%
TPH*	0	90%	93%	90%	-*
	2	70%	86%	100%	
	10	90%	71%	100%	
	50	70%	79%	100%	
	250	90%	79%	100%	

* Test de phytotoxicité non effectué par manque de sol

La mesure du pH_{KCl} du sol en fin de test, permet d'estimer son évolution suite à l'apport de la fraction de MO. Il s'avère qu'en moyenne, le pH du $S_{réf}$ diminue de 0,04 unité pH tandis que celui du S_{test} chute globalement de 0,5 unité pH. L'acidité des fractions HPO* et TPH* n'a donc pas un fort impact sur le pH des 2 sols, en accord avec ce qui a été observé au cours des tests en batchs (Figure 56) et en colonnes (Figure 63).

3.4.2 Effet des fractions HPO* et TPH* sur la germination de semences

Les taux de germination obtenus pour le maïs et la tomate cultivés sur le $S_{réf}$ et le S_{test} avec des apports croissants de fraction HPO* ou TPH* sont présentés Tableau 67.

Quels que soient le sol considéré et la concentration en fraction HPO* testée, l'amendement des composés de type hydrophobe ne semble inhiber ni la germination du maïs ni celle de la tomate

(taux de germination compris entre 80 et 100% ; Tableau 67). Le maïs et la tomate cultivés sur le $S_{\text{réf}}$ avec un apport de fraction TPH* présentent des taux de germination légèrement inférieurs et compris entre 70 et 90%. Cette fraction de type transphilique semble alors avoir un impact sur ce sol sans qu'il n'y ait de relation évidente avec la concentration. Au contraire, la fraction TPH* apportée sur le S_{test} ne paraît avoir aucune conséquence sur la germination du maïs.

Les fractions organiques extraites du L_{DMA} de Noth ne montrent donc pas de signe évident d'inhibition de la germination du maïs et de la tomate.

3.4.3 Effet des fractions HPO* et TPH* sur la croissance de végétaux

L'impact des fractions HPO* et TPH* sur la croissance de plants de tomates et de maïs est évalué à travers les mesures de la longueur des parties aériennes, de la masse sèche et de la teneur en MO de chaque plant récolté en fin d'expérience. Les plants de tomate sont récoltés 30 jours après le semis tandis que les plants de maïs le sont après seulement 14 jours. Un test d'analyse de la variance (ANOVA⁴⁰) permet de traiter les données et de séparer les moyennes significativement différentes au seuil de probabilité de 5%.

Pour chacun des essais menés, il y a systématiquement au moins 1 concentration de fraction organique parmi les 4 testées (2, 10, 50 et 250 $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$) qui permet d'obtenir une croissance supérieure ou égale à celle du témoin en termes de longueur des parties aériennes et de masse fraîche des plants récoltés (Tableau 68 et Tableau 69). De plus, la différence de longueur ou de masse entre les témoins et les plants plus petits ou plus légers reste faible et dans la gamme d'incertitude.

D'autre part, l'analyse de la variance a permis de déterminer que la concentration en fraction HPO* intervient de manière positive sur la croissance (au risque de 11,9%) et sur la masse fraîche (au risque de 4,8%) du maïs dans le cas du $S_{\text{réf}}$. Cette fraction de type hydrophobe présente aussi un effet positif pour la culture de la tomate sur le S_{test} au risque de 0,3%. Cette stimulation de la croissance et du développement des végétaux par des SH* extraites de L_{DMA} a également été mise en évidence par Tahiri *et al.* (2014 et 2015) sur le bouleau et l'aulne.

⁴⁰ La mise en œuvre du test ANOVA est développée Tableau 31 : Mise en œuvre du test ANOVA du paragraphe 4.3.3 de la Partie Matériel et méthodes.

Tableau 68 : Longueur des parties aériennes du maïs et de la tomate pour des apports croissants de fractions HPO* ou TPH* sur le S_{réf} et le S_{test}

Fraction et dose testées (kg.ha ⁻¹)		S _{réf}		S _{test}	
		Maïs (cm)	Tomate (cm)	Maïs (cm)	Tomate (cm)
HPO*	0	11 ± 2	6 ± 1	14 ± 4	4,4 ± 0,5
	2	10 ± 1	6 ± 1	11 ± 3	4,8 ± 0,7
	10	12 ± 2	6 ± 1	14 ± 3	4,6 ± 0,5
	50	13 ± 3	6 ± 1	13 ± 2	4,1 ± 0,9
	250	13 ± 2	6 ± 1	11 ± 1	3,9 ± 0,5
TPH*	0	11 ± 1	7 ± 1	18 ± 2	-*
	2	12 ± 3	7 ± 1	19 ± 2	
	10	10 ± 3	6 ± 2	19 ± 3	
	50	10 ± 1	7 ± 1	17 ± 2	
	250	12 ± 2	6 ± 1	17 ± 2	

* Test de phytotoxicité non effectué par manque de sol

Tableau 69 : Masse fraîche du maïs et de la tomate pour des apports croissants de fractions HPO* ou TPH* sur le S_{réf} et le S_{test}

Fraction et dose testées (kg.ha ⁻¹)		S _{réf}		S _{test}	
		Maïs (mg)	Tomate (mg)	Maïs (mg)	Tomate (mg)
HPO*	0	364 ± 86	100 ± 32	494 ± 240	36 ± 11
	2	307 ± 60	110 ± 40	432 ± 189	42 ± 8
	10	434 ± 62	100 ± 26	535 ± 74	38 ± 7
	50	478 ± 157	100 ± 26	498 ± 142	31 ± 7
	250	419 ± 181	103 ± 41	480 ± 111	26 ± 8
TPH*	0	361 ± 69	90 ± 37	636 ± 142	-*
	2	389 ± 153	107 ± 35	674 ± 100	
	10	342 ± 115	73 ± 31	627 ± 150	
	50	381 ± 51	96 ± 39	575 ± 86	
	250	530 ± 198	122 ± 127	603 ± 108	

* Test de phytotoxicité non effectué par manque de sol

Enfin, les taux de MO des plants de maïs et de tomate varient indépendamment de la concentration en fraction HPO* ou TPH* entre 80 et 98% avec une valeur moyenne de 87 ± 5%. Les fractions HPO* et TPH* n'améliorent donc pas significativement la production de biomasse végétale.

3.4.4 Conclusion sur les tests de phytotoxicité

Les fractions HPO* et TPH* extraites du L_{DMA} ne présentent pas de caractère phytotoxique pour les espèces de maïs et de tomates testées, et les composés de type hydrophobe ont même un effet positif sur la croissance du maïs cultivé sur le S_{réf} et sur la croissance de la tomate cultivée sur le S_{test}.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La gestion des lixiviats de déchets ménagers et assimilés (L_{DMA}), sous-produit de l'enfouissement, constitue une contrainte technique et économique majeure pour les exploitants de par la diversité de leur composition et leur évolution au cours de la dégradation des déchets. Cependant, ils présentent une forte charge en composés organiques dont les processus de transformations s'apparentent aux processus de transformations de la matière organique naturelle. Ainsi, aujourd'hui, dans une dynamique de développement durable, 2 voies de valorisation de la matière organique dissoute (MOD) des L_{DMA} et plus particulièrement des fractions de MOD extraites selon leur caractère hydrophobe ont été envisagées. Les fractions de type hydrophobe (HPO*) et transphilique (TPH*), jugées les plus intéressantes en terme de caractéristiques et de réactivité, ont donc fait l'objet d'une valorisation énergétique et d'une valorisation par amendement sur un sol en déficit de carbone.

Afin d'évaluer le potentiel de substitution des fractions anthropiques aux fractions de matière organique naturelle (MON) et de confirmer l'intérêt d'une valorisation, les fractions HPO* et TPH* extraites de L_{DMA} ont, dans un premier temps, été caractérisées et comparées à des fractions de MON. La caractérisation a combiné des analyses quantitatives (notamment par détermination de la part des principaux atomes constitutifs de la MOD), qualitatives (évaluation de l'aromaticité des molécules organiques, de leur émission de fluorescence 3D, et de la répartition de leurs poids moléculaires apparents), ainsi que des essais de phytotoxicité. Ces analyses spécifiques de la MOD ont révélé des caractéristiques physiques et chimiques similaires pour les fractions naturelles et anthropiques et aucun caractère toxique des fractions anthropiques vis-à-vis de la tomate et du maïs n'a été mis en évidence ; les fractions HPO* favorisant même la croissance végétale. Toutefois, les calculs de rapports C/N et d'indice d'humification mettent en évidence un état d'humification moins avancé des fractions anthropiques, et plus particulièrement des fractions d'hydrophobicité intermédiaire TPH*. Cet état d'humification moins avancé leur confère une bioréactivité plus importante par rapport à la MON.

Les fractions anthropiques présentent donc le triple intérêt d'être (i) comparables physiquement et chimiquement à la MON, (ii) quantifiables à des concentrations jusqu'à plus de 1000 fois supérieures à la MON et donc d'assurer un potentiel d'extraction conséquent en comparaison aux matrices environnementales telles que les eaux de surface, et (iii) plus facilement biodégradables que la MON.

Deux voies de valorisation ont donc été envisagées dans ce travail afin de profiter non seulement du potentiel bioréactif de ces fractions, mais aussi de leurs caractéristiques intrinsèques : la valorisation énergétique par digestion anaérobie et la valorisation matière par amendement organique.

Une évaluation plus précise du caractère biodégradable des fractions HPO* et TPH*, une quantification des nutriments disponibles et une identification plus poussée des différentes fonctions organiques pourraient venir compléter les résultats de la caractérisation. La mesure du carbone organique dissous biodégradable, permettant de définir la part du COD utilisée par les microorganismes, pourrait, par exemple, représenter un outil pertinent d'évaluation de leur biodégradabilité. De plus, les essais préliminaires de phytotoxicité des fractions HPO* et TPH* pourraient être approfondis avec des tests de toxicité aiguë (essai de mobilité de Daphnie, test Microtox, etc.) et chronique (essai de reproduction de Daphnie, test algues, etc.). Enfin, l'utilisation de techniques spécifiques telles que le MALDI-TOFF, permettrait de mieux comprendre et interpréter leur réactivité.

Dans un deuxième temps, l'intérêt d'une valorisation énergétique de la matière organique des L_{DMA} a été évalué par la mise en place de tests du potentiel bio-méthanogène (BMP). Les conditions expérimentales des tests ont été choisies afin d'identifier l'impact du caractère hydrophobe de la MOD sur le potentiel de production de méthane.

Toutefois, aucun test normé n'étant disponible dans la littérature quel que soit le substrat considéré, un plan d'expériences utilisant la méthode de Taguchi a été mis en place afin d'identifier les conditions optimales d'un test BMP adapté aux L_{DMA}. 5 facteurs ayant un impact significatif sur la production de méthane (origine des boues servant d'inoculum, origine du lixiviat, âge du lixiviat, proportion de lixiviat dans le digestat et ratio Inoculum/Substrat) ont été modulés selon 2 ou 4 niveaux au cours de 8 expériences. La production maximale de méthane est obtenue pour un inoculum provenant du digesteur anaérobie de STEP mélangé à un L_{DMA} intermédiaire, représentant 25% du volume total du digestat, selon un ratio I/S de 4 gMV_{boues}.gDCO_{lixiviat}⁻¹.

L'impact des caractéristiques de la MOD sur la production de méthane a ensuite été évalué *via* 4 types de tests BMP :

- 1 test avec le L_{DMA} seul permettant d'évaluer son potentiel bio-méthanogène ;
- 2 tests avec le L_{DMA} dopé avec, respectivement, ses fractions HPO* et TPH* selon un ratio d'enrichissement de 0,5 gCOD_{fraction organique}.gCOD_{lixiviat}⁻¹ ;
- 4 tests avec chacune des fractions HPO* et TPH* extraites de ce L_{DMA}, selon des ratios d'enrichissement de 0,5 et 1 gCOD_{fraction organique}.gCOD_{lixiviat}⁻¹ ;
- 1 test avec un mélange des fractions TPH* et HPO* (3/1) selon un ratio d'enrichissement de 1 gCOD_{fraction organique}.gCOD_{lixiviat}⁻¹.

Ces tests BMP réalisés dans des conditions expérimentales comparables ont permis de dresser les conclusions suivantes : (i) les molécules organiques de type transphiliques favorisent la production de biogaz, (ii) une forte proportion en fraction hydrophile, faiblement aromatique,

diminue la teneur en méthane du biogaz, et (iii) plus la proportion de la fraction hydrophobe augmente, plus la proportion de méthane dans le biogaz est intéressante malgré une absence de corrélation dans les conditions de ce travail. La modification du ratio d'enrichissement permet de préciser le rôle joué par chacune des fractions anthropiques dans la digestion anaérobie : la fraction hydrophobe semble limiter la production de méthane au-delà d'une certaine teneur tandis que la fraction transphilique semble la maximiser.

Les L_{DMA} présentant de fortes teneurs en molécules de type transphilique paraissent donc les plus adaptés à une digestion anaérobie. Cependant, les L_{DMA} sont systématiquement constitués de molécules de type hydrophile ayant une influence négative sur la production de méthane, et de composés hydrophobes présentant une bioréactivité limitée. Il semble donc intéressant de définir une gamme de ratios $HPO^*/TPH^*/HPI^*$ pour laquelle la valorisation par voie énergétique serait la plus intéressante.

Il est aujourd'hui connu et démontré que les composés organiques aromatiques et hydrophobes correspondent principalement aux molécules de hauts poids moléculaires apparents (PMA) contrairement aux molécules hydrophiles. Afin de limiter la présence de ces fractions lors de la digestion anaérobie ou de les extraire pour évaluer plus précisément leur réactivité, un autre mode d'extraction des fractions de MOD pourrait être envisagé. Ce mode d'extraction pourrait également permettre de s'affranchir de l'utilisation de réactifs chimiques industriellement contraignants, tels que l'acétonitrile et l'acide formique. Cette voie d'extraction utilise l'ultrafiltration pour séparer les molécules organiques selon leur PMA. Dans ces conditions d'extraction, la fraction TPH^* se trouve majoritairement dans des seuils de coupure compris entre 0,5 et 3 kDa, mais la présence simultanée de fractions HPO^* et HPI^* nécessitera un choix judicieux du seuil de coupure. Des études menées par Xu *et al.* (2006) et Yue *et al.* (2011) définissent une extraction de la MOD des L_{DMA} par ultrafiltration en sélectionnant des seuils de coupure inférieurs à 3,5 kDa, ces PMA permettant notamment l'élimination d'une grande part des composés inorganiques inhibiteurs de la digestion anaérobie tels que les EMs et les sels.

Le deuxième axe de valorisation de la MOD de L_{DMA} par amendement organique a été simulé *via* l'apport de fractions HPO^* et TPH^* extraites du L_{DMA} sur un sol originaire du Togo pauvre en carbone (S_{test}) afin d'évaluer leur potentiel agronomique. Un sol riche en C_{org} et originaire de France a été pris en référence ($S_{réf}$).

Deux types de tests ont été menés : des tests de lixiviation en batch et des tests de percolation en colonne, afin (i) d'estimer la part de composés organiques mobilisables et adsorbables par chacun des horizons du $S_{réf}$ et S_{test} , et (ii) de simuler un amendement organique à l'échelle du profil du sol pour évaluer les effets sur la globalité du système.

Les solutions d'amendement de fractions HPO* et TPH* extraites de L_{DMA} n'ont ni impacté de manière significative les caractéristiques globales des sols, que ce soit en batch ou en colonne, ni inhibé l'activité bactérienne. Au contraire, la fraction TPH* amendé sur le sol S_{test} a même favorisé l'activité bactérienne. Quelles que soient les conditions expérimentales des tests, les deux sols ont adsorbé, tout ou majorité, des composés hydrophobes et transphiliques qui leur ont été apporté *via* l'amendement. Toutefois, la fraction HPO* a permis un apport de C_{org} plus important que la fraction TPH*, expliqué par sa teneur initiale en carbone supérieure. De plus, compte tenu de la faible teneur initiale en C_{org} du S_{test}, sa capacité d'adsorption est supérieure à celle du S_{réf} : sa faible teneur initiale en carbone semble alors le rendre plus apte à capter le C_{org} qui lui est apporté. Les tests en batch ont permis d'identifier un stockage maximal du C_{org} au niveau de l'Hz_t 3 du S_{test}. Cependant, la reconstitution en colonne de conditions plus représentatives des transferts *in situ* a montré que les composés organiques sont majoritairement retenus par les horizons de surface des 2 sols, ce qui est en accord avec les processus à l'échelle du sol et joue en faveur de l'augmentation de leur potentiel agronomique. L'amendement de fractions organiques extraites de L_{DMA} présente alors un réel intérêt dans le cas du S_{test} initialement pauvre en C_{org}. La fraction HPO* permet un apport de C_{org} plus important comparé à la fraction TPH*, et donc une adsorption supérieure, tandis que les composés transphiliques favorisent l'activité biologique du sol. Une utilisation conjointe de ces 2 fractions extraites de L_{DMA} en tant qu'amendement semble donc pertinente pour améliorer le stock de C_{org} des sols et maintenir leur activité biologique.

Plusieurs perspectives peuvent être envisagées pour permettre d'évaluer plus précisément la réactivité à l'échelle du sol reconstitué et définir les conditions optimales d'un amendement organique sur un sol initialement pauvre en carbone.

Tout d'abord, l'adsorption totale du C_{org} apporté par les fractions organiques constatée pour le S_{test} laisse supposer une capacité maximale d'adsorption non atteinte au cours des tests menés. Il pourrait alors être intéressant de (i) évaluer sa capacité maximale d'adsorption en réalisant, par exemple, des cinétiques et isothermes d'adsorption en batch, et (ii) évaluer l'impact d'un amendement organique répondant à cette capacité maximale en colonne.

Il pourrait également être intéressant d'identifier et évaluer les phénomènes de rétention et de relargage au niveau de chaque horizon dans des conditions de percolation. Les tests batchs permettent en effet seulement d'obtenir un potentiel de lixiviation à l'état d'équilibre, et l'effet d'un horizon peut être masqué par un autre au cours des tests sur colonne de sol reconstitué.

Enfin, la réalisation de tests similaires de lixiviation en batch et en colonne avec une substance de référence (type fraction AF extraite de la Suwannee River fournie par l'IHSS) pourrait permettre de comparer la réactivité des fractions naturelles et anthropiques, et de valider le potentiel de substitution des fractions anthropiques.

Ce travail de thèse a ainsi mis en évidence l'intérêt que peuvent présenter les fractions hydrophobe et transphiliques de la MOD de L_{DMA} dans les procédés de valorisation énergétique et agronomique.

Afin de pouvoir considérer dans le futur le L_{DMA} , non plus comme un déchet techniquement et économiquement contraignant à gérer, mais comme un « co-produit » partiellement valorisable, il serait pertinent de mener une étude de faisabilité à l'échelle industrielle des axes de valorisation développés dans ce travail

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

- Abbas A.A., Jingsong G., Ping L.Z., Ya P.Y., Al-Rekabi W.S. (2009). Review on Landfill Leachate Treatments. *Am. J. Appl. Sci.* 6 (4), 672-684.
- Abbt-Braun G., Lankes U., Frimmel F.H. (2004). Structural characterization of aquatic humic substances - The need for a multiple method approach. *Aquat. Sci.* 66, 151-170.
- Adani F., Calcaterra E., Malagutti L. (2001). Preparation of a test for estimating biogas production from pretreated urban waste. In: *Proceedings Sardinia, 8th International Waste Management and Landfill Symposium, Cagliari, Italy, vol I*, 571-577.
- ADEME (2010). *Composition des ordures ménagères et assimilées en France - Résultats de la campagne nationale de caractérisation 2007*. ADEME Editions, Paris.
- ADEME (2011). *Qualité agronomique et sanitaire des digestats*. RITTMO Agroenvironnement, ADEME Editions, Paris.
- ADEME (2012). *Les installations de traitement des ordures ménagères en France - Données 2012*. ADEME Editions, Paris.
- ADEME (2013). *La collecte des déchets par le service public en France - Données 2013*. ADEME Editions, Paris.
- ADEME (2015). *Chiffres-clés déchets Edition 2015*. ADEME Editions, Paris.
- Adjoussi P. (2000). *Changement climatique global : Evaluation de l'évolution des paramètres climatiques au Togo*. Mémoire de Maîtrise, Université de Lomé.
- Aguilar F.J., Gonzalez P., Revilla J., de Leon J.J., Porcel O. (1997). Agricultural use of municipal solid waste on tree and bush crops. *J. Agric. Eng. Res.* 67, 73-79.
- Aguilar-Juarez O. (2000). *Analyse et modélisation des réactions biologiques aérobies au cours de la phase d'exploitations d'un casier d'un centre d'enfouissement technique*. Thèse de doctorat, INSA de Toulouse, 233 p.
- Aiken G.R., Mcknight D.M., Thorn K.A., Thurman E.M. (1992). Isolation of hydrophilic organic acids from water using non-ionic macroporous resins. *Org. Geochem.* 18, 567-573.
- Aiken G.R., Leenheer J. (1993). Isolation and chemical characterization of dissolved and colloidal organic matter. *Chem. Ecol.* 8, 135-151.
- Aiken G.R., Hsu-kim H., Ryan J.N. (2011). Influence of dissolved organic matter on the environmental fate of metals, nanoparticles, and colloids. *Environ. Sci. Technol.* 45 (8), 3196-3201.
- Akkanen J., Penttinen S., Haitzer M., Kukkonen J.V.K. (2001). Bioavailability of atrazine, pyrene and benzo[a]pyrene in European river waters. *Chemosphere* 45, 453-462.
- Alaribe F.O., Agamuthu P. (2010). Nutrient value of landfill leachate on the growth of brassica rapa L. *Malaysian J. Sci.* 29 (2), 119-128.

- Alaribe F.O., Agamuthu P. (2016). Fertigation of Brassica rapa L. using treated landfill leachate as a nutrient recycling option. *S. Afr. J. Sci.* 112 (3/4), 8 p.
- Alexis J., Alexis P. (1999) Pratique industrielle des plans d'expériences – La qualité à moindre coût : l'approche Taguchi. AFNOR.
- Almendros G., Dorado J., González-Vila F., Blanco M., Lankes U. (2000). ^{13}C NMR assessment of decomposition patterns during composting of forest and shrub biomass. *Soil Biol. Biochem.* 32, 793-804.
- Amaral M.C.S., Ferreira C.F.A., Lange L.C., De Aquino S.F. (2007). Evaluate of the anaerobic biodegradability of landfill leachate. *Eng. Sanit. Ambient.* 13, 38-45.
- Angelidaki I. (2002). Anaerobic biodegradability of macropollutants. In: Ligthart J., Nieman H. Eds. Workshop on Harmonisation of anaerobic biodegradation, Activity and inhibition assays, Institute for environment and sustainability, Italy, 16 p.
- Angelidaki I., Sanders W. (2004). Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Environ. Sci. Bio/Technol.* 3, 117-129.
- Angelidaki I., Alves M., Bolzonella D., Borzacconi L., Campos J.L., Guwy A.J., Kalyuzhnyi S., Jenicek P., Van Lier J.B. (2009). Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water Sci. Technol.* 59 (5), 927-934.
- Arnaud T., Gricourt O. (2015). Traitement et valorisation du biogaz issu d'un réacteur anaérobie. In : Moletta R. La méthanisation, 3^{ème} édition. Tech & Doc, Lavoisier, Paris, 445-482.
- Artiola-Fortuny J., Fuller W.H. (1982). Humic substances in landfill leachates: I. Humic acid extraction and identification. *J. Environ. Qual.* 11 (4), 663-669.
- ASTM E 2170-01: Standard test method for determining anaerobic biodegradation potential of organic chemicals under methanogenic conditions. 2008.
- Aulin C., Bozkurt S., Moreno L., Neretnieks I. (1997). The influence of humic substances on the long term mobility of toxic metals. In: In Proceedings Sardinia, 6th International Waste Management and Landfill Symposium, Cagliari, Italy.
- Aziz N.M., Schroeder P.R., Myers T.E. (1994). Predictive hydrologic model for contaminant leaching and liner effectiveness at dredged material confined disposal facilities. Proceedings of the 2nd International Conference on Dredging and Dredged Material Placement, Lake Buena Vista, Florida, USA, 13-16 November 1994.

B

- Badis A., Ferradji F.Z., Boucherit A., Fodil D., Boutoumi H. (2009). Characterization and biodegradation of soil humic acids and preliminary identification of decolorizing actinomycetes at Mitidja plain soils (Algeria). *Afr. J. Microbiol. Res.* 3 (13), 997-1007.

- Bailey J.E., Ollis D.F. (1986). Biochemical engineering fundamentals. Chemical Engineering Series, McGraw-Hill, 2nd edition.
- Baize D. (2000). Guide des analyses en pédologie, 2^{ème} édition. Ed. INRA, 257 p.
- Baize D., Girard M.C. (2009). Référentiel pédologique 2008. Edition Quae, 405 p.
- Baize D., Jabiol B. (2011). Guide pour la description des sols. Edition Quae, 429 p.
- Baldock J., Skjemstad J. (2000). Role of the soil matrix and minerals in protecting natural organic materials against biological attack. *Org. Geochem.* 31 (7-8), 697-710.
- Baldock J., Masiello C., Gélinas Y., Hedges J.I. (2004). Cycling and composition of organic matter in terrestrial and marine ecosystems. *Mar. Chem.* 92 (1-4), 39-64.
- Barker H.A. (1943). Studies on the methane fermentation. VI. The influence of carbon dioxide concentration on the rate of carbon dioxide reduction by molecular hydrogen. *Proc. N.A.S.* 29 (6), 184-190.
- Barlaz M.A., Ham R.K., Schaefer D.M. (1990). Methane production from Municipal Refuse: A review of enhancement Techniques and Microbial Dynamics.
- Barlaz M.A., Ham R.K., Schaefer D.M. (1992). Microbial, chemical and methane production characteristics of anaerobically decomposed refuse with and without leachate recycling. *Waste Manage. Res.* 10 (3), 257-267.
- Barlaz M.A. (1996). Microbiology of solid waste landfills. Chap 2 In: Microbiology of solid waste. Palmisano & Barlaz ed, Boca Raton, CRC Press, 223 p.
- Bassard D., Pauss A., Ribeiro T. (2016). La co-digestion, une nécessité pour le développement de la méthanisation de substrats et résidus agricoles en France ? ATEE - Club biogaz, JRI Biogaz méthanisation, Limoges.
- Batstone D.J., Keller J., Angelidaki I., Kalyuzhnyi S.V., Pavlostathis S.G., Rozzi A., Sanders W.T.M., Siegrist H., Vavilin V.A. (2002). Anaerobic digestion model n°1 (ADM1). International Water Association Scientific and Technical report n°13, London, UK, IWA Publishing, 68 p.
- Bayard R., de Araújo Morais J., Ducom G., Achour F., Rouez M., Gourdon R. (2010). Assessment of the effectiveness of an industrial unit of mechanical-biological treatment of municipal solid waste. *J. Haz. Mat.* 175 (1-3), 23-320.
- Bayard R., Liu X., Benbelkacem H., Buffiere P., Gourdon R. (2016). Can biomethane potential (BMP) be predicted from other variables such as biochemical composition in lignocellulosic biomass and related organic residues? *Bioenerg. Res.* 9 (2), 610-623.
- Benmahioul B., Daguin F., Kaid-Harche M. (2009). Effet du stress salin sur la germination et la croissance in vitro du pistachier (*Pistacia vera* L.) *C. R. Biologies* 332, 752-758.
- Bernet N., Buffière P. (2015). Caractérisation de la mise en œuvre de la méthanisation. In : Moletta R. La méthanisation, 3^{ème} édition. Tech & Doc, Lavoisier, Paris, 39-68.

- Berthe C., Redon E., Feuillade G. (2008). Fractionation of the organic matter contained in leachate resulting from two modes of landfilling: An indicator of waste degradation. *J. Hazard. Mater.* 154, 262-271.
- Berrueta J., Gutiérrez A., Fueyo G. (1996). Anaerobic treatment of leachates in pilot-scale UASB: strategy of start-up. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 67, 302-314.
- Billard H. (2001). Centres de stockage des déchets – Exploitation. *Technique de l'Ingénieur [G2012 V1]*. Base documentaire « Energies », Techniques de l'Ingénieur.
- Binner E., Lechner P., Widerin M., Zach A. (1997). Laboratory test methods characterizing the biological reactivity of wastes. In: *Proceedings Sardinia, 6th International Waste Management and Landfill Symposium, Cagliari, Italy, vol I*, 485-494.
- Binner E., Zach A. (1998). Biological Reactivity of residual wastes in dependence on the duration of pretreatment. In: *3rd Swedish Landfill Symposium, Lulea, Sweden*, 21 p.
- Binner E. (2003). Assessment of MBP waste-misinterpretations of respiration activity. In: *Proceedings Sardinia, 9th International Waste Management and Landfill Symposium, Cagliari, Italy*.
- Blanchard C. (2000). Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués. Thèse de doctorat, INSA Lyon.
- Blanchette R.A. (1995). Degradation of lignocellulose complex in wood. *Can. J. Bot.* 73, 999-1010.
- Boda B. (2002). Evaluation of stability parameters for landfills. Thesis, Civil and Environmental Engineering, Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University, 48 pages.
- Bogner J.E. (1990). Controlled study of landfill biodegradation rates using modified BMP assays. *Waste Manage. Res.* 8, 329-352.
- Bohdziewicz J., Neczajb E., Kwarciak A. (2008). Landfill leachate treatment by means of anaerobic membrane bioreactor. *Desalination* 221, 559-565.
- Boulanger A. (2011). Préparation d'un déchet ménager pour l'optimisation du potentiel et de la cinétique méthanogène. Thèse de doctorat, CEMAGREF.
- Bozkurt S., Moreno L., Neretnieks I. (2000). Long term processes in waste deposits. *Sci. Total Environ.* 250, 101-121.
- Brady N.C., Weil R.R. (2002). *The nature and properties of soils*. Prentice Hall, New Jersey, 13^{ème} édition, 960 p.
- Braun R. (2007). Improvement of crop plants for industrial end uses, Anaerobic digestion: a multi-faceted process for energy, environmental, management and rural development, 335-416.

C

- Calace N., Liberatori A., Petronio B.M., Pietroletti M. (2001). Characteristics of different molecular weight fractions of organic matter in landfill leachate and their role in soil sorption of heavy metals. *Environ. Pollut.* 113 (3), 331-339.
- Camacho P., Prevot C. (2008). Méthanisation des boues. In : Moletta R. La méthanisation. Tech & Doc, Lavoisier, Paris, 205-233.
- Canellas L.P., Zandonodi D.B., Busato J.G., Baldotto M.A., Simoes M.L., Martin-Neto L., Façanha A.R., Spaccini R., Piccolo A. (2008). Bioactivity and chemical characteristics of humic acids from tropical soils sequence. *Soil Sci.* 173 (9), 624-637.
- Canellas L.P., Dobbss L.B., Oliveira L.A., Chagas J.G., Aguiar N.O., Rumjanek V.M., Novotny E.H., Olivares F.L., Spaccini R., Piccolo A. (2012). Chemical properties of humic matter as related to induction of plant lateral roots. *Eur. J. Soil. Sci.* 63, 315-324.
- Cappuyns V. (2012). A critical evaluation of single extractions from the SMT program to determine trace element mobility in sediments. *Appl. Environ. Soil Sci.*
- Cappuyns V., Swennen R. (2008). The use of leaching tests to study the potential mobilization of heavy metals from soils and sediments: A comparison. *Water Air Soil Pollut.* 191, 95-111.
- Chang J.E. (1989). Treatment of landfill leachate with an upflow anaerobic reactor combining a sludge bed and a filter. *Water Sci. Technol.* 21, 133-143.
- Chen J., Gu B, Le Boeuf E.J., Pan H., Dai S. (2002). Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. *Chemosphere* 48(1), 59-68.
- Chen J., Le Boeuf E.J., Dai S., Gu B. (2003). Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions. *Chemosphere* 50, 639-647.
- Chen W., Westerhoff P., Leenheer J.A., Booksh K. (2003). Fluorescence Excitation–Emission Matrix Regional Integration to Quantify Spectra for Dissolved Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 37, 5701-5710.
- Chen Y., De Nobili M., Aviad T. (2004) Stimulatory effects of humic substances on plant growth. In: Soil organic matter in sustainable agriculture. Magdoff F.R., Weil R.R. CRC Pres, Boca Raton, 103-129.
- Chen Y., Cheng J.J., Creamer K.S. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Biores. Technol.* 99, 4044-4064.
- Chin Y.P., Aiken G., O'Loughlin E. (1994). Molecular weight, polydispersity and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 28 (11), 1853-1858.
- Cheshire M.V., Russell J.D., Fraser A.R., Bracewell J.M., Robertson G.W., Benzingpurdie L.M., Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A., Goodman B.A. (1992). Nature of soil carbohydrate and its association with soil humic substances. *J. Soil Sci.* 43 (2), 359-373.

- Chiang L.C., Chang J.E., Chung C.T. (2001). Electrochemical oxidation combined with physical–chemical pretreatment processes for the treatment of refractory landfill leachate. *Environ. Eng. Sci.* 18, 369-379.
- Cho J.K., Park S.C., H.N. Chang (1995). Anaerobic digestion of korean food wastes. *Bioresource Technol.* 52, 245-253.
- Christensen T.H., Kjeldsen P. (1989). Basic Biochemical Processes in Landfills Sanitary. In: *Landfilling - Process, Technology, and Environmental Impact*. Christensen, Cossu and Stegmann. San Diego, Academic Press.
- Christensen J.B., Jensen D.L., Gron C., Filip Z., Christensen T.H. (1998). Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater. *Water Res.* 32 (1), 125-135.
- Christl I., Metzger A., Heidmann I., Kretzschmar R. (2005). Effect of humic and fulvic acid concentrations and ionic strength on copper and lead binding. *Environ. Sci. Technol.* 39 (14), 5319-5326.
- Chung T.L., Chen J.S., Chiu C.Y., Tian G. (2011). ¹³C-NMR spectroscopy studies of humic substances in subtropical perhumidmontane forest soil. *J. For. Res.* 17, 1-10.
- Chynoweth D.P., Turick C.E., Owens J.M., Jerger D.E, Peck M.W. (1993) Biochemical methane potential of biomass and waste feedstocks. *Biomass Bioenerg.* 5, 95-111.
- Chynoweth D.P., Pullammanappallil (1996). Anaerobic digestion of municipal solid wastes. Chap 3: In *Microbiology of solid waste*. Palmisano & Barlaz ed, Boca Raton, CRC Press, 223 p.
- Chynoweth D.P., Wilkie A.C., Owens J.M. (1998). Anaerobic processing of piggery slurry: A review. 8th World Conference on Animal Production, Seoul, Korea.
- Clark R.H., Speece R.E. (1971). The pH tolerance of anaerobic digestion. *Adv. Water Pollut. Res.* 1, 1-13.
- Coates J.D., Cole K.A., Chakraborty R., O'Connor S.M., Achenbach L.A. (2002). Diversity and ubiquity of bacteria capable of utilizing humic substances as electron donors for anaerobic respiration. *Appl. Environ. Microb.* 68 (5), 2445-2452.
- Coble P.G. (1996). Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Mar. Chem.* 51, 325-346.
- Contrera R.C., da Cruz Silva K.C., Morita D.M., Rodrigues J.A.D., Zaiat M., Schalch V. (2014). First-order kinetics of landfill leachate treatment in a pilot-scale anaerobic sequence batch biofilm reactor *J. Environ. Manage.* 145 385-393.
- Cordóba P., Riera F.S., Sineriz F. (1988). Temperature effects on upflow anaerobic performance. *Environ. Technol. Lett.* 9, 769-774.
- Córdoba V., Fernández M., Santalla E. (2016). The effect of different inoculums on anaerobic digestion of swine wastewater. *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 115-122.

- Coyle D.R., Zalesny J.A., Zalesny Jr R.S., Wiese A.H. (2011). Irrigating Poplar Energy Crops with Landfill Leachate Negatively Affects Soil Micro- and Meso-Fauna. *Int. J. Phytoremediation* 13 (9), 845-858.
- Cresson R., Denat M. (2015). Suivi analytique des procédés de méthanisation. In : Moletta R. La méthanisation, 3^{ème} édition. Tech & Doc, Lavoisier, Paris, 331-367.
- Cretescu I., Pohontu C., Iticescu C., Cioroi M., Ciocinta R.C., Bucur D. (2013). Treatment of landfill leachate using Zea mays and Triticum sp. on antropogenic soils. *J. Food, Agri. Environ.* 11 (3-4), 1507-1512.
- Croué J.P., Martin B., Deguin A., Legube B. (1993). Isolation and characterization of dissolved hydrophobic and hydrophilic organic substances of a water reservoir. Proceeding of workshop on NOM in Drinking Water, Chamonix, France, 19-22 September.
- Croué J.P. (2004). Isolation of humic and non-humic NOM fractions: Structural characterization. *Environ. Monit. Assess.* 92, 193-207.

D

- Di Salvatore M., Carafa A.M., Carratù G. (2008). Assessment of heavy metals phytotoxicity using seed germination and root elongation tests: A comparison of two growth substrates. *Chemosphere* 73, 1461-1464.
- Difallah T. (2006). Traitement biologiques des lixiviats de Jbel Chekir. Thèse de master en science de l'environnement et géoressource, ENIS, 120 p.
- Dignac M.F. (1998). Caractérisation chimique de la matière organique au cours du traitement des eaux usées par boues activées. Centre International de recherche sur l'eau et l'environnement, Thèse de doctorat, Université de Paris VI, 303 p.
- Dinopoulou G., Rudd T., Lester J. (1987). Anaerobic acidogenesis of a complex wastewater: The influence of operational parameters on reactor performance. *Biotechnol. Bioeng.* 31 (9), 958-968.
- Duchaufour P. (1991). Pédologie. Sol, végétation, environnement. 3^{ème} édition. Abrégés. Masson, Paris. 289 p.

E

- Elbeshbishy E., Nakhla G., Hafez H. (2012). Biochemical methane potential (BMP) of food waste and primary sludge: Influence of inoculum pre-incubation and inoculum source. *Bioresource Technol.* 110, 18-25.
- El Fadel M., Findikakis A.N., Leckie J.O. (1996). Estimating and enhancing methane yield from municipal solid waste. *Haz. Waste Haz. Mater.* 13 (3), 309-331.
- El-Fadel M., Findikakis A.N., Leckie J.O. (1997). Environmental Impacts of Solid Waste Landfilling. *J. Environ. Manage.* 50 (1), 1-25.

- El-Fadel M., Massoud M. (2000). Emissions from landfills: A methodology comparative assessment. *Environ. Technol.* 21 (9), 965-978.
- El-Fadel M., Bou-Zeid E., Chahine W. Alayli B. (2002). Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content. *Waste Manage.* 22 (3), 269-282.
- El-Gohary F.A., Kamel G. (2016). Characterization and biological treatment of pre-treated landfill leachate. *Ecol. Eng.* 94, 268-274.
- Esteves V.I., Duarte A.C. (1999). Thermogravimetric properties of aquatic humic substances. *Mar. Chem.* 63, 225-233.
- Evans C.D., Monteith D.T., Cooper D.M. (2005). Long-term increases in surface water dissolved organic carbon: Observations, possible causes and environmental impacts. *Environ. Pollut.* 137, 55-71.
- Evans C.D., Goodale C.L., Caporn S.J.M., Dise N.B., Emmett B.A., Fernandez I.J., Field C.D., Findlay S.E.G., Lovett G.M., Meesenburg H., Moldan F., Sheppard L.J. (2008). Does elevated nitrogen deposition or ecosystem recovery from acidification drive increased dissolved organic carbon loss from upland soil? A review of evidence from field nitrogen addition experiments. *Biogeochemistry* 91, 13-35.
- Eyheraguibel B. (2004). Caractérisation des substances humiques biomimétiques : Effet sur les végétaux. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 230 p.
- Eyheraguibel B., Silvestre J., Morard P. (2008). Effects of humic substances derived from organic waste enhancement on the growth and mineral nutrition of maize. *Biores. Technol.* 99, 4206-4212.

F

- Fällman A.M., Aurell B. (1996). Leaching tests for environmental assessment of inorganic substances in wastes, Sweden. *Sci. Total Environ.* 178 (1-3), 71-84.
- Faure P. (1985). Les sols de la Kara Nord-Est Togo, Relations avec l'environnement. Ed de l'ORSTOM, Collection Travaux et Documents, 183, 281p.
- Fengel D., Wegener G. (1989). *Wood: Chemistry, Ultra Structure, Reactions.* De Gruyter W. ed., New York, 613 p.
- Feuillade G., Parodi A., Redon E. (2009). Relation between organic matter properties in leachate and biogas production from MSW landfilling. In *Proceedings Sardinia, 12th International Waste Management and Landfill Symposium, Cagliari, Italy.*
- Filella M., Parthasarathy N., Buffle J. (1995). Humic and fulvic compounds. In: *Enycl. Anal. Sci.* 2017-2027.
- Fink J.R., Inda A.V., Tiecher T., Barrón V. (2016). Iron oxides and organic matter on soil phosphorus availability. *Ciencia e Agrotecnologia* 40 (4), 369-379.

- Fisher R.A. (1935) *The design of experiments*, 1st Edition. Edinburgh, Oliver and Boyd.
- Foo K.Y., Hameed B.H. (2009). An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process. *J. Hazard. Mater.* 171, 54-60.
- Fowlkes W.Y., Creveling C.M. (1995). *Engineering Methods for Robust Product Design*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, MA.
- François V., Feuillade G., Skhiri N., Lagier T., Matejka G. (2006). Indicating the parameters of the state of degradation of municipal solid waste. *J. Hazard. Mater.* 137 (2), 1008-1015.
- Francou C., Houot S. (2000). Utilisation des composts d'origine urbaine en agriculture. Enquête auprès des chambres d'agriculture. 67p.
- Francou C. (2003) *Stabilisation de la matière organique au cours du compostage de déchets urbains : Influence de la nature des déchets et du procédé de compostage-Recherche d'indicateurs pertinents*. Thèse de doctorat, Institut National Agronomique, Paris-Grignon, 287 p.
- Francou C., Linères M., Derenne S., Villio-Poitrenaud M.L., Houot S. (2008). Influence of green waste, biowaste and paper-cardboard initial ratios on organic matter transformations during composting. *Bioresource Technol.* 99 (18), 8926-8934.
- Fueyo G., Gutierrez A., Berrueta J. (2002). Anaerobic degradation: the effect of the combined treatment of substrates on the refractory fraction. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 910-916.

G

- Gachet C. (2005). *Evolution bio-physico-chimique des déchets enfouis au Centre de Stockage de Déchets Ultimes du SYDOM du Jura sous l'effet de la recirculation des lixiviats*. Thèse de doctorat, INSA Lyon.
- Gao J., Oloibiri V., Chys M., Audenaert W., Decostere B., He Y., Van Langenhove H., Demeestere K., Van Hulle S.W.H. (2015). The present status of landfill leachate treatment and its development trend from a technological point of view. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 14, 93-122.
- Garcia-Heras J.L. (2003). Reactor sizing, process kinetics and modelling of anaerobic digestion of complex wastes. Chap 2, In: *Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes*. Mata-Alvarez ed, London, IWA Publishing, 323 p.
- Garnier C. (2004). *Modélisation et évaluation des équilibres de complexation entre la matière organique naturelle, les métaux traces et le proton. Applications aux eaux naturelles*. Thèse de doctorat, Université du Sud Toulon Var, 202 p.
- Gartiser S., Wallrabenstein M., Stiene G. (1998). Assessment of several test methods for the determination of the anaerobic biodegradability of polymers. *J. Environ. Polym. Degr.* 6 (3), 159-173.

- Germain P., Métivier-Pignon H., Chatain V. (2015). Diagnostic « qualité » d'un biogaz en vue de sa valorisation. In : Moletta R. La méthanisation, 3^{ème} édition. Tech & Doc, Lavoisier, Paris, 419-444.
- Girard M.C., Walter C., Remy J.C., Berthelin J., Morel J.L. (2005). Sols et Environnement. Ed. Dunod, Paris.
- Gobat J.M., Aragno M., Matthey W. (2010). Le sol vivant : Bases de pédologie - Biologie des sols (3^{ème} édition revue et augmentée). Ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.
- Godley A., Alker G., Hallett J., Marshall R., Riddell-Black D. (2004). Landfill leachate nutrient recovery by willow short rotation coppice I. Yield, tissue composition and wood quality. *Arboricultural J.* 27 (4), 281-295.
- Gomez R.B., Lima F.V., Ferrer A.S. (2006). The use of respiration indices in the composting process: A review. *Waste Manage. Res.* 24, 37-47.
- Goodwin S., Zeikus J. (1987). Physiological adaptations of anaerobic bacteria to low pH: metabolic control of proton motive force in *Sarcina ventriculi*. *J. Bacteriol.* 169 (5), 2150-2157.
- Gough R., Holliman P.J., Willis N., Jones T.G., Freeman C. (2012). Influence of habitat on the quantity and composition of leachable carbon in the O2 horizon: Potential implications for potable water treatment. *Lake Reserv. Manage.* 28, 282-292.
- Goupy J. (2006). Les plans d'expériences. *Revue Modulad* 34, 74-116.
- Gourdon R. (2002). Aide à la définition des déchets dits biodégradables, fermentescibles, méthanisables. Association RECORD, n°00-0118/1A, 151 p.
- Gregorich E.G., Beare M.H., Stoklas U., St-Georges P. (2003). Biodegradability of soluble organic matter in maize-cropped soils. *Geoderma* 113, 237-352.
- Gron C., Wassenaar L., Krog M. (1996). Origin and structures of groundwater humic substances from three danish aquifers. *Environ. Int.* 22, 519-534.
- Gu B., Schmitt J., Chen Z., Liang L., McCarthy J.F. (1994). Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: Mechanisms and models. *Environ. Sci. Technol.* 28 (1), 38-46.
- Gunaseelan V.N. (1997). Anaerobic digestion of biomass for methane production: A review. *Biomass Bioenerg.* 13, 83-114.
- Gunaseelan V.N. (2004). Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks. *Biomass Bioenerg.* 26, 389-399.

H

- Hage J., Mulder E. (2004). Preliminary assessment of three new European leaching tests. *Waste Manage.* 24 (2), 165-172.
- Hall E.R., Hulshoff L.W., Lettinga G., Malina J.F., Pohland J.F.G. (1992). Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes. *Water Quality Management Library 7.*, Publishing Company.

- Ham R., Bookter T. (1982). Decomposition of solid waste in test lysimeters. *J. Environ. Eng.-ASCE*, 108(E6), 1147-1170.
- Han M.J., Behera S.K., Park H.S. (2012) Anaerobic co-digestion of food waste leachate and piggyery wastewater for methane production: statistical optimization of key process parameters. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 87, 1541-1550.
- Han Y.S., Lee J.Y, Miller C.J., Franklin L. (2009). Characterization of humic substances in landfill leachate and impact on the hydraulic conductivity of geosynthetic clay liners. *Waste Manag. Res.* 27, 233-241.
- Hansen K.H., Angelidaki I., Ahring B.K. (1998). Anaerobic digestion of swine manure: Inhibition by ammonia. *Water Res.* 32 (1), 5-12.
- Hansen T.L., Schmidt J.E., Angelidaki I., Marca E., la Cour Jansen J., Mosbæk H., Christensen T.H. (2004). Method for determination of methane potentials of solid organic waste. *Waste Manage.* 24, 393-400.
- Harmsen J., Rulkens W., Eijsackers H. (2005) Bioavailability, concept for understanding or tool for predicting. *Land Contamination and Reclamation* 13, 161-171.
- Hartwigsen J.A., Evans M.R. (2000). Humic acids seed and substrate treatments promote seedling root development. *Hort. Sci.* 35 (7), 1231-1233.
- Hatcher P.G., Spiker E.C. (1988). Selective degradation of plant biomolecules, In: *Humic Substances and Their Role in the Environment*. John Wiley & Sons, Chichester, UK, 59-74.
- Hayzoun H. (2014). Caractérisation et quantification de la charge polluante anthropique et industrielle dans le bassin du Sebou. Thèse de doctorat, Université de Toulon.
- He X.S., Xi B.D., Wei Z.M., Jiang Y.H., Yang Y., An D., Cao J.L., Liu H.L. (2011). Fluorescence excitation–emission matrix spectroscopy with regional integration analysis for characterizing composition and transformation of dissolved organic matter in landfill leachates. *J. Hazard. Mater.* 190 (1-3), 293-299.
- Heasman L. (1997). Leaching tests to assess the environmental impact of waste. In *Proceedings Sardinia, 6th International Waste Management and Landfill Symposium*, Cagliari, Italy.
- Henderson R.K., Baker A., Parsons S.A., Jefferson B. (2008). Characterisation of algogenic organic matter extracted from cyanobacteria, green algae and diatoms. *Water Res.* 42, 3435-3445.
- Henderson R.K., Parsons S.A., Jefferson B. (2010). The impact of differing cell and algogenic organic matter (AOM) characteristics on the coagulation and flotation of algae. *Water Res.* 44, 3617-3624.
- Hermanns Stengele R., Moser R. (2012). Exigences applicables au déversement du lixiviat de décharge. Recommandations relatives à son évaluation, à son traitement et à son déversement. Office fédéral de l'environnement, Berne. *L'environnement pratique* n°1223, 62 p.

- Hiradate S., Nakadai T., Shindo H., Yoneyama T. (2004). Carbon source of humic substances in some Japanese volcanic ash soils determined by carbon stable isotopic ratio, $[\delta^{13}C]$. *Geoderma* 119, 133-141.
- Hinsinger P. (2001). Bioavailability of trace elements as related to root-induced chemical changes in the rhizosphere. In: Trace elements in the rhizosphere, Lombi Eds, CRC Press, 25-41.
- Hinsinger P., Gobran G.R., Gregory P.J., Wenzel W.W. (2005). Rhizosphere geometry and heterogeneity arising from root-mediated physical and chemical processes. *New Phytologist* 168, 293-303.
- Hjelmar O., Johannessen L.M., Knox K., Ehrig H.J., Flyvbjerg J., Winther P. and Christensen T.H. (1994). Management and Composition of Leachate from Landfills. Final Report for the Commission of the European Communities, DGXI A.4. Waste 92, prepared by Water Quality Institute and Carl Bro Environmental a/s in co-operation with Knox Associates, University of Wuppertal and Technical University of Denmark. VKI, Hørsholm, Denmark.
- Hombach S.T., Oleszkiewicz J.A., Lagasse P., Amy L.B., Zaleski A.A., Smyrski K. (2003). Impact of landfill leachate on anaerobic digestion of sewage sludge. *Environ. Technol.* 24 (5), 553-560.
- Hong H.C., Wong M.H., Mazumder A., Liang Y. (2008). Trophic state, natural organic matter content, and disinfection by-product formation potential of six drinking water reservoirs in the Pearl River Delta, China. *J. Hydrol.* 359, 164-173.
- Hou D., He J., Lu C., Wang W., Zhang F. (2014). Spatial distributions of humic substances and evaluation of sediment organic index on Lake Dalinouer, China. *J. Geochem.*
- Houot S., Francou C., Vergé-Leviel C., Michelin J., Bourgeois S., Linères M., Morel P., Parnaudeau V., Le Bissonnais Y., Dignac M.F., Dumat C., Cheiab A., Poitrenaud M. (2005). Valeur agronomique et impacts environnementaux de composts d'origine urbaine : variation avec la nature du compost, Dossier de l'Environnement de l'INRA n°25.
- Hu B. (2012). Contribution des colloïdes à la mobilité des contaminants (Pb, As et Sb) : Etude spatio-temporelle in situ et test de lixiviation sur un anthroposol développé sur résidus miniers. Thèse de doctorat, Université de Limoges.

I

- Imai A., Fukushima T., Matsushige K., Kim Y.H., Choi K. (2002). Characterization of dissolved organic matter in effluents from waste water treatment plants. *Wat. Res.* 36 (4), 859-870.
- Imen S., Ismail T., Sami S., Fathi A., Khaled M., Ahmed G., Latifa B. (2009). Characterization and anaerobic batch reactor treatment of Jebel Chakir Landfill leachate. *Desalination* 246, 417-424.
- Inbar Y., Hadar Y., Chen Y. (1992). Characterization of humic substances formed during the composting of solid wastes from wineries. *Sci. Total Environ.* 113(1-2), 35-48.

INRA (2009). Le Sol. Stengel P., Brukler L., Balesdent J. Ed. Quae, 6 p.

Ishiwatari R., Yamamoto S., Handa N. (1995). Characterization of sinking particles in the ocean by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 32, 75-89.

J

Jain S., Mattiasson B. (1998). Acclimatization of methanogenic consortia for low pH biomethanation process. *Biotechnol. Lett.* 20 (8), 771-775.

Jamagne M. (1967). Bases et techniques d'une cartographie des sols. *Ann. Agron.*, 18 (n° hors-série), 142p.

Jandl R., Sollins P. (1997). Water-extractable soil carbon in relation to the belowground carbon cycle. *Biol. Fert. Soils* 25 (2), 196-201.

Jia C.Z., Wang Y.X., Zhang C.X., Qin Q.Y. (2012). 3D-EEM fluorescence characteristics of different fraction of dissolved organic matter in landfill leachate. *Spectrosc. Spect. Anal.* 32 (6), 1575-1579.

Johansson C., Valarie I., Klavins M., Allard B., Borèn H., Grimvall A. (1994). The use of a chemical degradation techniques to study lignin-derived phenolic structures in humic matter., In: *Humic Substances in the Global Environment and Implication on Human Health*. Elsevier, Amsterdam, 167-172.

Jokic A., Frenkel A.I., Vairavamurthy M.A., Huang P.M. (2001). Birnessite catalysis of the maillard reaction: Its significance in natural humification. *Geophys. Res. Lett.* 28, 3899-3902.

Jokic A., Wang M., Liu C., Frenkel A., Huang P. (2004). Integration of the polyphenol and Maillard reactions into a unified abiotic pathway for humification in nature: the role of δ -MnO₂. *Org. Geochem.* 35, 747-762.

Jouraihy A., Amir S., Winterton P., El Gharous M., Revel J.C., Hafidi M. (2008). Structural study of the fulvic fraction during composting of activated sludge-plant matter: Elemental analysis, FTIR and ¹³C NMR. *Bioresour. Technol.* 99, 1066-1072.

Juspín H., Praet E., Vassel J.L. (2002). Caractérisation des lixiviats des CET et modélisation de leur évolution. *Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management*, 884-896.

Justin M.Z., Zupancic M. (2009). Combined purification and reuse of landfill leachate by constructed wetland and irrigation of grass and willows. *Desalination* 24, 157-168.

Justin M.Z., Pajk N., Zupanc V., Zupancic M. (2010). Phytoremediation of landfill leachate and compost wastewater by irrigation of *Populus* and *Salix*: Biomass and growth response. *Waste Manage.* 30, 1032-1042.

K

- Kalbe U., Berger W. (2008). Evaluation of leaching and extraction procedures for soil and waste. *Waste Manage.* 28 (6), 1027-1038.
- Kalle (1963) On the behaviour and the origin of the azure fluorescence present in all kinds of waters and in the atmosphere. *Deutsche Hydrographische Zeitschrift* 16 (4), 153-166.
- Kang K.H., Shin H.S., Park H. (2002). Characterization of humic substances present in landfill leachates with different ages and implications. *Water Res.* 36 (16), 4023-4032.
- Karakashev D., Batstone D.J., Angelidaki I. (2005). Influence of environmental conditions on methanogenic compositions in anaerobic biogas reactor. *Appl. Environ. Microbiol.* 71 (1), 331-338.
- Kay P., Blackwell P.A., Boxall A.B.A. (2005). Column studies to investigate the fate of veterinary antibiotics in clay soils following slurry application to agricultural land. *Chemosphere* 60, 497-507.
- Kennedy K.J., Lentz E.M. (2000). Treatment of landfill leachate using sequencing batch and continuous flow upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Wat. Res.* 34 (14), 3640-3656.
- Kheradmand S., Karimi-Jashni A., Sartaj M. (2010). Treatment of municipal landfill leachate using a combined anaerobic digester and activated sludge system. *Waste Manage.* 30, 1025-1031.
- Khoshgoftarmanesh A.H., Kalbasi M. (2002). Effect of municipal waste leachate on soil properties and growth and yield of rice. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 33, 13-14.
- Kjeldsen P., Barlaz M.A., Rooker A.P., Baun A., Ledin A., Christensen T.H. (2002). Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 32 (4), 297-336.
- Kleerebezem R, Macarie H. (2003). Treating industrial wastewater: Anaerobic digestion comes of age. *Chem. Eng.* 110 (4), 56-64.
- Ko J.H., Townsend T.G., Kim H. (2012) Evaluation of the potential methane yield of industrial wastewaters used in bioreactor landfills. *J. Mater. Cycles Waste Manage.* 14, 162-168.
- Kögel-Knabner I., de Leeuw J.W., Hatcher P.G. (1992). Nature and distribution of alkyl carbon in forest soil profiles: implications for the origin and humification of aliphatic biomacromolecules. *Sci. Total Environ.* 117-118, 175-185.
- Koshy L., Paris E., Ling S., Jones T., Bérubé K. (2007). Bioreactivity of leachate from municipal solid waste landfills - assessment of toxicity. *Sci. Total Environ.* 384 (1-3), 171-181.
- Kosson D.S, Van Der Sloot H.A., Eighmy T.T. (1996). An approach for estimation of Contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues. *J. Hazard. Mater.* 47, 43-75.

- Koukal B., Guéguen C., Pardos M., Dominik J. (2003). Influence of humic substances on the toxic effects of cadmium and zinc to the green alga *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Chemosphere* 53 (8), 953-961.
- Kulikowska D., Klimiuk E. (2008). The effect of landfill age on municipal leachate composition. *Bioresource Technol.* 99, 5981-5985.
- Kurniawan T.A., Lo W., Chan G.Y.S. (2006). Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate. *Chem. Eng. J.* 125 (1), 35-57.
- Kylefors K., Andreas L., Lagerkvist A. (2003). A comparison of small-scale, pilot-scale and large-scale tests for predicting leaching behaviour of landfilled wastes. *Waste Manage.* 23 (1), 45-59.

L

- Labanowski J., Feuillade-Cathalifaud G. (2003). Fractionation of organic matter From a stabilised MSW landfill leachate. *Proceedings Sardinia 2003, 9th International Waste Management and Landfill Symposium, Cagliari, Italy, 6-10 October.*
- Labanowski J. (2004). Matière organique naturelle et anthropique : vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation. Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- Labanowski J., Monna F., Bermond A., Cambier P., Fernandez C., Lamy I., van Oort F. (2008). Kinetic extractions to assess mobilization of Zn, Pb, Cu, and Cd in a metal-contaminated soil: EDTA vs. citrate. *Environ. Pollut.* 152 (3), 693-701.
- Labanowski J., Feuillade G. (2009). Combination of biodegradable organic matter quantification and XAD-fractionation as effective working parameter for the study of biodegradability in environmental and anthropic samples. *Chemosphere* 74, 605-611.
- Labanowski J., Feuillade G. (2011). Dissolved organic matter: Precautions for the study of hydrophilic substances using XAD resins. *Water Res.* 45, 315-327.
- Lagier T. (2000). Eude des macromolécules de lixiviat : Caractérisation et comportement vis-à-vis des métaux. Thèse doctorat, Université de Poitiers. 189 p.
- Lagier T., Feuillade G., Matejka G. (2000). Interactions between copper and organic macromolecules: Determination of conditional complexation constants. *Agronomie* 20, 537-546.
- Lal R. (2002). Soil carbon dynamics in cropland and rangeland. *Environ. Pollut.* 116 (3), 353-62.
- Lamhamdi M., Bakrim A., AArab A., Lafont R., Sayah F. (2011). Lead phytotoxicity on wheat (*Triticum aestivum* L.) seed germination and seedlings growth. *CR. Biol.* 334, 118-126.
- Lavaud A. (2006). Extraction et caractérisation de la matière organique soluble des horizons profonds d'un sol arable. Thèse de doctorat, Université de Poitiers. 238 p.

- Lawson G.J., Stewart D. (1989). Coal humic acids. In: Humic Substances II. In: Search of Structure. Hayes M.H.B., MacCarthy P., Malcolm R.L., Swift R.S. Eds. New York, Wiley Interscience, 641 p.
- Lee H., Shoda M. (2008). Stimulation of anaerobic digestion of thickened sewage sludge by iron-rich sludge produced by the Fenton method. *J. Biosci. Bioeng.* 106 (1) 107-110.
- Leenheer J.J., Croué J.P. (2003). Characterizing dissolved aquatic organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 37, 18A-26A.
- Leloup M. (2013). Evaluation de l'impact des blooms algaux et d'efflorescences bactériennes sur les caractéristiques de la matière organique des eaux naturelles. Thèse doctorat, Université de Limoges. 244 p.
- Lema J.M., Mendez R., Blazquez R. (1988). Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: a review. *Water Air Soil Pollut.* 40, 223-250.
- Lespagnol G. (2003). Lixiviation du Chrome, du Cuivre et de l'Arseenic (CCA) à partir de sols contaminés sur des sites de traitement du bois. Thèse de doctorat, Université. Jean Monnet et ENS des Mines de Saint-Etienne.
- Lettinga G. (1995). Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. *Antonie van Leeuwenhoek* 67, 3-28.
- Lewis J., Sjöstrom J. (2010). Optimizing the experimental design of soil columns in saturated and unsaturated transport experiments. *J. Contam. Hydrol.* 115, 1-13.
- Li X.Z., Zhao Q.L. (2003). Recovery of ammonium-nitrogen from landfill leachate as a multi-nutrient fertilizer. *Ecol. Eng.* 20, 171-181.
- Li C., Feng S., Shao Y., Jiang L., Lu X., Hou X. (2007). Effects of arsenic on seed germination and physiological activities of wheat seedlings. *J. Environ. Sci.* 19, 725-732.
- Lin C.Y. (1991). Anaerobic digestion of landfill leachate. *Water SA* 17 (4), 301-306.
- Lin C.Y., Bian F.Y., Chou J. (1999). Anaerobic co-digestion of septage and landfill leachate. *Bioresource Technol.* 68, 275-282.
- Lin C.Y., Chang F.Y., Chang C.H. (2000). Co-digestion of leachate with septage using a UASB reactor. *Bioresource Technol.* 73, 175-178.
- Liu X., Bayard R., Benbelkacem H., Buffière P., Gourdon R. (2015). Evaluation of the correlations between biodegradability of lignocellulosic feedstocks in anaerobic digestion process and their biochemical characteristics. *Biomass Bioenerg.* 81, 534-543.
- Lou Z., Chai X., Zhao Y., Song Y., Zhu N., Jia J. (2014). Indicating landfill stabilization state by using leachate property from Laogang Refuse Landfill. *Front. Environ. Sci. Eng.* 8 (3), 405-410.
- Louis Y., Garnier C., Lenoble V., Omanović D., Mounier S., Pižeta D. (2009). Characterisation and modelling of marine dissolved organic matter interactions with major and trace cations. *Mar. Environ. Res.* 67, 100-10.

- Lozeczniak S., Sparling R., Oleszkiewicz J.A., Clark S., VanGulck J.F. (2010). Leachate treatment before injection into a bioreactor landfill: Clogging potential reduction and benefits of using Methanogenesis Waste Manage. 30, 2030-2036.
- Lu F., Chang C.H., Lee D.J., He P.J., Shao L.M., Su A. (2009). Dissolved organic matter with multi-peak fluorophores in landfill leachate. Chemosphere 74 (4), 575-582.
- Lu Y., Allen H. E. (2002). Characterization of copper complexation with natural dissolved organic matter (DOM)--link to acidic moieties of DOM and competition by Ca and Mg. Water Res. 36 (20), 5083-5101.

M

- Madigan M.T., Martinko J.M., Bender K.S., Buckley D.H., Stahl D.A., Brock T. (2014). Brock Biology of Microorganisms, 14th Edition. Published by Benjamin Cummings.
- Malcolm R.L., Mac Carthy P. (1992). Quantitative evaluation of XAD-8 and XAD-4 resins used in tandem for removing organic solutes from water. Environ. Int. 18, 597-607.
- Malcolm R.L., Aiken G.R., Bowles E.G., Malcolm J.D. (1994). Isolation of Fulvic and Humic Acids from the Suwannee River. Humic Substances in the Suwannee River, Georgia: Interactions, Properties, and Proposed Structures, United States Geological Survey Water-Supply Paper 2373, 13-19.
- Mansour A., Motte A., Pallier V., Feuillade-Cathalifaud G., Ponthieux A. (2012). Assessment of the aerobic preparation and bottom ash addition as pretreatment steps before landfilling: Impact on methanogenesis kinetics and leachate parameters. Waste Manage. 32, 1864-1872.
- Maraghni M., Gorai M., Neffati M. (2010). Seed germination at different temperatures and water stress levels, and seedling emergence from different depths of Ziziphus lotus. South African Journal of Botany 76, 453-459.
- Martin-Mousset B., Croué J.P., Lefebvre E., Legube B. (1997). Distribution and characterization of the dissolved organic matter of surface waters. Wat. Res. 31 (3), 541-553.
- Martinen S.K., Kettunen R.H., Sormunen K.M., Soimasuo R.M., Rintala J.A. (2002). Screening of physical-chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates. Chemosphere 46 (6), 851-858.
- Mata-Alvarez J. (2003). Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes. London, IWA Publishing, 323 p.
- Matlou M.C., Haynes R.J. (2006). Soluble organic matter and microbial C and N in soils under pasture and arable management and the leaching of organic C, N and nitrate in a lysimeter study. Appl. Soil Ecol. 34 (2-3), 160-167.

- Maurice P.A., Pullin M.J., Cabaniss S.E., Zhou Q., Namjesnik-Dejanovic K., Aiken G.R. (2002). A comparison of surface water natural organic matter in raw filtered water samples, XAD, and reverse osmosis isolates. *Water Res.* 36, 2357-2371.
- McCarthy J.F., Jimenez B.D. (1985). Interaction between polycyclic aromatic hydrocarbons and dissolved humic material- Binding and dissociation. *Environ. Sci. Technol.* 19,1072-1076.
- MacCarthy P., Clapp C.E., Malcom R.L., Bloom P.R. (1990). Humic substances in soil and crop sciences: Selected readings. Madison, Wisconsin, Soil Sci. Society of America.
- McDonald S., Bishop A.G., Prenzler P.D., Robards, K. (2004). Analytical chemistry of freshwater humic substances. *Anal. Chim. Acta* 527, 105-124.
- McKnight D.M., Boyer E.W., Westerhoff P.K., Doran P.T., Kulbe T., Andersen D.T. (2001). Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnol. Ocean.* 46, 38-48.
- Mejbri R. (1997). Fractionnement et caractérisation de la matière organique dissoute dans les lixiviats de décharges d'ordures ménagères : Effets du traitement par lagunage aéré. Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- Mercier F., Moulin V., Guittet M.J., Barré N., Gautier-Soyer M., Trocellier P., Toulhoat P. (2002). Applications of new surface analysis techniques (NMA and XPS) to humic substances. *Org. Geochem.* 33, 247-255.
- Merritt K.A., Erich M.S. (2003). Influence of Organic Matter Decomposition on Soluble Carbon and Its Copper-Binding Capacity. *J. Environ. Qual.* 32, 2122.
- Millot N. (1986). Les lixiviats de décharges contrôlées. Caractérisation analytique et études des filières de traitement. Thèse de doctorat, INSA de Lyon.
- Mobed J.J., Hemmingsen S.L., Autry J.L., MCGOWN L.B. (1996). Fluorescence characterization of IHSS humic substances: Total luminescence spectra with absorbance correction. *Environ. Sci. Technol.* 30, 3061-3065.
- Mohajeri S., Aziz H.A., Isa M.H., Zahed M.A., Adlan M.N. (2010) Statistical optimization of process parameters for landfill leachate treatment using electro-Fenton technique. *J. Hazard. Mater.* 176, 749-758.
- Moletta R. (2005). Winery and distillery wastewater treatment by anaerobic digestion. *Water Sci. Technol.* 51 (1), 137-144.
- Moletta R., Verstraete W. (2015). La méthanisation dans la problématique énergétique et environnementale. In : Moletta R. La méthanisation, 3^{ème} édition. Tech & Doc, Lavoisier, Paris, 3-9.
- Monteil-Rivera F., Brouwer E.B., Masset S., Deslandes Y., Dumonceau J. (2000). Combination of X-ray photoelectron and solid-state ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy in the structural characterisation of humic acids. *Anal. Chim. Acta* 424, 243-255.

- Montusiewicz A., Lebiocka M. (2011). Co-digestion of intermediate landfill leachate and sewage sludge as a method of leachate utilization. *Bioresource Technol.* 102, 2563-2571.
- Mor S., Kaur K., Khaiwal R. (2013). Growth behavior studies of bread wheat plant exposed to municipal landfill leachate. *J. Environ. Biol.* 34 (6), 1083-1087.
- Morais J.J. (2006). Influence des pré-traitements mécaniques et biologiques des ordures ménagères résiduelles (OMR) sur leur comportement bio-physico-chimique en installation de stockage de déchets (ISD). Thèse de doctorat, INSA Lyon, 220 p.
- Mugo S.M., Bottaro C.S. (2004). Characterization of humic substances by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 18, 2375-2382.
- Muller W., Frommert I., Jörg R. (2004). Standardized methods for anaerobic biodegradability testing. *Environ. Sci. Biotechnol.* 3 (2), 141-158.
- Muller M., Milori D., Deleris S., Steyer J.P., Dudal Y. (2011). Solid-phase fluorescence spectroscopy to characterize organic wastes. *Waste Manage.* 31(9-10), 1916-1923.
- Murray P.A., Zinder S. (1985). Nutritional Requirements of *Methanosarcina* sp. Strain TM-1. *Appl. Environ. Microbiol.* 50 (1), 49-55.

N

- Nair A., Sartaj M., Kennedy K., Coelho N.M.G. (2014) Enhancing biogas production from anaerobic biodegradation of the organic fraction of municipal solid waste through leachate blending and recirculation. *Waste Manage. Res.* 32(10), 939-946.
- Nanny M.A., Ratasuk N. (2002). Characterization and comparison of hydrophobic neutral and hydrophobic acid dissolved organic carbon isolated from three municipal landfill leachates. *Wat. Res.* 36 (6), 1572-1584.
- Nardi S., Carletti P., Pizzeghello D., Muscolo A. (2009). Biological activities of humic substances. In: *Biophysico-chemical processes involving natural nonliving organic matter in environmental systems.* Senesi N., Xing B., Huang P.M. Wiley, Hoboken, 305-339.
- Nasir S., Sarfaraz T.B., Verheyen T.V., Chaffee A.L. (2011). Structural elucidation of humic acids extracted from Pakistani lignite using spectroscopic and thermal degradative techniques. *Fuel Process Technol.* 92 (5), 983-991.
- Navalon S., Alvaro M., Alcaina I., Garcia H. (2010). Multi-method characterization of DOM from the Turia river (Spain). *Appl. Geochem.* 25, 1632-1643.

O

- O'Connor O.A., Dewan R., Galuzzi P., Young L.Y. (1990). Landfill Leachate: A study of its anaerobic mineralization and toxicity to methanogenesis. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 19, 143-147.

- Ortega-Martinez E., Zaldivar C., Phillippi J., Carrere H., Donoso-Bravo A. (2016). Improvement of anaerobic digestion of swine slurry by steam explosion and chemical pretreatment application. Assessment based on kinetic analysis. *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 2033-2039.
- Owen W.F., Stuckey D.C., Healy J.B., Young L.Y., McCarty P.L. (1979). Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. *Water Res.* 13, 485-492.
- Owens J.M., Chynoweth D.P. (1993). Biochemical Methane Potential of Municipal Solid-Waste (MSW) Components. *Water Sci. Technol.* 27(2), 1-14.

P

- Palmowski L.M., Müller J.A. (2000). Influence of the size reduction of organic waste on their anaerobic digestion. *Water Sci. Technol.* 41 (3), 155-162.
- Pantini S., Verginelli I., Lombardi F. (2014). A new screening model for leachate production assessment at landfill sites. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 11, 1503-1516.
- Parlanti E., Morin B., Vacher L. (2002). Combined 3D-spectrofluorometry, high performance liquid chromatography and capillary electrophoresis for the characterization of dissolved organic matter in natural waters. *Org. Geochem.* 33, 221-236.
- Parodi A., Feuillade-Cathalifaud G., Pallier V., Mansour A.A. (2011). Optimization of Municipal Solid Waste Leaching Test procedure: Assessment of the part of hydrosoluble organic compounds. *J. Hazard. Mater.* 186, 991-998.
- Pastor L., Ruiz L., Pascual A., Ruiz B. (2013). Co-digestion of used oils and urban landfill leachates with sewage sludge and the effect on the biogas production. *Appl. Energ.* 107, 438-445.
- Perdue EM. (1985). Acidic functional groups of humic substances. In: Aiken GR, McKnight DM, Wershaw RL, MacCarthy P, editors. *Humic substances in soil, sediment and water.*, Vol. 1. New York: Wiley (Chapter 20).
- Pernet-Coudrier B. (2008). Influence de la matière organique dissoute sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux : cas de la Seine, un milieu sous forte pression urbaine. Thèse de doctorat, Université Paris Est.
- Petersson A., Wellinger A. (2009). Biogas upgrading technologies developments and innovations. IEA Bioenergy.
- Petit Jean P., Henin O., Gruau G. (2004). Dosage du carbone organique dissous dans les eaux douces naturelles. Intérêt, principe, mise en œuvre et précautions opératoires. Editions de Géosciences Rennes, 64 p.
- Piccolo A. (1993). *Humic Substances in Terrestrial Ecosystems.* Amsterdam, Elsevier.
- Piccolo A. (2001). The supramolecular structure of humic substances. *Soil Sci.* 166, 810-832.

- Piccolo A. (2002). The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. *Adv. Agron.* 75, 57-134.
- Pichler M., Kogel-Knaber I. (2000). Chemolytic. Analysis of organic matter during aerobic and anaerobic treatment of municipal solid waste. *J. Environ. Qual.* 29, 1337-1344.
- Pivokonsky M., Kloucek O., Pivokonska L. (2006). Evaluation of the production, composition and aluminum and iron complexation of algogenic organic matter. *Water Res.* 40, 3045-3052.
- Pommier S., Mañas Llamas A., Lefebvre X. (2010). Analysis of the outcome of shredding pretreatment on the anaerobic biodegradability of paper and cardboard materials. *Bioresource Technol.* 101, 463-468.
- Porcal P., Koprivnjak J.F., Molot L.A., Dillon P.J. (2009). Humic substances - Part 7: the biogeochemistry of dissolved organic carbon and its interactions with climate change. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 16, 714-726.
- Prentice A.J., Webb E. (2010). A comparison of extraction techniques on the stable carbon-isotope composition of soil humic substances. *Geoderma* 155 (1-2), 1-9.
- Prudent P., Domeizel M., Massiani C., Thomas O. (1995). Gel chromatography separation and U.V spectroscopic characterization of humic-like substances in urban composts. *Sci. Total Environ.* 172, 229-235.

Q

- Qi G., Yue D., Fukushima M., Fukuchi S., Nishimoto R., Nie Y. (2012). Enhanced humification by carbonated basic oxygen furnace steel slag – II. Process characterization and the role of inorganic components in the formation of humic-like substances. *Bioresour. Technol.* 114, 637-643.

R

- Ramade F. (1998). *Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau : Biogéochimie et écologie des eaux continentales et littorales.* Ediscience.
- Ranville J.F., Schmiermund R.L. (1999). General aspects of aquatic colloids in environmental geochemistry. *The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A: Processes, techniques, and health issues.* Plumlee G.S., Logsdon M.J., Filipek L.F. ed., Society of Economic Geologists, Inc. *Reviews in Economic Geology* 6, 183-199.
- Raposo F., De la Rubia M.A., Fernández-Cegrí V., Borja R. (2011). Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 16, 861-877.
- Rees R., Parker J. (2005). Filtration increases the correlation between water extractable organic carbon and soil microbial activity. *Soil Biol. Biochem.* 37 (12), 2240-2248.

- Reinhart D.R., Townsend T.G. (1998). Landfill bioreactor design and operation. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, 189 p.
- Renou S., Givaudan J.G., Poulain S., Dirassouyan F., Moulin P. (2008). Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *J. Hazard. Mater.* 150, 468-493.
- Revel J.C., Morard P., Bailly J.R., Labbé H., Berthout C., Kaemmerer M. (1999). Plants' use of leachate derived from municipal solid waste. *J. Environ. Qual.* 28 (4), 1083-1089.
- Risso W.E., Kurokawa S.S.S., Andrade D.S., Hirooka E.Y. (2015). Organic production in corn: impact of fertilization with landfill leachate in chemical composition, productivity and concentration of metals in grain. *Semina: Ciências Agrárias, Londrina* 36 (5), 3101-3112.
- Rodriguez J., Castrillon L., Marañone Sastre H., Fernandez E. (2004). Removal of non-biodegradable organic matter from landfill leachates by adsorption. *Wat. Res.* 38, 3297-3303.
- Romero C., Ramos P., Costa C., Márquez M.C. (2013). Raw and digested municipal waste compost leachate as potential fertilizer: comparison with a commercial fertilizer. *J. Clean. Prod.* 59, 73-78.
- Rose M.T., Patti A.F., Little K.R., Brown A.L., Jackson W.R., Cavagnaro T.R. (2014). A Meta-analysis and review of plant-growth response to humic substances: practical implications for agriculture. *Adv. Agron.* 75, 37-89.
- Roussel O., Bourmeau E., Walter C. (2001). Evaluation du déficit en matière organique des sols français et des besoins potentiels en amendements organiques. *Etude et Gestion des Sols* 8 (1), 65-81.

S

- Sabre R. (2007) Plans d'expériences - Méthode de Taguchi [F1006]. Base documentaire « Génie industriel alimentaire », Techniques de l'Ingénieur.
- Sanders T.M., Veeken A.H.M., Zeeman J.B. (2003). Analysis and optimization of the anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid wastes. Chap 3, In: Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes. Mata-Alvarez ed, London, IWA Publishing, 323 p.
- Santos E.S., Abreu M.M., de Varennes A., Macias F., Leitao S., Cerejeira M.J. (2013). Evaluation of chemical parameters and ecotoxicity of a soil developed on gossan following application of polyacrylates and growth of *Spergularia purpurea*. *Sci. Total Environ.* 461, 360-370.
- Schiopu A.M., Gavrilescu M. (2010). Options for the Treatment and Management of Municipal Landfill Leachate: Common and Specific Issues. *Clean – Soil, Air, Water* 38 (12), 1101-1110.
- Schimmerling Schnitzer M., Khan S.U. (1978). Soil organic matter. New York, Elsevier Scientific Publ.
- Schnitzer M. (1991). Soils organic matter - The next 75 years. *Soil Sci.* 151, 41-58.

- Segbeaya K.N., Feuillade-Cathalifaud G., Baba G., Koledzi E.K., Pallier V., Tchangbedji G., Matejka G. (2012). How the origin of fresh household waste affects its ability to be biodegraded: An assessment using basic tools and its application to the city of Kara in Togo. *Waste Manage.* 32, 2511-2517.
- Senesi N., Miano T., Brunetti G. (1996). Humic-like substances in organic amendments and effects on native soil humic substances. In: *Humic substances in terrestrial ecosystem*. Piccolo A. ed, Elsevier, Amsterdam, 532-533.
- Seo D.J., Kim Y.J., Ham S.Y., Lee D.H. (2007). Characterization of dissolved organic matter in leachate discharged from final disposal sites which contained municipal solid waste incineration residues. *J. Hazard. Mater.* 148, 679-692.
- Servais P., Billen G., Hascoet M.C. (1987). Determination of the biodegradable fraction of dissolved organic matter in waters. *Water Res.* 21, 445-450.
- Shelton D.R., Tiedje J.M. (1984). General method for determining anaerobic biodegradation potential. *Appl. Environ. Microbiol.* 47 (4), 850-857.
- Showalter A.M. (1993). Structure and function of plant cell wall proteins. *Plant Cell* 5, 9-23.
- Siegert I., Banks C. (2005). The effect of volatile fatty acid additions on the anaerobic digestion of cellulose in batch reactors. *Process biochem.* 40, 3412-3418.
- Sierra M.D., Giovanela M., Parlanti E., Soriano-Sierra E.J. (2006). 3D-Fluorescence spectroscopic analysis of HPLC fractionated estuarine fulvic and humic acids. *J. Braz. Chem. Soc.* 17 (1), 113-124.
- Silva A.C., Dezotti M., Sant'Anna G.L. (2004). Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate. *Chemosphere* 55 (2), 207-214.
- Smith P.H., Mah R.A. (1966) Kinetics of acetat metabolism during sludge digestion. *Appl. Microbiol.* 14 (3), 368-371.
- Soupios P.M., Vallianatos F.C., Papadopoulos I.T., Makris J.P., Marinakis D. (2005). Surface-geophysical investigation of a landfill in Chania, Crete. *The international workshop in geoenvironment and geotechnics, Milos island, Greece*, ISBN 960-88153-7-1, 149-156.
- Speece R.E. (1996). *Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters*. Archae press, Nashville, TN, USA.
- Stevenson F.J. (1982). *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. John Wiley & Sons ed, New York, 444 p.
- Stevenson F.J. (1985). *Geochemistry of soil humic substances*. In: *Humic substances in soil, sediment and water*. Aiken R.L., Wershaw, Mac Carthy P. New York, Wiley-Interscience, 13-52.
- Stevenson F.J. (1994). *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. John Wiley & Sons ed, New York, 512 p.

- Stinson J.A., Ham R.K. (1995). Effect of lignin on the anaerobic decomposition of cellulose as determined through the use of a biochemical methane potential method. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2305-2310.
- Stout J.D., Goh K.M., Rafter T.A. (1981). Chemistry and turnover of naturally occurring resistant organic compounds in soil. In: E.A. Paul & J.M. Ladd ed, *Soil Biochemistry 5*, Marcel Dekker, New York, 1-73.
- Sutton R., Sposito G. (2005). Molecular structure in soil humic substances: The new view. *Environ. Sci. Technol.* 39, 9009-9015.
- Świetlik J., Dabrowska A., Raczyk-Stanisławiak U., Nawrocki J. (2004). Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone. *Water Res.* 38, 547-558.
- Świetlik J., Sikorska E. (2004). Application of fluorescence spectroscopy in the studies of natural organic matter fractions reactivity with chlorine dioxide and ozone. *Water Res.* 38, 3791-3799.

T

- Taguchi G., Chowdhury S., Taguchi S. (1999). *Robust Engineering*, McGraw Hill, New York, NY.
- Taguchi G., Chowdhury S., Wu Y. (2004). *TAGUCHI'S Quality Engineering Handbook*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ.
- Tahiri A., Destain J., Thonart Ph., Druart Ph. (2014). Valorization and properties of landfill leachates humic substances. *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (2), 2495-2498.
- Tahiri A., Destain J., Thonart Ph., Druart Ph. (2015). In vitro model to study the biological properties of humic fractions from landfill leachate and leonardite during root elongation of *Alnus glutinosa* L. Gaertn and *Betula pendula* Roth. *Plant. Cell. Tiss. Organ. Cult.* 122, 739-749.
- Tahiri A., Richel A., Destain J., Druart P., Thonart P., Ongena M. (2016). Comprehensive comparison of the chemical and structural characterization of landfill leachate and leonardite humic fractions. *Anal. Bioanal. Chem.* 408, 1917-1928.
- Tatsi A.A., Zouboulis A.I., Matis K.A., Samaras P. (2003). Coagulation-flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates. *Chemosphere* 53 (7), 737-744.
- Tegelaar E.W., De Leeuw J.W., Saiz-Jimenez C. (1989). Possible origin of aliphatic moieties in humic substances, In: *Science of the Total Environment*. Presented at the International humic substances society. 4th International meeting, Elsevier, 1-17.
- Thauer R.K. (1977). Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. *Bacteriol. Rev.* 41 (1), 100-180.
- Thurman E.M. (1985). *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Martinus Nijhoff / Dr W. Junk, Dordrecht, Netherlands, 497 p.

- Timur H., Ozturk I. (1999). Anaerobic sequencing batch reactor treatment of landfill leachate. *Water Res.* 33 (15), 3225-3230.
- Timur H., Ozturk I., Altinbas M., Arikan O., Tuyluoglu B.S. (2000). Anaerobic treatability of leachate: A comparative evaluation for three different reactor systems (Conference Paper). *Water Sci. Technol.* 42 (1-2), 287-292.
- Tipping E., Woof C. (1983). Elevated concentrations of humic substances in a seasonally anoxic hypolimnion: evidence for co-accumulation with iron. *Arch. Hydrobiol.* 98,137-145.
- Toundou O. (2016). Evaluation des caractéristiques chimiques et agronomiques de cinq composts de déchets et étude de leurs effets sur les propriétés chimiques du sol, la physiologie et le rendement du maïs (*Zea mays* L. Var. Ikenne) et de la tomate (*Lycopersicum esculentum* L. Var. Tropimech) sous deux régimes hydriques au Togo. Thèse de Doctorat, Université de Limoges.
- Tränkler J., Visvanathan C. (2005). Influence of tropical seasonal variations on landfill leachate characteristics - Results from lysimeter studies. *Waste Manage.* 25 (10), 1013-1020.
- Triolo J.M., Pedersen L., Qu H., Sommer S.G. (2012). Biochemical methane potential and anaerobic biodegradability of non-herbaceous and herbaceous phytomass in biogas production. *Bioresource Technol.* 125, 226-232.

U

- Ure A.M. (1996). Single extraction schemes for soil analysis and related applications. *Sci. Total Environ.* 178, 3-10.

V

- Van der Kooij D., Visser A., Hijnen W.A.M. (1982). Determining the concentration of easily assimilable organic carbon in drinking water. *J. Am. Water Works Assoc.* 74, 540-545.
- Vaughan D., Ord B.G. (1985). Soil organic matter: a perspective on its nature, extraction, turnover and role in soil fertility. In: *Soil organic matter and biological activity*. Vaughan E.M.D., Malcom R.E., 1-36.
- Vaughan D., Malcom R.E. (1985). *Soil organic matter and biological activity*. Boston, Dordrecht.
- Vavilin V.A., Rytov S.V., Lokshina L.Y. (1996). A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. *Bioresource Technol.* 56, 229-237.
- Vavilin V.A., Fernandez B., Palatsi J., Flotats X. (2008). Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview. *Waste Manage.* 28 (6), 941-953.
- VDI 4630: Fermentation of Organic Materials - Characterization of the Substrate, Sampling, Collection of Material Data, Fermentation Tests. VDI Guideline 4630. Verein Deutscher Ingenieure, Düsseldorf. Avril 2006.

- Veeken A., Hamelers B. (2000). Effect of substrate-seed mixing and leachate recirculation on solid state digestion of biowaste. *Water Sci. Technol* 41 (3), 255-262.
- Vernay P., Austruy A., Gauthier-Moussard C., Hitmi A. (2009). Germination et fonctionnement du système photosynthétique des végétaux comme bioindicateurs de pollution des sols. *Étude et Gestion des Sols*, 16 (3/4), 349-357.
- Vigier M.G. (1988) *Pratique des plans d'expériences – Méthodologie Taguchi*. Paris, Les Editions d'Organisation.
- Vindedahl A.M., Strehlau J.H., Arnold W.A., Penn R.L. (2016). Organic matter and iron oxide nanoparticles: Aggregation, interactions, and reactivity. *Environ. Sci. Nano*, 3 (3), 494-505.
- Von Lützow M., Kögel-Knabner I., Ekschmitt K., Matzner E., Guggenberger G., Marschner B., Flessa H. (2006). Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions - A review. *Eur. J. Soil Sci.* 57, 426-445.
- Von Lützow M., Kögel-Knabner I., Ekschmitt K., Flessa H., Guggenberger G., Matzner E., Marschner B. (2007). SOM fractionation methods: Relevance to functional pools and to stabilization mechanisms. *Soil Biol. Biochem.* 39 (9), 2183-2207.

W

- Walkley A., Black A. (1934). An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and propose modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.* 37, 29-38.
- Wang P., Lau I.W.C., Fang H.H.P., Zhou D. (2000). Landfill leachate treatment with combined UASB and fenton coagulation. *J. Environ. Sci. Health A* 35 (10), 1981-1988.
- Wang S., Lai J., Zhao X. (2012). Effect of landfill leachate irrigation on soil physiochemical properties and the growth of two herbaceous flowers. *Acta Ecologica Sinica* 32 (19), 6128-6137.
- Wang Y., Zhang Y., Wang J., Meng L. (2009). Effects of volatile fatty acid concentrations on methane yield and methanogenic bacteria. *Biomass Bioenerg.* 33 (5), 848-853.
- Wang Y.S., Byrd C.S., Barlaz M.A. (1994). Anaerobic biodegradability of cellulose and hemicellulose in excavated refuse samples using a biochemical methane potential assay. *J. Indus. Microbiol.* 13, 147-153.
- Wang Y.S., Odle W., Eleazer W.E., Barlaz M.A. (1997). Methane potential of food waste and anaerobic toxicity of leachate produced during food waste decomposition. *Waste Manage.* 22, 7-17.
- Washington State Department of Ecology (2003). An assessment of laboratory leaching tests for predicting the impacts of fill material on ground water and surface water quality – A report to the legislature. Publication No. 03-09-107, 6 p.

- Wattel-Koekkoek E.J., van Genuchten P.P., Buurman P., van Lagen B. (2001). Amount and composition of clay-associated soil organic matter in a range of kaolinitic and smectitic soils. *Geoderma* 99 (1-2), 27-49.
- Wehrhan A., Kasteel R., Simunek J., Groeneweg J., Vereecken H. (2007). Transport of sulfadiazine in soil columns - Experiments and modelling approaches. *J. Contam. Hydrol.* 89, 107-135.
- Weis M., Abbt-Barun G., Frimmel F.H. (1989). Humic-like substances from landfill leachates - Characterization and comparison with terrestrial and aquatic humic substances. *Sci. Total Environ.* 81/82, 343-352.
- Weishaar J.L., Aiken G.R., Bergamashi B.A., Farm M.S., Fujii R., Mopper K. (2003). Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4702-4708.
- Wens P., Vercauteren T., De Windt W., Verstraete W. (2001). Factors inhibiting anaerobic degradation in a landfill. In: *Proceedings Sardinia 2001, 8th International Waste Management and Landfill Symposium*, CISA publisher, Cagliari, Italy, 13-20.
- Wershaw R.L. (1994). Membrane-micelle model for humus in soils and sediments and its relation to humification (No. WSP - 2410). United States Geological Survey.
- Wershaw R. L. (2004). Evaluation of conceptual models of natural organic matter (humus) from a consideration of the chemical and biochemical processes of humification. Reston, Va: U.S. Dept. of the Interior, U.S. Geological Survey
- Williams P.T. (1998). Waste treatment and disposal. Department of fuel and energy, The University of Leeds, UK, England. John Wiley and Sons Ltd, 417 p.
- Wong M.H., Leung C.K. (1989). Landfill leachate as irrigation water for tree and vegetable crops. *Waste Manage. Res.* 7, 311-324.

X

- Xi B.D., He X.S., Wei Z.M., Jiang Y.H., Li D., Pan H.W., Liu H.L. (2012). The composition and mercury complexation characteristics of dissolved organic matter in landfill leachates with different ages. *Ecotox. Environ. Safe.* 86, 227-232.
- Xiaofeng L., Shuangyan Z., Delai Z., Jingping Z., Li L. (2014). Anaerobic co-digestion of food waste and landfill leachate in single-phase batch reactors. *Waste Manage.* 34 2278-2284.
- Xiaoli C., Shimaoka T., Qiang G., Youcai Z. (2008). Characterization of humic and fulvic acids extracted from landfill by elemental composition,¹³C CP/MAS NMR and TMAH-Py-GC/MS. *Waste Manage.* 28, 896-903.
- Xu Y.D., Yue D.B., Zhu Y., Nie Y.F. (2006). Fractionation of dissolved organic matter in mature landfill leachate and its recycling by ultrafiltration and evaporation combined processes. *Chemosphere* 64, 903-911.

Xydis G., Nanaki E., Koroneos C. (2013). Exergy analysis of biogas production from a municipal solid waste landfill. *Sustain. Energ. Technol. A.* 4, 20-28.

Y

Yingli Y., Xueling W., Jin L., Jia Y., Wenrui W., Ruxia S. (2010). Lead-induced phytotoxicity mechanism involved in seed germination and seedling growth of wheat (*Triticum aestivum* L.) *Ecotox. Environ. Saf.* 73, 1982-1987.

Yong R.N., Mohamed A.M.O., Warkentin B. (1992). Principles of contaminant transport in soils. Elsevier, Amsterdam, Netherlands. *Dev. in geotech. Eng.* 73, 327 pp.

Yu J., Zhou S., Wang W. (2010) Combined treatment of domestic wastewater with landfill leachate by using A²/O process. *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 81-88.

Yue D., Han B., Qi G., Cheng Y. (2011). Recovery of humic substances from landfill leachate via 2500 Da ultrafiltration membrane. *Water Resour. Manage. VI, WIT Transactions on Ecology and the Environment* 145, 737-746.

Yunus A., Smallman D.J., Stringfellow A., Beaven R., Powrie W. (2011). Characterisation of the recalcitrant organic compounds in leachates formed during the anaerobic biodegradation of waste. *Water Sci. Technol.* 64 (2), 311-319.

Z

Zalesny J.A., Zalesny Jr R.S., Wiese A.H., Sexton B.T., Hall R.B. (). Uptake of Macro- and Micro-Nutrients into Leaf, Woody, and Root Tissue of *Populus* after Irrigation with Landfill Leachate. *J. Sustain. Forest.* 27 (3), 303-327.

Zayen A., Mnif S., Aloui F., Fki F., Loukil S., Bouaziz M., Sayadi S. (2010). Anaerobic membrane bioreactor for the treatment of leachates from Jebel Chakir discharge in Tunisia. *J. Haz. Mat.* 177, 918-923.

Zech W., Haumaier L., Kögel-Knabner I. (1989). Changes in aromaticity and carbon distribution of soil organic matter due to pedogenesis. *Sci. Total Environ.* 81-82, 179-186.

Zech W., Ziegler F., Kogel-Knabner I., Haumaier L. (1992). Humic substances distribution and transformation in forest soils. *Sci. Total Environ.* 117-118, 155-174.

Zeikus J.G. (1977). The Biology of Methanogenic bacteria. *J. Bacteriol.* 41 (2), 514-541.

Zhang T., Ding L., Ren H. (2009). Pretreatment of ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. *J. Hazard. Mater.* 166, 911-915.

Zhang M.L., Sheng G.P., Mu Y., Li W.H., Yu H.Q., Harada H., Li Y.Y. (2009). Rapid and accurate determination of VFAs and ethanol in the effluent of an anaerobic H₂ - Producing bioreactor using near-infrared spectroscopy. *Water Res.* 43 (7), 1823-1830.

Zhao R., Novak J.T., Goldsmith C.D. (2012). Evaluation of on-site biological treatment for landfill leachates and its impact: a size distribution study. *Water Res.* 46 (12), 3837-3848.

- Ziegmann M., Abert M., Müller M., Frimmel F.H. (2010). Use of fluorescence fingerprints for the estimation of bloom formation and toxin production of *Microcystis aeruginosa*. *Water Res.* 44, 195-204.
- Zsolnay A., Baigar E., Jimenez M., Steinweg B., Saccomandi F. (1999). Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere* 38, 45-50.

NORMES

- NF EN 872 : Qualité de l'eau - Dosage des matières en suspension - Méthode par filtration sur filtre en fibres de verre. Juin 2005.
- NF EN 1276 : Antiseptiques et désinfectants chimiques - Essai quantitatif de suspension pour l'évaluation de l'activité bactéricide des antiseptiques et des désinfectants chimiques utilisés dans le domaine de l'agro-alimentaire, dans l'industrie, dans les domaines domestiques et en collectivité - Méthode d'essai et prescriptions (phase 2, étape 1). Mars 2010.
- NF EN 12457-2 : Caractérisation des déchets - Lixiviation - Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues - Partie 2 : essai en bûchée unique avec un rapport liquide-solide de 10 l/kg et une granularité inférieure à 4 mm (sans ou avec réduction de la granularité). Décembre 2002.
- NF EN 12879 : Caractérisation des boues - Détermination de la perte au feu de la matière sèche. Novembre 2000.
- NF EN 26777 : Qualité de l'eau - Dosage des nitrites - Méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire. Mai 1993.
- NF EN 27888 : Qualité de l'eau - Détermination de la conductivité électrique. Janvier 1994.
- NF EN ISO 6878 : Qualité de l'eau - Dosage du phosphore - Méthode spectrométrique au molybdate d'ammonium. Avril 2005.
- NF EN ISO 7890-3 : Qualité de l'eau - Dosage des nitrates. Partie 3 : Méthode spectrométrique avec l'acide sulfosalicylique. Décembre 1988.
- NF EN ISO 11734 : Qualité de l'eau - Évaluation de la biodégradabilité anaérobie "ultime" des composés organiques dans les boues de digesteurs - Méthode par mesurage de la production de biogaz. Novembre 1998.
- NF EN ISO 13395 : Qualité de l'eau - Détermination de l'azote nitreux et de l'azote nitrique et de la somme des deux par analyse en flux (CFA et FIA) et détection spectrométrique. Octobre 1996.
- NF T90-008 : Qualité de l'eau - Détermination du pH. Février 2001.
- NF T90-036 : Essais des eaux - Détermination de l'alcalinité (titre alcalimétrique et titre alcalimétrique complet). Juillet 1977.
- NF T90-101 : Qualité de l'eau - Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO). Février 2001.
- NF U42-001 : Engrais - Dénominations et spécifications - Partie 1 : Engrais minéraux. Octobre 2011.
- NF U44-051 : Amendements organiques - Dénominations, spécifications et marquage. Avril 2006.
- NF U44-095 : Amendements organiques - Composts contenant des matières d'intérêt agronomique, issues du traitement des eaux. Mai 2002.

NF X 31-201 : Qualité du sol - Essai d'inhibition de germination de semences par une substance. Octobre 1982.

NF X 31-202 : Qualité du sol - Essai d'inhibition de la croissance des végétaux par une substance. Septembre 1986.

OCDE. Essai n°312 : Lixiviation sur des colonnes de sol. Lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques, Section 3. Avril 2004.

TEXTES REGLEMENTAIRES

Arrêté du 09/09/97 relatif aux installations de stockage de déchets non dangereux. JO n°229 du 2 octobre 1997.

Arrêté du 23/11/2011 relatif aux prescriptions générales applicables aux installations classées pour la protection de l'environnement soumises à déclaration sous la rubrique 2791. JO n° 280 du 3 décembre 2011.

Arrêté du 15/02/2016 relatif aux installations de stockage de déchets non dangereux. JO n° 69 du 22 mars 2016.

Directive-cadre n°2008/98/CE du 19/11/2008 relative aux déchets. JOUE n°L312 du 22 novembre 2008.

Directive-cadre n°75/442/CEE du 15/07/1975 relative aux déchets. JOCE n°L194 du 25 juillet 1975 (Abrogée).

Directive n°1999/31/CE du 26/04/1999 relative à la mise en décharge. JOCE n°L182 du 16 juillet 1999 et rectification JOCE n°L282 du 5 novembre 1999.

LOI n°2015-991 du 7/08/2015 portant nouvelle organisation territoriale de la République (1). JORF n°0182 du 8 août 2015.

Loi n°2010-788 du 12/07/10 portant engagement national pour l'environnement. JO n°160 du 13 juillet 2010 (Loi Grenelle II).

Loi n°2009-967 du 3/08/2009 de programmation relative à la mise en œuvre du Grenelle de l'environnement (1). JORF n°0179 du 5 août 2009 (Loi Grenelle I).

Loi n°2005-1319 du 26/10/2005 portant diverses dispositions d'adaptation au droit communautaire dans le domaine de l'environnement (1). JORF n°251 du 27 octobre 2005.

Loi n°92-646 du 13/07/1992 relative à l'élimination des déchets ainsi qu'aux installations classées pour la protection de l'environnement. JORF n°162 du 14 juillet 1992.

SITES INTERNET

Eurostat : <http://ec.europa.eu/eurostat/fr/home> (consulté en mars 2016).

EurObserv'ER : <http://www.eurobserv-er.org/biogas-barometer-2014/> (consulté en septembre 2016).

SINOE déchets : <http://carto.sinoe.org/carto/methanisation/flash#> (consulté en septembre 2016).

ANNEXES

Annexe 1 : Synthèse des textes fondamentaux en matière de gestion des déchets ménagers et assimilés**Tableau 70 : Textes fondamentaux en matière de gestion des déchets**

Domaine	Législation européenne	Législation française	Lignes directrices
Gestion et traitement des déchets	Directive-cadre n°75/442/CEE du 15/07/1975 relative aux déchets (Abrogée)	Loi n°75-663 du 15/07/1975 Relative à l'élimination des déchets et à la récupération des matériaux (Abrogée)	<ul style="list-style-type: none"> - Définition du déchet ; - Réglementation des diverses activités autour des déchets ; - Elimination des DND assurée par les communes ou leurs groupements ; - Incitation à la valorisation des déchets ; - Application du principe du pollueur payeur.
		Loi n°92-646 du 13/07/1992 Relative à l'élimination des déchets	<ul style="list-style-type: none"> - Définition du déchet ultime ; - Fermeture des décharges sauvages avant le 01/07/2002 ; - Restriction de l'enfouissement aux déchets ultimes uniquement ; - Mise en place des plans départementaux d'élimination des déchets ménagers ; - Valorisation (matière ou énergétique), réemploi, recyclage des déchets : développement du tri et du compostage ; - Prévention et réduction de la production et de la nocivité des déchets en amont (éco-conception) ; - Responsabilisation des exploitants d'ISDND vis-à-vis de leurs sites ; - Création de la taxe générale sur les activités polluantes (TGAP).
	Directive-cadre n°2008/98/CE du 19/11/2008 relative aux déchets	Ordonnance n°2010-1579 du 17/12/2010 Portant diverses dispositions d'adaptation au droit de l'Union européenne dans le domaine des déchets (Transposition de la partie législative de la Directive-cadre n°2008/98/CE)	<ul style="list-style-type: none"> - Définitions de notions de base (déchets, producteur, prévention, etc.) ; - Hiérarchie dans la gestion des déchets ; - Distinction entre déchet et non déchet ; possibilité de sortie du statut de déchets ; - Plans de prévention et de gestion des déchets ; - Collecte sélective des déchets valorisables d'ici à 2015.
		Décret n°2011-828 du 11/07/2011 Portant diverses dispositions relatives à la prévention et à la gestion des déchets (Transposition de la partie réglementaire de la Directive-cadre n°2008/98/CE Application de la Loi Grenelle II)	<ul style="list-style-type: none"> - Précisions sur les plans départementaux de prévention et de gestion des déchets non dangereux ; - Limitation des capacités de stockage et d'incinération à 60% des DND produits dans le département ; - Obligation de tri et de collecte séparée des biodéchets par les gros producteurs en vue de leur valorisation organique.

Tableau 70 : Textes fondamentaux en matière de gestion des déchets (suite)

Domaine	Législation européenne	Législation française	Lignes directrices
Enfouissement	-	<p style="text-align: center;">Circulaire du 11/03/1987 Relative à la mise en décharge contrôlée – ou centre d'enfouissement technique – de résidus urbains</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Prescriptions concernant l'implantation des sites ; - Aménagements relatifs à la prévention de la pollution des eaux (étanchéification éventuelle) ; - Mode d'exploitation en casiers ; - Drainage des lixiviats qui doivent être stockés et traités ; - Drainage du biogaz généré ; - Aménagement et surveillance post exploitation.
	<p style="text-align: center;">Directive n°1999/31/CE du 26/04/1999 relative à la mise en décharge</p>	<p style="text-align: center;">Arrêté ministériel du 09/09/1997 Relatif aux ISDND</p> <p style="text-align: center;">Loi n°2005-1319 du 26/12/2005 Relative à la mise en décharge des déchets</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Exigences concernant la conception, l'exploitation, la réhabilitation et la post-exploitation des ISDND (p. ex. suivi et contrôle des rejets) ; - Définition des différentes catégories d'installation de stockage des déchets ; - Réduction de la part des déchets biodégradables mise en décharge ; - Liste des déchets non admis (pneus, déchets liquides, explosifs, etc.).
		<p style="text-align: center;">Circulaire du 28/06/01 Relative à la gestion des déchets organiques</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Indications/conseils à destination des Préfets sur la gestion biologique des DND.

Annexe 2 : Mise en œuvre de la méthode de Taguchi

A. Choix de la matrice d'expériences

Taguchi a mis au point une collection de tables (ou matrices) d'expériences simplifiant et fiabilisant considérablement la réalisation d'une expérimentation. Ces tables sont présentées sous forme d'un tableau dans lequel chaque ligne correspond à un essai expérimental indiquant les niveaux que doivent prendre les facteurs étudiés.

La première étape de la méthode de Taguchi consiste à choisir la table orthogonale la plus appropriée à l'étude parmi les matrices déjà existantes⁴¹. Ce choix constitue la seule difficulté de mise en œuvre de ce type de plan d'expériences. Pour sélectionner la matrice, il faut d'abord déterminer ses dimensions, c'est-à-dire le nombre d'essais à réaliser (T) ainsi que le nombre de colonnes (C), correspondant au nombre d'éléments composant le modèle (M) (facteurs et interactions éventuelles) qui est alors placé comme un élément clé de la stratégie de ce type de plans d'expériences. Plusieurs éléments doivent ainsi être déterminés successivement :

- Les facteurs à étudier, leurs modalités et leurs interactions ;
- Le modèle de l'étude ;
- Le degré de liberté du modèle ;
- Le plus petit multiple commun du modèle.

a. Facteurs et interactions

Tous les facteurs et interactions considérés comme ayant une influence sur la réponse de l'expérience doivent être pris en compte.

Lorsque l'effet du facteur F_i dépend du niveau du facteur F_j , il y a interaction entre ces 2 facteurs. Elle est notée $F_i F_j$.

Le nombre de modalités du facteur F_i est noté n_i .

Exemple : L'examineur souhaite fabriquer un plastique le plus résistant possible. Pour cela, il fait varier 3 paramètres (F_1 , F_2 et F_3) selon 3 modalités (A, B et C) à chaque fois. Il considère l'interaction $[F_1 F_2]$ et néglige les interactions $[F_1 F_3]$ et $[F_2 F_3]$. La réponse souhaitée doit être minimale.

$$\Leftrightarrow n_1 = n_2 = n_3 = 3$$

41 Suite à la première série de tables orthogonales prêtes à l'emploi données par Taguchi et Konishi (1987), Vigier (1988) et Schimmerling et al. (1998) en ont proposé de nouvelles.

b. Modèle du phénomène

De manière générale, le modèle (M) correspond à une expression linéaire de la variable réponse en fonction des facteurs et des interactions supposés avoir un effet sur la réponse. Les coefficients du modèle ne peuvent être déterminés qu'après avoir réalisé les expériences. En leur absence, le modèle est écrit d'une manière symbolique selon l'Équation 39.

Équation 39 : $Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n)$ (M)

Y : Réponse ; sortie du système

X_i : Facteurs ou interactions ; entrées du système

f : Modèle mathématique expliquant le mieux les variations de la réponse selon les différentes valeurs données aux X_i

Exemple :

⇒ $Y = \ell + F_1 + F_2 + F_3 + [F_1F_2]$ avec ℓ : terme constant du modèle linéaire correspondant à la moyenne des réponses de tous les essais du plan d'expériences (\bar{Y})

c. Degré de liberté du modèle

Le nombre de degrés de liberté (ddl) d'une « action » (effet d'un facteur ou d'une interaction) est égal au nombre de coefficients indépendants qui permettent de la caractériser.

Le degré de liberté présente plusieurs expressions en fonction de ce à quoi il fait référence :

- Degré de liberté du facteur F_i : $ddl_i = n_i - 1$;
- Degré de liberté de l'interaction $[F_iF_j]$: $ddl_{ij} = (n_i - 1) \times (n_j - 1)$;
- Degré de liberté du modèle M : $ddl_M = \sum ddl_i + \sum ddl_{ij}$.

Exemple :

⇒ $ddl_1 = ddl_2 = ddl_3 = 2$

⇒ $ddl_{12} = 4$

⇒ $ddl_M = 10$

d. Plus petit commun multiple

Du fait de l'orthogonalité des facteurs F_i et F_j , le nombre d'expériences (T) du plan est un multiple du produit ($n_i \times n_j$) ; de même pour tous les autres couples de facteurs orthogonaux. T doit alors être un multiple de tous les produits 2 à 2 des nombres de modalités. Dans le cas le plus

favorable, le nombre d'essais sera égal au plus petit commun multiple (PPCM) de tous ces produits, sinon il sera un multiple de ce PPCM⁴².

Exemple :

⇒ Pour les couples d'éléments F_1F_2 , F_1F_3 et F_2F_3 : $(n_1 \times n_2) = (n_1 \times n_3) = (n_2 \times n_3) = 9$

⇒ Pour le couple $F_3[F_1F_2]$: $n_3 \times (n_1 \times n_2) = 27$

→ PPCM = 27

e. Sélection d'une matrice

Avant de sélectionner une matrice d'expériences de Taguchi, il faut déterminer le nombre total d'essais (T) à réaliser correspondant au nombre de lignes de la matrice. Pour cela, il faut utiliser la relation suivante : **T = k x PPCM**

Avec **T ≥ ddl_M** et k un entier positif choisi par l'expérimentateur⁴³.

D'autre part, l'expérimentateur a juste besoin d'autant de colonnes que le modèle a d'éléments (facteurs et interactions). Le nombre de colonnes (C) de la table à choisir doit donc être au moins égale au nombre d'éléments du modèle et les colonnes supplémentaires de la matrice ne seront pas utilisées.

Si tous les facteurs ont le même nombre de niveaux, la table est alors notée **L_T(n^f)** :

- T : nombre d'expériences ;
- n : nombre de modalités par facteur ;
- f : nombre de facteurs.

Si 2 groupes de facteurs ont un nombre de niveaux différents, la table est alors notée **L_T(n^fm^g)** :

- T : nombre d'expériences ;
- n : nombre de modalités par facteur du premier groupe ;
- f : nombre de facteurs du premier groupe ;
- m : nombre de modalités par facteur du second groupe ;
- g : nombre de facteurs du second groupe.

Exemple :

⇒ T = 27k et k = 1 pour réaliser le moins d'expériences possible

42 Dans le cas où le modèle comprend également des interactions, il faut introduire des conditions exprimant que les interactions entre 2 facteurs sont orthogonales aux autres facteurs ainsi qu'aux autres interactions disjointes.

43 Pour réaliser le moins d'essais, il est préférable de prendre k le plus petit possible.

→ $T = 27$ ($T \geq 10$ vérifié)

⇒ $C = 4$

⇒ L'expérimentateur cherche donc une table de Taguchi à 27 lignes dont le nombre de colonnes est supérieur ou égal à 4 (3 facteurs et 1 interaction) et le nombre de niveaux de tous les facteurs égal à 3.

→ La table $L_{27}(3^{13})$ correspond (Tableau 71).

Tableau 71 : Matrice de Taguchi $L_{27}(3^{13})$ (13 facteurs à 3 niveaux)

N° essai	Facteurs et interactions (si elles sont considérées)												
	n°1	n°2	n°3	n°4	n°5	n°6	n°7	n°8	n°9	n°10	n°11	n°12	n°13
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	X_8	X_9	X_{10}	X_{11}	X_{12}	X_{13}
1	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
2	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B
...
27	C	C	B	A	C	B	A	B	A	C	A	C	B

B. Utilisation de la matrice d'expériences

a. Plan saturé ou non

Lorsque toutes les colonnes disponibles d'une matrice sont affectées à des facteurs et éventuellement des interactions, le plan factoriel fractionnaire est dit « saturé ». Cette saturation se traduit par le fait que le ddl_M est égal au nombre d'expériences T . Les plans saturés ne permettent pas l'identification et l'estimation des interactions. Ils permettent cependant d'évaluer l'effet moyen de chacun des facteurs. Chacune des interactions se trouve répartie dans toutes les colonnes, si bien que l'estimation des effets moyens des facteurs peut être faussée par l'existence d'interactions. Le biais introduit est considéré comme sensiblement uniforme.

Cependant, les facteurs d'une étude n'occupent pas forcément toutes les colonnes d'une matrice d'expériences. Le plan est alors dit « non saturé ». Cette insaturation se traduit par le fait que le ddl_M est strictement inférieur à T . Il est alors possible d'augmenter le nombre de ddl en ajoutant des facteurs ou interactions ; les colonnes disponibles leur étant affectées.

Les plans non saturés permettent une meilleure évaluation des interactions par rapport à ceux qui sont saturés. Toutefois, seuls les plans factoriels complets permettent l'étude précise et exhaustive des interactions (Alexis J. et P., 1999).

Exemple :

⇒ Seules 4 colonnes sur 13 de la table $L_{27}(3^{13})$ seront exploitées. Ce plan est donc non saturé.

b. Affectation des colonnes aux facteurs

Les essais sont réalisés dans un ordre chronologique selon leur présentation dans la table de Taguchi. La place de chaque facteur dans les colonnes de la matrice a son importance et elle est

choisie selon la difficulté de réalisation du facteur dans l'expérience : le facteur le plus difficile à modifier présente le moins de changements de niveaux possibles. Les facteurs peuvent ainsi être regroupés par degrés de difficulté de réalisation.

Exemple :

L'examineur considère le niveau de difficulté croissant suivant entre les facteurs : $F_3 < F_1 < F_2$.

- ⇒ F_2 , le facteur ayant les niveaux les plus difficiles à changer, occupe la colonne n°1 de la matrice $L_{27}(3^{13})$ (Tableau 71) qui compte seulement 2 changements,
 - ⇒ F_1 occupe la colonne n°2,
 - ⇒ F_3 occupe la colonne n°5 qui compte le plus de changements,
 - ⇒ L'interaction F_1F_2 occupe la colonne n°3⁴⁴.
- ➔ Le plan d'expérience à mener pour répondre à l'Exemple est alors donné Tableau 72.

Tableau 72 : Plan d'expérience de l'Exemple

	Facteurs et interactions			
	n°1	n°2	n°3	n°5
N° essai	F_2	F_1	F_1F_2	F_3
1	A	A	A	A
2	A	A	A	B
...
27	C	C	B	C

c. Suivi de la réponse

La réponse (Y) correspond à la sortie du système préalablement déterminée et suivie au cours des essais. Une fois les essais réalisés, les réponses de chaque expérience peuvent venir compléter le plan.

Exemple :

- ⇒ Les réponses des essais de l'Exemple sont donnés Tableau 73. Pour rappel, il s'agit ici de la résistance du plastique.

Tableau 73 : Plan d'expérience et réponses de l'Exemple

N° essais	Facteurs et interactions				Réponses
	F_2	F_1	F_1F_2	F_3	
1	A	A	A	A	18,75
2	A	A	A	B	15,75
3	A	A	A	C	18,25

44 La table $L_{27}(3^{13})$ permet le calcul des interactions (Taguchi et Konishi, 1987).

Tableau 73 : Plan d'expérience et réponses de l'Exemple (suite)

N° essais	Facteurs et interactions				Réponses
	F ₂	F ₁	F ₁ F ₂	F ₃	
4	A	B	B	A	17,75
5	A	B	B	B	22,5
6	A	B	B	C	15,75
7	A	C	C	A	19,5
8	A	C	C	B	16
9	A	C	C	C	15,75
10	B	A	B	A	23,5
11	B	A	B	B	18,5
12	B	A	B	C	18
13	B	B	C	A	20,25
14	B	B	C	B	20,5
15	B	B	C	C	18,5
16	B	C	A	A	21,75
17	B	C	A	B	23,5
18	B	C	A	C	22
19	C	A	C	A	23,5
20	C	A	C	B	16
21	C	A	C	C	21,75
22	C	B	A	A	17,5
23	C	B	A	B	27,25
24	C	B	A	C	21
25	C	C	B	A	23,5
26	C	C	B	B	21,25
27	C	C	B	C	18

C. Dépouillement, interprétation et validation des résultats

a. Méthode classique des plans factoriels orthogonaux à variabilité naturelle négligeable

Le dépouillement des plans orthogonaux classiques fait uniquement appel à la notion de moyenne.

L'effet global ainsi que les effets moyens des facteurs et interactions doivent tout d'abord être évalués.

Du fait de la propriété d'orthogonalité (les différentes modalités prises par chacun des facteurs sont représentées un même nombre de fois), une bonne estimation de la valeur moyenne de l'ensemble des combinaisons possibles peut être obtenue en moyennant tous les résultats d'essais. Cet effet global est noté \bar{Y} .

L'influence de la modalité A du facteur F_i peut être caractérisée par la moyenne des résultats des essais pour lesquels ce facteur a pris la modalité A (\bar{Y}_{F_iA}). Pour les mêmes raisons d'orthogonalité que précédemment, cette moyenne est une bonne estimation de ce qui se passerait pour l'ensemble des combinaisons possibles. L'effet moyen de la modalité A du facteur F_i sur la réponse (e_{F_iA}) peut être défini par référence à la moyenne générale selon l'Équation 40.

Équation 40 : $e_{F_iA} = \bar{Y}_{F_iA} - \bar{Y}$

Soit $\bar{Y}_{F_iA F_jA}$ la valeur moyenne calculée sur l'ensemble des essais présentant à la fois la modalité A du facteur F_i et la modalité A du facteur F_j . En l'absence d'interaction entre F_i et F_j , cette valeur peut être estimée à l'aide de leurs effets (Équation 41).

Équation 41 : $\bar{Y}_{F_iA F_jA} = \bar{Y} + e_{F_iA} + e_{F_jA}$

Cependant, dans la mesure où il y a interaction, cette estimation est erronée et, par définition, l'effet moyen de l'interaction doit être ajouté à l'Équation 41 pour obtenir $\bar{Y}_{F_iA F_jA}$ (Équation 42).

Équation 42 : $\bar{Y}_{F_iA F_jA} = \bar{Y} + e_{F_iA} + e_{F_jA} + e_{F_i F_jA}$

L'effet de l'interaction est alors défini par l'Équation 43.

Équation 43 : $e_{F_iA F_jA} = \bar{Y}_{F_iA F_jA} - \bar{Y} - e_{F_iA} - e_{F_jA}$

Les effets moyens des facteurs et interactions sur la réponse peuvent être présentés de 2 façons distinctes :

- Via l'exploitation du modèle du plan d'expériences : Les coefficients du modèle (M) défini partie 0, peuvent être précisés avec les effets moyens des facteurs et interactions calculés avec l'Équation 40 et l'Équation 43 ;
- Graphiquement via le diagramme des effets, représentant de manière visuelle l'impact de chacun des facteurs, permet de comparer leurs effets.

Le modèle est utile pour l'analyste. Il sert à prévoir, à optimiser la réponse et à hiérarchiser les effets. Toutefois, les graphes sont indispensables à l'interprétation des résultats et plus utiles pour la communication et la compréhension des rapports d'essais par un public non averti (Schimmerling *et al.*, 1998).

Les diagrammes des effets peuvent être exploités sous 2 formes différentes : le graphe des réponses moyennes (\bar{Y}_{F_A} , $\bar{Y}_{F_1A F_2A}$) ou le graphe des effets moyens des facteurs (e_{F_A} , $e_{F_1A F_2A}$). La seconde variante est préférentiellement utilisée par rapport à la première (Schimmerling *et al.*, 1998). De plus, les facteurs et les interactions sont présentés sur 2 diagrammes distincts.

Les couples facteur/niveau optimaux peuvent alors être sélectionnés en fonction de l'objectif du plan (maximiser ou minimiser une performance ; rechercher les valeurs nominales pour les réponses ; réduire la variabilité indésirable occasionnée par des facteurs de bruit ; etc.). Lorsque la combinaison de couples ne figure pas dans le plan d'expérience, la solution est dite « hors plan ». Dans un tel cas, il est nécessaire d'approuver la solution identifiée. Pour cela, un essai de validation doit être entrepris avec la combinaison en question et les résultats obtenus sont comparés à la solution théorique donnée par le modèle.

Pour calculer la réponse d'une combinaison quelconque du domaine d'intérêt, il faut additionner :

- Le terme constant ℓ correspondant à la moyenne des réponses ;
- Pour chaque facteur, l'effet moyen correspondant au niveau de la combinaison ;
- Pour chaque interaction entre 2 facteurs présents dans la combinaison, l'effet correspondant aux niveaux de ceux-ci.

Le calcul de la réponse pour une combinaison donnée est relativement simple lorsque le nombre d'interactions est faible. Il devient vite plus compliqué dès lors que les interactions se multiplient et surtout quand un ou plusieurs facteurs sont présents simultanément dans plusieurs interactions. Dans ce dernier cas l'élaboration d'une procédure informatique permettra de réaliser plus facilement les calculs.

Exemple : En considérant les réponses du Tableau 73 :

$$\Rightarrow \text{L'effet global vaut : } \bar{Y} = \frac{\sum_{i=1}^{i=27} Y_i}{27} = 19,86$$

\Rightarrow Les effets moyens des facteurs sur la réponse sont calculés à partir de l'Équation 40 et l'Équation 43 et sont synthétisés dans le Tableau 74.

Tableau 74 : Effets moyens sur la réponse

Effets moyens des facteurs sur la réponse				Effet moyen de l'interaction F_1F_2 sur la réponse				
	A	B	C			F_2		
					A	B	C	
F_1	-0,53	0,25	0,28	F_1	A	0,33	-0,19	-0,14
F_2	-2,08	0,86	1,22		B	0,64	-1,22	0,58
F_3	0,81	0,28	-1,08		C	-0,97	1,42	-0,44

⇒ Le modèle s'écrit : $Y = \ell + \begin{bmatrix} e_{F_1A} & e_{F_1B} & e_{F_1C} \end{bmatrix} F_1 + \begin{bmatrix} e_{F_2A} & e_{F_2B} & e_{F_2C} \end{bmatrix} F_2 + \begin{bmatrix} e_{F_3A} & e_{F_3B} & e_{F_3C} \end{bmatrix} F_3$

$$+ \begin{vmatrix} e_{F_1AF_2A} & e_{F_1AF_2B} & e_{F_1AF_2C} \\ e_{F_1BF_2A} & e_{F_1BF_2B} & e_{F_1BF_2C} \\ e_{F_1CF_2A} & e_{F_1CF_2B} & e_{F_1CF_2C} \end{vmatrix} F_1 F_2$$

D'où :

$$Y = 19,86 + \begin{bmatrix} -0,53 & 0,25 & 0,28 \end{bmatrix} F_1 + \begin{bmatrix} -2,08 & 0,86 & 1,22 \end{bmatrix} F_2 + \begin{bmatrix} 0,81 & 0,28 & -1,08 \end{bmatrix} F_3 + \begin{vmatrix} 0,33 & -0,19 & -0,14 \\ 0,64 & -1,22 & 0,58 \\ -0,97 & 1,42 & -0,44 \end{vmatrix} F_1 F_2$$

⇒ Le diagramme des effets moyens des facteurs est présenté Figure 73. En revanche, le diagramme des effets moyens de l'interaction F_1F_2 n'est pas donné car trop complexe à réaliser. Dans ce cas-là, il faut se référer au modèle du plan d'expériences pour conclure sur les interactions.

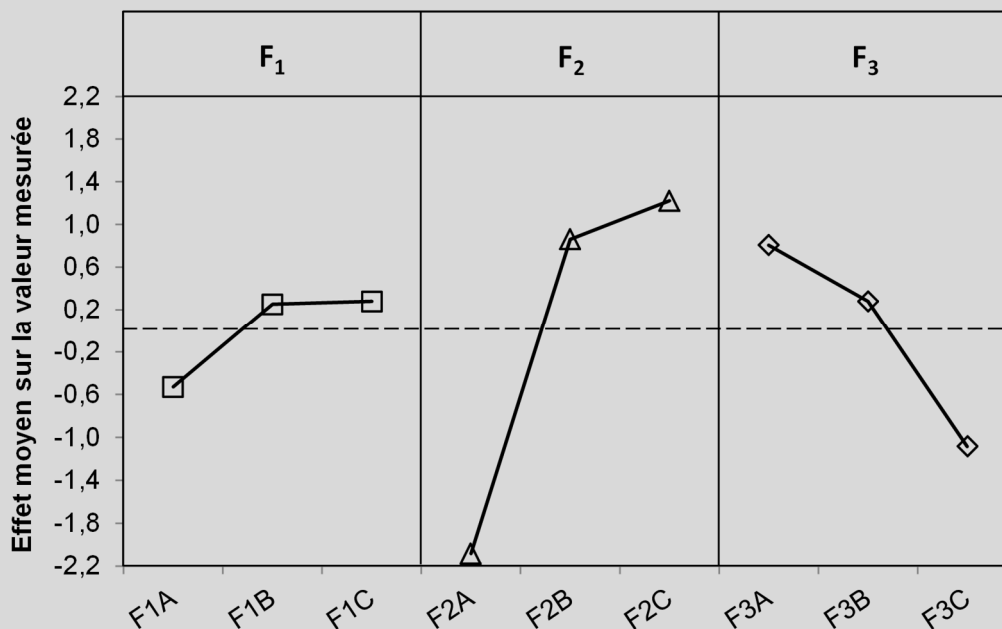


Figure 73 : Diagramme des effets moyens des facteurs sur la réponse

⇒ Le facteur F_2 présente le plus fort impact sur la réponse (écart type et pente les plus importants) et la réponse minimale de 16,50 est obtenue pour la combinaison $F_1A F_2A F_3C$:

$$Y = 19,86 - 0,53 - 2,08 - 1,08 + 0,33 = 16,50$$

b. Méthode de Taguchi

La supériorité de la méthode de Taguchi sur la méthode classique des plans d'expériences tient à l'utilisation d'un indicateur de performance : le ratio Signal/Bruit.

Il prend simultanément en compte :

- La valeur souhaitable, à atteindre : le Signal ;
- La variabilité indésirable de cette valeur, à combattre : le Bruit.

Au préalable, il est indispensable d'aborder le concept de fonction « Perte de qualité » développé par Taguchi car le ratio Signal/Bruit en découle directement.

- **La fonction perte de qualité**

La fonction Perte de qualité élaborée par Taguchi permet de quantifier, en termes de perte financière, les conséquences pour le fabricant et pour ses clients du niveau de qualité (aptitude à satisfaire les besoins des utilisateurs) d'un produit ou d'un service. Selon ce concept, la perte apparaît lorsque le produit se trouve hors spécifications, mais également quand il est à l'intérieur de l'intervalle de tolérance. En effet, **Taguchi** postule que le client achète le centre de la spécification (la cible) et qu'il subit les tolérances. La réduction des écarts par rapport à la valeur nominale permet alors de minimiser la perte de qualité. Ainsi, bien que les tolérances fassent partie du contrat, le processus doit être réglé chaque fois que le décalage atteint une fraction de la tolérance. Lorsque le résultat est proche de la valeur seuil (inférieure ou supérieure), le coût lié à la perte est déjà très élevé (Figure 74).

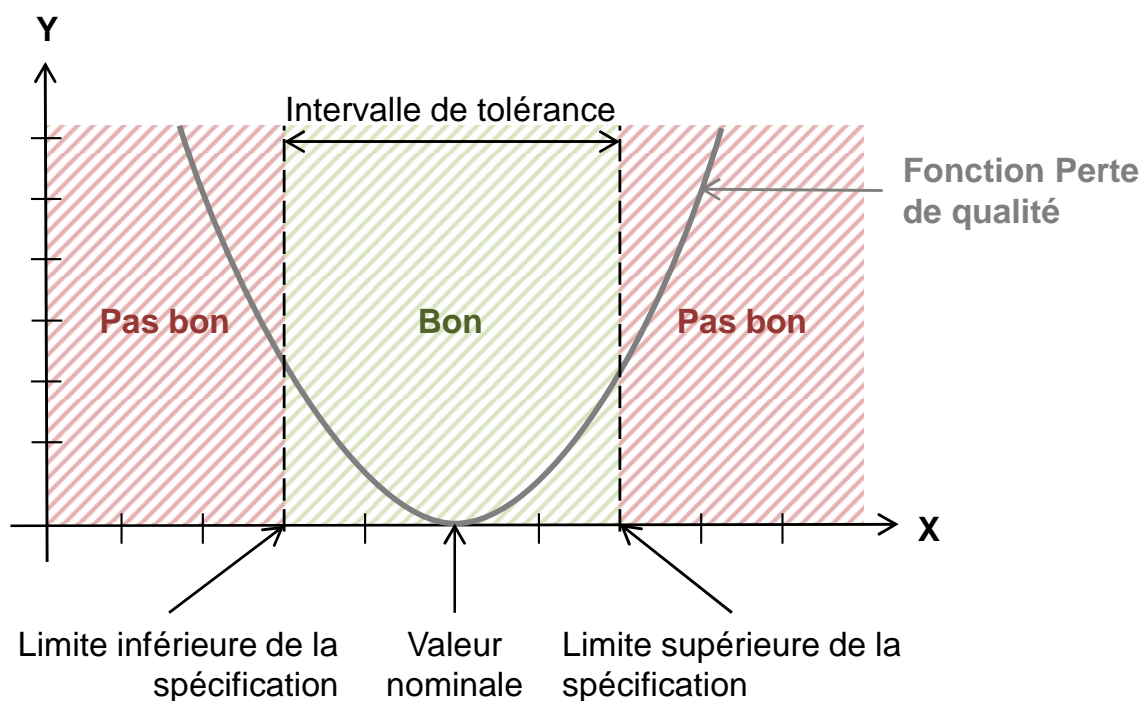


Figure 74 : Concept de la fonction Perte de qualité

L'expression mathématique de la fonction « Perte de qualité » diffère selon 3 types de critères de qualité à optimiser :

- Critère ciblé : l'optimum correspond à la valeur nominale (= cible) ;
- Critère à minimiser : « plus c'est petit mieux c'est » ;
- Critère à maximiser : « plus c'est grand mieux c'est ».

- **Le ratio Signal/Bruit**

L'objectif d'un plan d'expériences est d'atteindre les performances⁴⁵ souhaitées en fixant les valeurs des paramètres d'entrée d'un produit ou d'un processus de fabrication afin qu'il ait un minimum de sensibilité aux bruits, c'est-à-dire aux facteurs non contrôlables. Le Signal et le Bruit sont donc à optimiser solidairement. En effet, il n'y a aucun intérêt à obtenir pour un lot de pièces, une cote moyenne \bar{Y} conforme à la valeur nominale fixée, si les cotes individuelles des pièces présentent une dispersion importante autour de cette moyenne (situation n°1, Figure 75). De même, l'obtention d'une dispersion très faible dans un processus de fabrication est insuffisante à elle seule si la performance atteinte ne correspond pas à la cible visée (situation n°2, Figure 75).

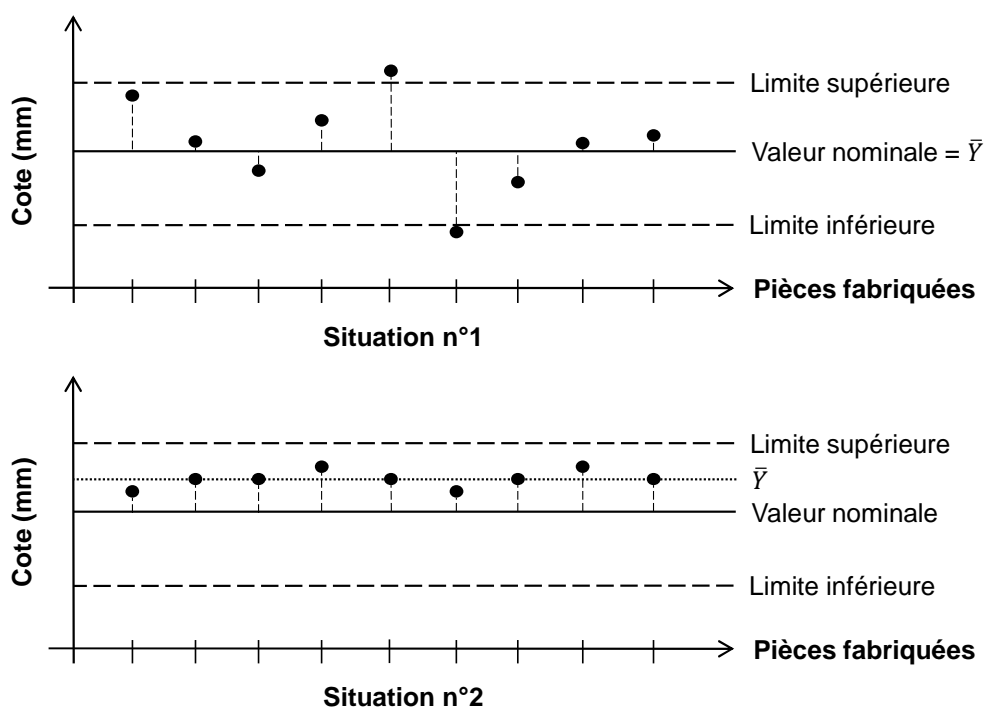


Figure 75 : Exemple de dispersion des réponses

Pour évaluer la performance, les sorties souhaitées ainsi que celles considérées comme indésirables (à éviter) doivent être prises en compte, les premières correspondant aux Signaux et les secondes aux Bruits. Taguchi a mis en place une mesure synthétique de cette performance : le ratio Signal/Bruit (S/N)⁴⁶ exprimé en décibel (dB). Il découle directement de la fonction « Perte de qualité » et prend en compte simultanément moyenne et écart-type, contrairement aux modalités statistiques classiques qui traitent ces deux composantes de manière séparée. Ce ratio

⁴⁵ Sortie d'un système soumis à une ou plusieurs entrées.

⁴⁶ L'abréviation utilisée vient de l'expression anglaise : Signal/Noise Ratio.

S/N sera donc utilisé en priorité par rapport aux effets moyens des facteurs sur la réponse pour procéder au choix des couples facteur/niveau optimaux.

Selon que le critère de qualité est ciblé (Équation 44 et Équation 45), à minimiser (Équation 46) ou à maximiser (Équation 47), le ratio S/N n'a pas la même expression mathématique (Fowlkes 1995; Taguchi, 1999; Taguchi, 2004).

$$\text{Équation 44 : } S/N = 10 \log_{10} \left[\left(\frac{\bar{Y}}{\sigma} \right)^2 - \left(\frac{1}{n} \right) \right] \text{ pour les valeurs toutes positives}$$

$$\text{Équation 45 : } S/N = -10 \log_{10} \sigma^2 \text{ pour les valeurs positives et négatives}$$

$$\text{Équation 46 : } S/N = -10 \log_{10} (\sigma^2 + \bar{Y}^2)$$

$$\text{Équation 47 : } S/N = -10 \log_{10} \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{Y_i^2} \right) \approx -10 \log_{10} \left[\frac{1}{\bar{Y}^2} \left(1 + \frac{3\sigma^2}{\bar{Y}^2} \right) \right]$$

\bar{Y} : Moyenne arithmétique des réponses

σ : Ecart type des réponses

n : Nombre de mesures effectuées

Y_i : Réponse de l'expérience i

Le ratio S/N est calculé pour chacun des essais du plan selon l'Équation 44, l'Équation 45, l'Équation 46 ou l'Équation 47. Il est donc caractéristique de la dispersion autour de la moyenne obtenue, pour la combinaison correspondante des niveaux des facteurs testés. Chaque combinaison des niveaux étant exposée à un spectre diversifié de facteurs bruits, le ratio S/N est un indicateur de robustesse aux bruits. L'interprétation du ratio S/N est identique quel que soit le critère de qualité : la performance est d'autant plus grande que le ratio est élevé.

L'effet moyen des facteurs sur le ratio S/N (e'_{F_iA}) vient compléter celui sur la valeur mesurée pour chaque essai (Équation 48). Le ratio S/N moyen pour chaque niveau de facteur ($\overline{S/N}_{F_iA}$) est calculé de la même manière que dans le cas de la méthode classique des plans factoriels orthogonaux à variabilité naturelle négligeable.

$$\text{Équation 48 : } e'_{F_iA} = \overline{S/N}_{F_iA} - \overline{S/N}$$

e'_{F_iA} : Effet moyen de la modalité A du facteur F_i sur le ratio S/N (en dB)

$\overline{S/N}_{F_iA}$: Moyenne des ratios S/N pour lesquels le facteur F_i a pris la modalité A (en dB)

$\overline{S/N}$: Moyenne de tous les ratios S/N des essais du plan d'expériences (en dB)

De manière analogue à l'Équation 43, l'effet moyen de l'interaction $[F_i F_j]$ sur le ratio S/N ($e'_{F_i F_j A}$) est donné par l'Équation 49.

$$\text{Équation 49 : } e'_{F_i F_j A} = \overline{S/N}_{F_i F_j A} - \overline{S/N} - e'_{F_i A} - e'_{F_j A}$$

Pour les mêmes justifications qu'au paragraphe 0, le diagramme des effets moyens des facteurs sur le ratio S/N ($e'_{F_i A}$, $e'_{F_i F_j A}$) est tracé pour l'interprétation du plan et le choix des niveaux qui maximisent la valeur algébrique du ratio S/N.

Si aucune interaction significative n'est considérée entre les facteurs, les valeurs prévisionnelles théoriques du ratio S/N ($S/N_{\text{prévisionnel}}$) et de la réponse ($Y_{\text{prévisionnelle}}$) de la combinaison optimale peuvent être évaluées selon l'Équation 50 et l'Équation 51. En revanche, si une ou plusieurs interactions sont retenues, il n'est pas possible de calculer ces valeurs prévisionnelles théoriques.

$$\text{Équation 50 : } Y_{\text{prévisionnelle}} = \sum e + \bar{Y}$$

$\sum e$: Somme des effets moyens des facteurs sur la réponse des couples facteur/niveau optimaux

\bar{Y} : Moyenne arithmétique des réponses

$$\text{Équation 51 : } S/N_{\text{prévisionnel}} = \sum e' + \overline{S/N}$$

$\sum e'$: Somme des effets moyens des facteurs sur le ratio S/N des couples facteur/niveau optimaux

$\overline{S/N}$: Moyenne arithmétique des ratios S/N

De la même manière que pour la méthode classique, un essai de validation viendra confirmer toute combinaison de couples ne figurant pas dans le plan d'expérience.

Exemple :

⇒ Les effets moyens des facteurs et de l'interaction sur le ratio S/N sont calculés à partir de l'Équation 48 et de l'Équation 49 et sont synthétisés dans le Tableau 75.

Tableau 75 : Effets moyens sur le ratio S/N

Effets moyens des facteurs sur le ratio S/N				Effet moyen de l'interaction F_1F_2 sur le ratio S/N				
	A	B	C			F ₂		
						A	B	C
F ₁	0,22	-0,10	-0,13	F ₁	A	-0,17	0,11	0,06
F ₂	0,92	-0,42	-0,50		B	-0,28	0,49	-0,20
F ₃	-0,39	-0,07	0,45		C	0,45	-0,59	0,14

⇒ Le diagramme des effets moyens des facteurs sur le ratio S/N correspondant est donné Figure 76.

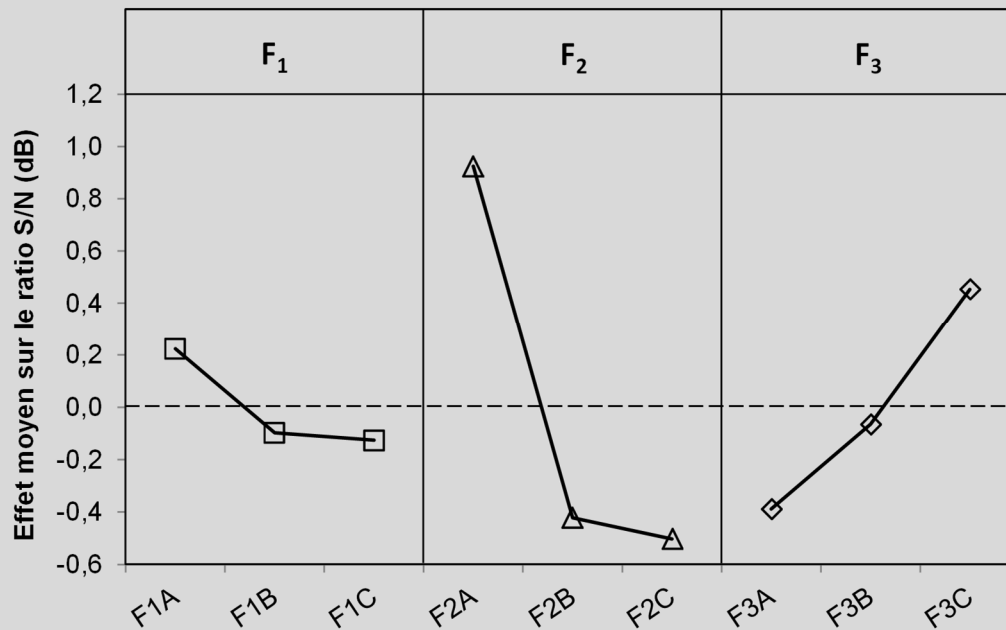


Figure 76 : Diagramme des effets moyens des facteurs sur le ratio S/N

- ⇒ La combinaison optimale est $F_1A F_2A F_3C$ ce qui correspond à celle obtenue avec le diagramme des effets sur la réponse.
- ⇒ L'interaction $[F_1F_2]$ étant considérée dans cet exemple, il n'est pas possible de calculer les valeurs théoriques du ratio S/N et de la réponse pour la combinaison optimale.
- ⇒ L'essai n°3 du plan d'expérience correspond à la combinaison optimale (Tableau 73), il n'est donc pas utile de mener un essai de validation pour cet Exemple.

Annexe 3 : Fiches synthétiques des sites de prélèvement des lixiviats**Site de Berneuil (Haute-Vienne, France)**

⇒ Lixiviats de compostage intermédiaire et âgé utilisés pour le plan d'expériences

Type de site	Plate-forme de compostage
Gestionnaire	TERRALYS, SUEZ Environnement
Date d'ouverture du site	2004
Date de fermeture du site	Encore en activité
Superficie	1,5 ha
Type(s) de déchets gérés	Boues de la STEP municipale de Limoges et déchets verts Dégradation aérobie du mélange Valorisation sous forme de compost
Gestion des lixiviats	Collectés et prétraités (lagunage aéré et filtration) Valorisation en plan d'épandage dans les champs alentours

Site de Mably (Loire, France)⇒ L_{DMA} âgé utilisé pour le plan d'expériences

Type de site	ISDND
Gestionnaire	SITA, SUEZ Environnement
Date d'ouverture du site	1976
Date de fermeture du site	Fermeture en juin 2016
Superficie	20 ha
Type(s) de déchets gérés	Enfouissement de 60 000 à 65 000 T.an ⁻¹ composées d'environ 70% de DMA et 30% de déchets des activités économiques
Autorisation annuelle	100 000 T
Gestion des lixiviats	Collecte d'environ 20 000 m ³ .an ⁻¹ Unité de pré-traitement sur site avant rejet à la STEP municipale
Gestion du biogaz	Capté à environ 900 m ³ .h ⁻¹ et traité Valorisation thermique

Site de Noth (Creuse, France)

- ⇒ L_{DMA} intermédiaire utilisé pour :
- Valider le plan d'expériences ;
 - Extraire les fractions organiques HPO* et TPH* ;
 - Evaluer son BMP.

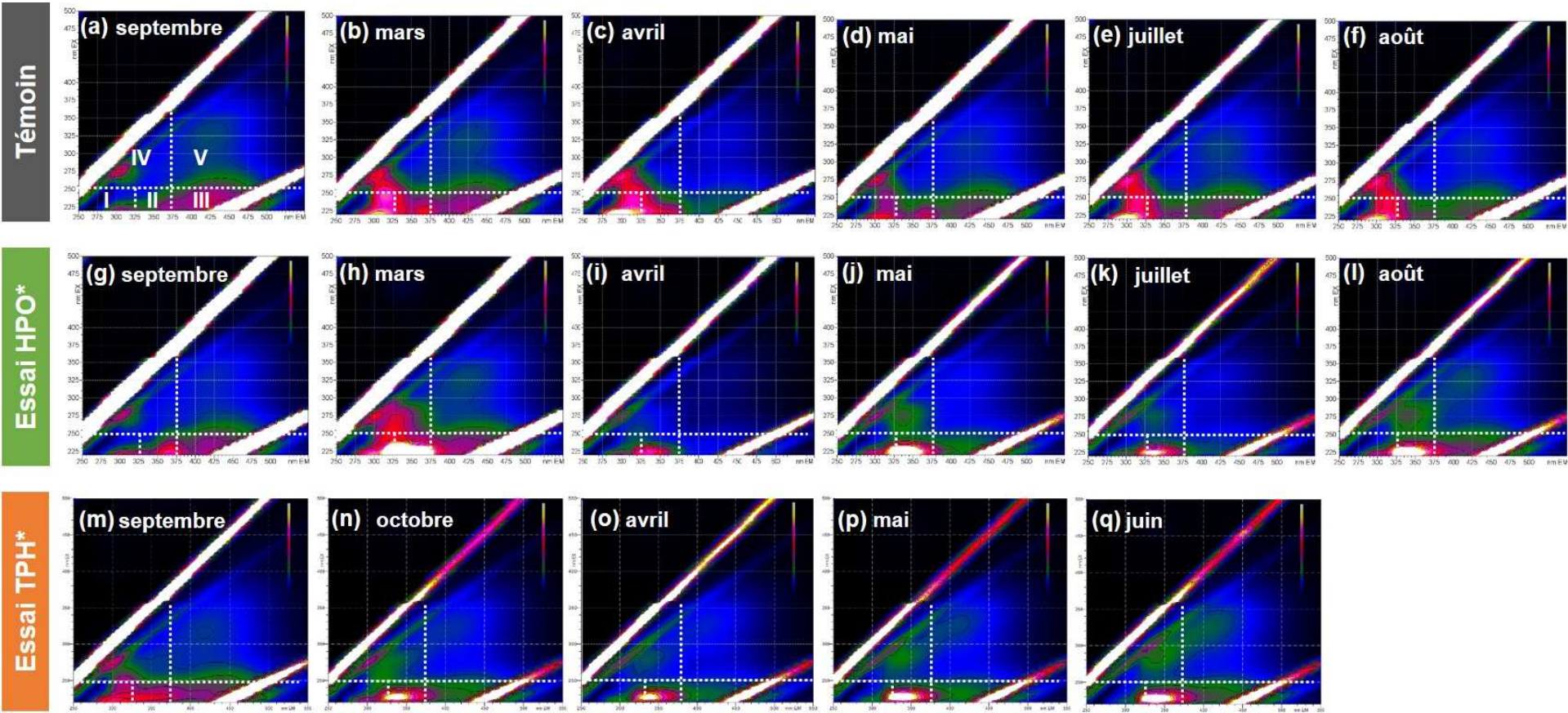
Type de site	ISDND (Mais aussi activité de centre de tri, déchetterie et plate-forme de compostage)
Gestionnaire	EVOLIS 23
Date d'ouverture du site	1997
Date de fermeture du site	Encore en activité
Type(s) de déchets gérés	Enfouissement de 11 000 T DMA.an ⁻¹ (environ 30 T.jour ⁻¹)
Gestion des lixiviats	Collecte d'environ 10 000 m ³ .an ⁻¹ Unité de pré-traitement sur site (lagunage aéré) avant évacuation en STEP municipale (Guéret ou Châteauroux)
Gestion du biogaz	Capté à environ 75 m ³ .h ⁻¹ puis brûlé (aucune valorisation)

Site de Peyrat-de-Bellac (Haute-Vienne, France)

- ⇒ L_{DMA} intermédiaire utilisé pour le plan d'expériences

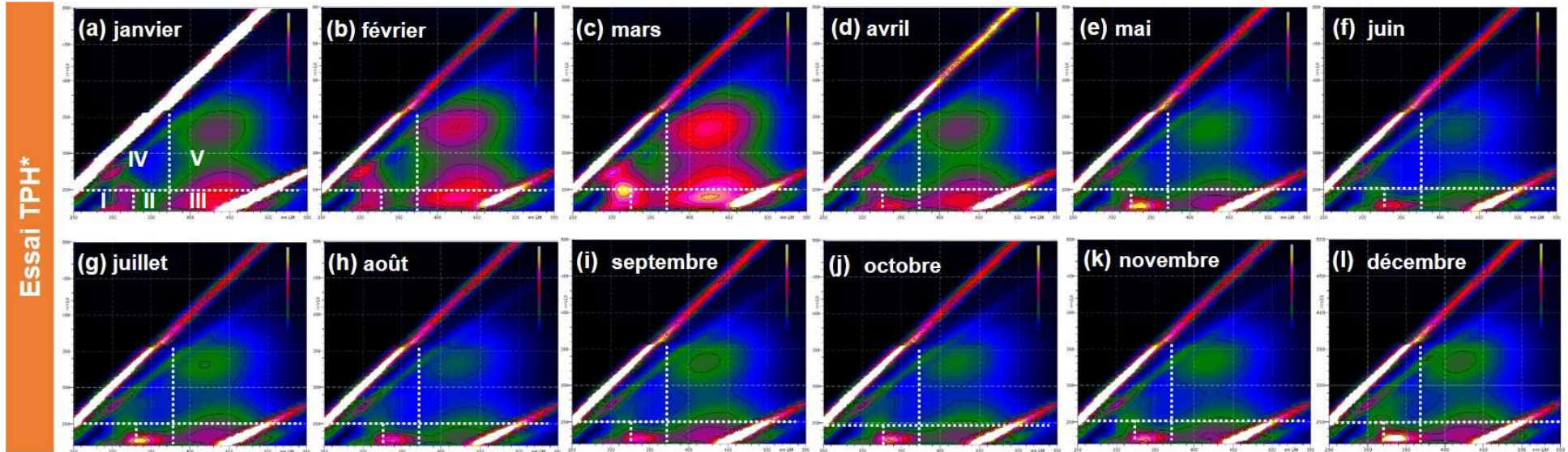
Type de site	ISDND
Gestionnaire	SYDED 87
Date d'ouverture du site	2009
Date de fermeture du site	Encore en activité
Type(s) de déchets gérés	- <u>De 2009 à mai 2012</u> : Enfouissement de 15 000 T de DMA.an ⁻¹ ayant subis un pré-traitement mécano-biologique et de 40 000 T d'encombrants.an ⁻¹ - <u>De mai 2012 à aujourd'hui</u> : Enfouissement des encombrants et des déchets des activités économiques sans pré-traitement
Autorisation annuelle	80 000 T
Gestion des lixiviats	Unité de traitement sur site
Gestion du biogaz	Capté puis brûlé (aucune valorisation)

Annexe 4 : Matrices d'excitation-émission de fluorescence des percolats des tests de percolation en colonne



I : Protéines aromatiques Type Tyrosine ; II : Protéines aromatiques Type Tryptophane ; III : Type AF ; IV : Type sous-produits microbiens ; V : Type AH

Figure 77 : MEEF des percolats issus de l'Essai TPH* du S_{réf}



I : Protéines aromatiques Type Tyrosine ; II : Protéines aromatiques Type Tryptophane ; III : Type AF ; IV : Type sous-produits microbiens ; V : Type AH

Figure 78 : MEEF des percolats issus du Témoin (a à f) et des Essais HPO* (g à l) et TPH* (m à q) du S_{test}

Energetic valorization and soil enrichment with organic compounds extracted from a landfill leachate

The management of municipal solid waste leachates (MSWL) is technically and economically restrictive. It thus should be interesting to consider this effluent no more as a waste but rather as a partially valorizable "co-product". The dissolved organic matter (DOM) is one of the major components of MSWL and presents a twofold interest: a high load and comparable processes of transformation to those of natural organic matter (NOM).

This study thus aimed at extracting the DOM from MWSL according to its hydrophobic character and identifying ways of valorization. Only hydrophobic (HPO*) and transphilic (TPH*) fractions were considered because of their characteristics and reactivity. Two different ways of valorization were investigated: energetic valorization and enrichment of a soil with low content in organic carbon (C_{org}).

The characterization of HPO* and TPH* fractions and their comparison with fractions of NOM confirmed their high valorizable potential. Indeed, they are physically and chemically comparable to NOM, they can be quantified at concentrations up to 1000 times higher than NOM (high extraction potential when compared to environmental matrices such as surface water), and they are more easily biodegradable than NOM without any phytotoxic character.

An optimized BMP test was first developed by using an experimental design to adapt the experimental conditions to the digestion of MSWL. It was then applied in different conditions to highlight the impact of the hydrophobic character of the DOM of MSWL on the anaerobic digestion, and mainly on methane production. According to the results, the transphilic-like organic molecules improve the biogas production. Besides, the hydrophilic-like compounds with low aromatic character decrease the methane content of the produced biogas contrary to the hydrophobic fraction.

Finally, organic fractions extracted from MSWL were relevant to enrich soil with low content in organic carbon. The HPO* fraction better improves the C_{org} content when compared to the TPH* fraction whereas transphilic-like molecules enhances the soil biological activity.

With the results of this research study, the HPO* and TPH* fractions extracted from a MSWL can thus be considered both to produce biogas and particularly methane and to be amended on soils. Their extraction can thus be economically viable and their treatment no more highly costly.

Keywords: [Landfill leachate; Organic matter; Hydrophobic fractionation; Energetic valorization; BMP test; Soil enrichment]

Etude du potentiel de valorisation énergétique et matière de composés organiques extraits de lixiviats de déchets ménagers

Les contraintes techniques et économiques induites par la gestion des lixiviats de déchets ménagers et assimilés (L_{DMA}) pourraient être minimisées en considérant le L_{DMA} non plus comme un déchet mais comme un « co-produit » partiellement valorisable. Parmi la diversité des constituants des L_{DMA} , la matière organique dissoute (MOD) présente 2 intérêts majeurs : une forte charge et des processus de transformations comparables à ceux de la matière organique naturelle (MON). Ce travail de thèse s'attache donc à extraire cette MOD des L_{DMA} selon son caractère hydrophobe et à identifier des axes de valorisation. Seules les fractions de type hydrophobe (HPO*) et transphilique (TPH*), de par leurs caractéristiques et leur réactivité, ont été considérées dans cette étude et 2 voies de valorisation ont été testées : une valorisation énergétique et une valorisation matière par amendement sur un sol en déficit de carbone organique (C_{org}).

La caractérisation des fractions de MOD anthropiques et leur comparaison à des fractions de MON a confirmé l'intérêt majeur de leur valorisation. En effet, elles sont (i) physiquement et chimiquement comparables à la MON, (ii) quantifiables à des concentrations jusqu'à plus de 1000 fois supérieures à la MON permettant ainsi un potentiel d'extraction conséquent en comparaison aux matrices environnementales telles que les eaux de surface, et (iii) plus facilement biodégradables que la MON, tout en ne présentant aucun caractère phytotoxique avéré.

Un test BMP optimisé et adapté au L_{DMA} a été développé *via* un plan d'expérience, puis utilisé pour mettre en évidence l'impact du caractère hydrophobe de la MOD du L_{DMA} sur la digestion anaérobie, et notamment la production de méthane. Selon les résultats obtenus, les molécules organiques de type transphilique favorisent la production de biogaz. De plus, la fraction hydrophile, faiblement aromatique, diminue la teneur en méthane du biogaz, contrairement à la fraction hydrophobe.

Enfin, l'amendement de fractions organiques extraites de L_{DMA} présente un réel intérêt dans le cas d'un sol initialement pauvre en C_{org} . La fraction HPO* permet un apport de C_{org} plus important comparé à la fraction TPH*, tandis que les composés transphiliques favorisent l'activité biologique du sol.

Ce travail de thèse a ainsi mis en évidence l'intérêt d'extraire les fractions hydrophobe (HPO*) et transphilique (TPH*) de la MOD de L_{DMA} afin de les engager dans des processus de valorisation énergétique et agronomique.

Mots clés : [Lixiviat de déchets ménagers et assimilés ; Matière organique ; Fractionnement selon le caractère hydrophobe ; Valorisation ; Test BMP ; Amendement]

