



BIBLIOTHÈQUE

CÉGEP DE L'ABITIBI-TÉMISCAMINGUE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC EN ABITIBI-TÉMISCAMINGUE

Mise en garde

La bibliothèque du Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue et de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) a obtenu l'autorisation de l'auteur de ce document afin de diffuser, dans un but non lucratif, une copie de son œuvre dans [Depositum](#), site d'archives numériques, gratuit et accessible à tous. L'auteur conserve néanmoins ses droits de propriété intellectuelle, dont son droit d'auteur, sur cette œuvre.

Warning

The library of the Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue and the Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) obtained the permission of the author to use a copy of this document for nonprofit purposes in order to put it in the open archives [Depositum](#), which is free and accessible to all. The author retains ownership of the copyright on this document.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC EN ABITIBI-TÉMISCAMINGUE

ÉTUDE DU POTENTIEL ET DES IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX DE
L'UTILISATION DES BOUES DE DÉSENCRAGE COMME MATIÈRES
RÉSIDUELLES FERTILISANTES

THÈSE
PRÉSENTÉE
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

PAR
EMNA MAROUANI

DÉCEMBRE 2020

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à adresser mes sincères remerciements à mes directeurs, Ahmed Koubaa, professeur à l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), Naima Kolsi Ben Zina professeure à l'Institut National Agronomique de Tunisie (INAT) qui m'ont encadrée tout au long de cette thèse, qui m'ont beaucoup appris et qui m'ont soutenue. Je vous suis profondément reconnaissante pour votre engagement, patience et bienveillance.

Je remercie également, ma codirectrice la professeure Noura Ziadi, chercheure au centre de recherche et de développement de Québec d'Agriculture et Agroalimentaire Canada (AAC) pour son appui, ses précieux conseils et sa contribution pour la réussite de ce projet de thèse. Je remercie également toute son équipe : Bernard Gagnon, Claude Lévesque, Sylvie Coté, Vicky Lévesque et Normand Bertrand pour leur implication dans l'essai de minéralisation et quantification des émissions de gaz à effet de serre pour les granules fertilisants.

Je remercie toute l'équipe du laboratoire de biomatériaux spécialement madame Besma Bouslimi, agente de recherche pour sa contribution dans la réalisation des analyses statistiques et sa disponibilité et ainsi que monsieur Gilles Villeneuve et monsieur Williams Belhadeb pour le support technique. Un grand merci à madame Thana Saffar pour son aide. Je remercie également toute l'équipe de l'institut de recherche sur les forêts (IRF), spécialement la Professeure Suzanne Brais et madame Danièle Laporte pour leurs commentaires et bonifications.

Madame Vicky Lévesque, chercheure chez AAC, qui a contribué à la rédaction et l'interprétation des résultats issus de mon troisième article et m'a aussi prodigué de nombreux conseils pour bien poursuivre ce projet. Qu'elle en soit remerciée.

Je remercie aussi toute l'équipe du laboratoire de sciences du sol et environnement et du laboratoire des sciences horticoles spécialement le Professeur Taoufik Bettaieb et madame Khaoula Bouadabous, chercheure postdoctorale à l'INAT, qui m'a aidée dans les essais au champ. Mes remerciements vont aussi à toute personne qui a contribué de près ou de loin à la réalisation de la plateforme de compostage à l'INAT, monsieur Mohamed Toumi et madame Abir Sassi (agence Nationale de gestion des déchets (ANGed rattaché au ministère de l'environnement), madame Sabiha Bachouel du laboratoire des pesticides au ministère de l'agriculture de Tunisie, madame Kaouther Grissa du centre d'agriculture biologique (CTAB), madame Sameh Hannachi du centre technique de l'industrie du bois et de l'ameublement (CETIBA).

J'adresse également toute ma reconnaissance aux membres du jury qui ont accepté de considérer ce travail de recherche et à tous mes enseignants en Tunisie et au Québec pour la qualité de la formation que j'ai reçu tout au long de mon cursus universitaire.

Enfin, je tiens à remercier mes chers parents (Wassila et Abdelhakim), ma sœur (Nadia) et mon frère (Mohamed Ali) et ma meilleure amie (Nour) qui m'ont beaucoup encouragée et soutenue tout au long de mon parcours universitaire. Un remerciement spécial à mon mari Fedi et mon fils Haroun qui ont contribué par leur patience, amour et bienveillance efficacement à l'aboutissement de ce projet, me donnant ainsi énergie et motivation. Grâce à vous tous, je savoure cette réussite.

DÉDICACE

À ma mère Wassila à qui je dois tout

A mon père Abdelhakim qui m'a tant soutenue,

A mon mari Fedi qui a toujours cru en moi

A mon fils Haroun aimant et intentionné

A ma meilleure amie Nour qui a toujours été là

A ma Grande sœur Nadia, pour sa bienveillance

A mon frère Mohamed Ali, un exemple de persévérance

A mes chers neveux Sarra, Skander, Ines et Salma

A mes beaux parents Mohamed et Sarra

A mon cousin Hichem et ma bien aimée Kaouther

A mes adorables cousines spécialement Mouna et Nesrine

A toute ma famille proche soit elle ou lointaine

A mes grands-parents qui nous ont quittés trop tôt, à tous mes amis spécialement (Nawrez, Marouan, Linda, Ahlem, Fatma) et à toutes les personnes qui m'ont aidée et encouragée lors de mes études.

C'est dans l'effort que l'on trouve la satisfaction et non dans la réussite. Un plein effort est une pleine victoire. »

Gandhi

AVANT-PROPOS

Cette thèse est une thèse en cotutelle, elle a été réalisée dans le cadre d'un travail commun associant le programme en doctorat de sciences de l'environnement de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), et le programme de doctorat en sciences agronomiques de l'Université de Carthage, Institut National Naïma Kolsi Ben Zina et la codirection de madame Noura Ziadi chercheure au centre de recherche et de développement de Québec d'Agriculture et Agroalimentaire Canada (AAC). La partie expérimentale a été entamée dans un premier temps dans le laboratoire sciences du sol et Environnement (Département d'Agronomie et Biotechnologies Végétales) de l'INAT. À partir de mai 2016, mes travaux de recherche ont été aussi effectués dans les « deux laboratoires de Biomatériaux de l'UQAT » à La Sarre et à Rouyn-Noranda. J'ai été en outre accueillie en stage pour une période de quatre mois au sein du gouvernement fédéral du Canada par la chercheure et professeure Noura Ziadi, spécialiste en « Fertilité des sols et nutrition minérale des plantes ».

La problématique de ce sujet de recherche émane d'un problème environnemental majeur en Tunisie autour de la thématique importante de la « Gestion des déchets industriels ». Afin de mener à terme ce travail, l'équipe de recherche a contacté toutes les parties prenantes et a signé plusieurs conventions et partenariats, notamment avec le Ministère de la pêche et de l'agriculture de Tunisie, service des Analyses Chimiques à la Direction Générale de la Santé Végétale et du Contrôle des Intrants Agricoles (DGSVCIA). Une autre convention a été signée avec l'Agence Nationale de Gestion des déchets (ANGed), qui est sous la tutelle du ministère de l'environnement « Département des déchets industriels ». Cet organisme s'est engagé à intégrer les conclusions de cette thèse dans les ébauches de travaux de recherche pour une nouvelle norme relative à la gestion des boues de désencrage. Le Centre d'Agriculture

Biologique de Chott Mariem (CTAB) en coopération avec l'ANGed, ont supervisé le compostage des boues de désencrage qui a eu lieu dans la station de compostage de l'INAT.

Ce projet de doctorat a été financé en partie par la contribution du partenaire industriel Tunisie Ouate et par le Projet de recherche et de développement (PNRI) (2016 - 2018) dont le promoteur est le Centre Technique de l'Industrie du Bois et de l'Ameublement (CETIBA), sous l'égide du Ministère de l'Industrie, de l'Energie et des Mines en Tunisie. Je voudrais aussi mentionner la contribution financière des chaires de recherche du Canada, de l'organisme Mitacs et la contribution du consortium de recherche et innovations en bioprocédés industriels au Québec (CRIBIQ).

Dans le cadre des travaux de recherche réalisés durant cette thèse, trois articles ont été publiés ainsi que des présentations dans des conférences ont été réalisées autour du projet de thèse. L'ensemble de ces réalisations est détaillé ci-dessous :

Articles de Revues avec comité de lecture :

Marouani, E., Kolsi Benzina, N., Ziadi, N., Bouslimi, B., Abouda, A., & Koubaa, A. (2019). Deinking sludge compost stability and maturity assessment using Fourier transform infrared spectroscopy and thermal analysis. *Waste Management & Research*, 37(10), 1043-1057.

Marouani, E., Kolsi Benzina, N., Ziadi, N., Bouslimi, B., Abida, K., Tlijani, H., & Koubaa, A. (2020). CO₂ Emission and change in the fertility parameters of a calcareous soil following annual applications of deinking paper sludge (The Case of Tunisia). *Agronomy*, 10(7), 956.

Marouani, E., Ziadi, N., Lévesque, V., Benzina, N. K., Bouslimi, B., & Koubaa, A. (2020). Mitigation of CO₂, CH₄ and N₂O from Acidic Clayey Soil Amended with

Fertilizer Pellets Based on Alkaline Organic Residues. Waste and Biomass Valorization, 1-15.

Conférences et présentations orales :

Marouani, E., Kolsi Benzina, N., Ziadi, & Koubaa, A. 2019. Valorisation des boues de désencrage en tant que matières résiduelles fertilisantes. Deuxième colloque de la Chaire de recherche du Canada sur la valorisation, la caractérisation et la transformation du bois (CRC-VACAT) sous le thème « Les bioproduits vers un avenir durable ». Le 7 Novembre 2019, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, La Sarre, Québec, Canada.

Marouani, E., Kolsi Benzina, N., Ziadi, & Koubaa, A. 2017. La gestion de certaines MRF comme les boues de désencrage peut-elle avoir un rôle dans la lutte contre le changement climatique? 85e Congrès de l'ACFAS sur le rôle du secteur forestier dans la lutte contre les changements climatiques. Le 9 mai 2017, Université McGill, Montréal, Canada.

Affiches :

Marouani E., Kolsi Benzina N., Ziadi N., et Koubaa A. 2016. Les possibilités de valorisation de la boue de désencrage en agriculture. 3e colloque du centre de recherche sur les matériaux renouvelables (CRMR) à l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (Prix deuxième meilleure affiche).

TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS	vii
LISTE DES FIGURES.....	viii
LISTE DES TABLEAUX.....	xv
LISTE DES ANNEXES.....	xix
LISTE DES ABREVIATIONS.....	xx
RÉSUMÉ	xxiii
CHAPITRE I INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
1.1 Mise en contexte.....	1
1.2 Originalité.....	5
1.3 Contenu de la thèse	6
CHAPITRE II REVUE DE LITTÉRATURE.....	8
2.1 Généralités sur les boues papetières et de désencrage	8
2.2 Problématique des boues de désencrage.....	9
2.3 Processus de désencrage.....	11
2.4 Composition chimique des boues de désencrage	15
2.5 Différentes pistes d'utilisation des boues de désencrage	16
2.5.1 Enfouissement.....	15
2.5.2 Valorisation énergétique.....	15
2.5.3 Utilisation des boues de désencrage en matériaux de construction ou dans d'autres matériaux renouvelables.....	16
2.5.4 Utilisation des sous-produits de bois de l'industrie papetière dont les boues de désencrage en foresterie et en agriculture.....	18
2.5.5 Compostage.....	19
2.5.6 Granulation.....	19
2.6 Aspect réglementaire et normes d'épandage des boues de désencrage.....	24
2.6.1 Classification internationale.....	24
2.6.2 Normes et critères d'épandage.....	24
2.7 Persistance de certains polluants organiques provenant des milieux industriels.....	27
2.8 Rôle du compostage des boues de désencrage dans la formation de substances humiques et la diminution de la concentration de certains polluants organiques.....	29
2.9 Effet de l'application des boues de désencrage sur la fertilité des sols.....	31
2.9.1 Effet de l'application des boues de désencrage sur les propriétés propriétés chimiques du sol.....	32
2.9.2 Effet de l'application des boues de désencrage sur les propriétés physiques du sol.....	32

2.9.3	Effet de l'application des boues de désencrage sur les propriétés biologiques du sol.....	33
2.10	Effet de l'application des boues de désencrage sur les émissions des gaz à effet de serre.....	35
2.10.1	Cycle de l'azote et du carbone.....	39
2.10.2	Séquestration du carbone dans le sol.....	41
2.11	Effet de l'ajout des boues de désencrage sur la biodisponibilité des ETM dans le sol.....	42
CHAPITRE III APPROCHE MÉTHODOLOGIQUE.....		45
3.1	Objectifs et hypothèses.....	45
3.2	Cadre conceptuel.....	46
3.3	Caractérisation des boues de désencrage et des matières utilisées (fientes et boues secondaires).....	47
3.4	Suivi de la variation des paramètres chimiques lors du compostage des boues de désencrage.....	50
3.5	Évaluation de l'effet d'un amendement de boue de désencrage sur les propriétés bio physico-chimiques d'un sol agricole calcaire et les émissions de CO ₂	53
3.6	Procédés de granulation des boues de désencrage.....	57
3.7	Etude de l'effet de l'application des granules fertilisantes sur le sol et les émissions de gaz à effet de serre.....	59
3.8	Analyses statistiques.....	63
CHAPITRE IV DEINKING SLUDGE COMPOST STABILITY AND MATURITY ASSESSMENT USING FTIR SPECTROSCOPY AND THERMAL ANALYSIS.....		65
4.1	Résumé.....	66
4.2	Abstract.....	67
4.3	Introduction.....	69
4.4	Material and Methods.....	70
4.4.1	Composting.....	70
4.4.2	Physico-chemical analysis.....	70
4.4.3	Fourier transform infrared spectroscopy.....	70
4.4.4	Thermogravimetric analyses.....	70
4.4.5	Extraction of humic substances.....	70
4.4.6	Absorbance determination.....	70
4.4.7	The germination/phytotoxicity test.....	70
4.4.8	Statistical analysis.....	70
4.5	Results and discussion.....	74
4.5.1	Characterization of deinking paper sludge and its composts.....	74
4.5.2	Physicochemical properties.....	75
4.5.3	Fourier transform infrared spectroscopy.....	83
4.5.4	.Fibers losses.....	90
4.5.5	.Polychlorinated biphenyls (PCBs) reduction.....	91

4.5.6	... Thermogravimetric analysis (TGA).....	92
4.5.7	... E4/E6 ratio.....	95
4.5.8	... Composts phytotoxicity.....	96
4.6	Conclusion.....	97
CHAPITRE V CO ₂ EMISSIONS AND CHANGE IN THE FERTILITY PARAMETERS OF A CALCAREOUS SOIL FOLLOWING ANNUAL APPLICATIONS OF DEINKING PAPER SLUDGE (CASE OF TUNISIA)		
5.1	Résumé.....	100
5.2	Abstract.....	101
5.3	Introduction	102
5.4	Material and methods	106
5.4.1	Experimental design.....	106
5.4.2	Characterization of DPS.....	106
5.4.3	Soil analyses.....	106
5.4.4	Statistical analyses.....	106
5.5	Results and discussion.....	113
5.5.1	Characterization of DPS.....	112
5.5.2	Effect of DPS application on soil chemical properties.....	114
5.5.3	Effect of DPS application on soil physical properties	118
5.5.4	Effect of soil biological parameters.....	119
5.5.5	Soil trace elements content.....	122
5.6	Discussion.....	124
5.7	Conclusion.....	131
CHAPITRE VI MITIGATION OF CO ₂ , CH ₄ AND N ₂ O EMISSIONS FROM AGRICULTURAL SOIL AMENDED WITH FERTILIZER PELLETS BASED ON PAPER MILL SLUDGE AND DE-INKING, COMPOST AND WOOD ASH.....		
6.1	Résumé.....	134
6.2	Abstract.....	135
6.3	Introduction.....	136
6.4	Materials and methods.....	138
6.4.1	Soil sampling.....	138
6.4.2	Formulation and production of fertilizer pellets.....	138
6.4.3	Fertilizer pellets characterization.....	138
6.4.4	Incubation study.....	138
6.4.5	Chemical analysis of pellet amended soil.....	138
6.4.6	Microbial analysis.....	138
6.4.7	Gas sampling.....	138
6.4.8	Statistical analyses.....	138
6.5	Results and discussion.....	144
6.5.1	Soil and pellets properties.....	144

6.5.2	Effect of incubation time and pellet formulations on the chemical and biological properties of the amended soil.....	144
6.5.3	Effect of incubation time on GHG emissions from different pellet formulations... ..	144
6.6	Practical implications.....	144
6.7	Conclusion.....	157
	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	159
7.1	Récapitulatif.....	159
7.2	Recommandations et applications pratiques.....	164
7.3	Perspectives	165
	ANNEXES	167
	BIBLIOGRAPHIE	179

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
2.1	Problèmes de stockage et d'enfouissement des boues de désencrage.....9
2.2	Schéma illustrant le processus de désencrage.....13
2.3	Structure chimique des dioxines et des furanes.....28
2.4	Le sol et les gaz à effet de serre.....28
2.5	Processus de la formation du CH ₄ et du N ₂ O par les microbes.....40
3.1	Cadre conceptuel.....48
3.2	Compostage des boues de désencrage avec de la fiente de volaille.....52
3.3	Illustration représentant l'épandage des boues de désencrage en plein champs dans un sol calcaire de la parcelle expérimentale de l'INAT.....54
3.4	Protocole expérimental du chapitre V.....54
3.5	Le procédé de compactage lors de la granulation 58
3.6	Illustration des étapes depuis la formulation des mélanges jusqu'à l'étape de prélèvement des gaz..... 62
4.1	Temperature average variation of both composts during composting process..75
4.2	FTIR spectra of C1 (a) and C2 (b) composts at different steps of composting comparing to raw DPS and PM. 85

4.3	Changes in Cellulose, hemicellulose and lignin content of DPS composting formulations C1 and C2 during 0,3,6,10 and 14 months	91
4.4	Thermal analysis of DPS and the two mature composts C1.14 and C2.14 in an oxidizing atmosphere	95
4.5	Phytotoxicity of DPS,PM and the two mature composts C1.14 and C2.14.....	97
5.1	Fourier-transform infrared spectra of the deinking paper sludge.....	115
5.2	Effect of the application at different rates of deinking paper sludge (DPS) on the permeability (K) of the calcareous soil (in the presence or absence of nitrogen fertilizer (ammonium nitrate at 150 kg ha ⁻¹))	120
5.3	Effect of different rates of deinking paper sludge (DPS) on the structural stability of a Calcaric Fluvisol soil in the presence or absence of nitrogen fertilizer after two successive annual amendments	121
5.4	Cumulated carbon-carbon dioxide (C-CO ₂) following two successive annual deinking paper sludge (DPS) amendments at two rates, 30 and 60 Mg ha ⁻¹	122
6.1	Effect of alkaline organic residue pellets on a) water-extractable nitrogen (WEN), b) nitrate (NO ₃ ⁻), c) ammonia (NH ₄ ⁺), d) Water-extractable organic C (WEOC), e) pH and f) FDA in an acidic clayey soil.....	150
6.2	Effect of alkaline organic residue pellets on the cumulative emissions of a) N ₂ O and b) CO ₂ from an acidic clayey soil during 56 days of incubation..	152

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
2.1 Composition de certaines matières résiduelles fertilisantes suivant différentes sources.	11
2. Liste des produits chimiques ajoutés lors du processus de désencrage.....	13
2.3 Catégories et classes d'épandage des MRF.....	26
2.4 Teneurs limite en contaminants chimiques (catégories C)–critères génériques sur la base de la matière sèche.....	26
2.5 Les effets de l'utilisation des boues de désencrage, de leurs composts, et des boues secondaires sur les propriétés des sols et la croissance et le rendement des végétaux.....	37
3. 1 Paramètres mesurés et méthodes de caractérisation.....	49
3.2 Les paramètres de granulation.....	57
3.3 Description des mélanges et du sol étudié.....	61
3.4 La quantité de N à ajouter en mg kg^{-1} pour obtenir 120 kg N ha^{-1}	62
4.1 Chemical characteristics of the experimental compost components and raw DPS used for this study.....	77
4.2 Some chemical and biological characteristics of the experimental compost components and raw DPS used for this study	78
4.3 Variation of physico-chemical parameters during composting.....	82
4.4 IR absorbance bands of C1 and C2 composts during the composting process....	88
4.5 Evolution of the humification ratios for C1 and C2 composts during composting.....	89

4.6	Weight loss (percentage of total sample weight) associated to the peaks observed during thermal analysis in an oxidizing atmosphere, corresponding temperature ranges (°C)	96
5.1	Physical and chemical characteristics of the soil in the plots prior to amendment and the deinking paper sludge (DPS) used for this study.....	114
5.2	Means and standard deviations for the analysis of variance of soil chemical properties as related to treatment with deinking paper sludge (DPS) at 0, 30, and 60 Mg ha ⁻¹ after two annual DPS applications.....	118
5.3	Analysis of variance (ANOVA) of the effects of the addition of deinking paper sludge on physical and chemical calcareous soil properties after two annual DPS applications.....	117
5.4	Kinetic parameters of carbon (C) mineralization according to the exponential model calculated as $C_t = C_0 (1 - e^{-kt})$ by the Curve Expert Professional software program	123
5.5	Effect of different deinking paper sludge (DPS) doses on microbial metabolic quotient (qCO ₂), microbial biomass carbon (MBC) and nitrogen (MBN), and the MBC:MBN ratio in a calcareous soil after 95 days of incubation.....	123
5.6	Trace element concentrations (mg/kg) after two annual DPS applications.....	122
6.1	Physicochemical characteristics of alkaline organic residue pellets and the acidic clayey soil used for the incubation study.....	146
6.2	Analysis of variance (ANOVA) of the effects of addition of alkaline organic residue pellets on acidic clayey soil chemical and biological properties and cumulative gas emissions on time.....	147
6.3	Effect of alkaline organic residue pellets on total cumulative CO ₂ , CH ₄ and N ₂ O emissions from acidic clayey soil during 56 days incubation.....	153

LISTE DES ANNEXES

Annexe	Page
A. Trace element content of alkaline organic residue pellets in comparison with the limits of Bureau de normalisation du Québec.....	165
B. Caractérisation chimique pour des échantillons de boue de désencrage.....	166
C. Caractérisation microbiologique des boues de désencrage.....	167
D. Teneurs en dioxines et en furanes des boues de désencrage.....	168
E. Teneurs des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les boues de désencrage.....	169
F. Analyse des PCB dans les boues de désencrage.....	170
G. Pearson correlation coefficients between soil properties and total cumulative GHG emissions at day 56 of incubation total cumulative GHG emissions.....	171
H. Effect of alkaline organic residue pellets (n=4) on WEN, FDA hydrolysis, P and K at 28 and 56 days of incubation.....	172
I. Effect of alkaline organic residue pellets (n=4) on pH, N-NO ₃ , exchangeable N-NH ₄ , C/N ratio, WEOC at 28 and 56 days of incubation...	173
J. Effect of alkaline organic residue pellets (n=4) on macronutrients, micronutrients and heavy metals at 28 and 56 days in a clayey acidic soil...	174
K. Granulations parameters.....	175

LISTE DES ABREVIATIONS

AAC	Agriculture Agroalimentaire Canada
ANGed	Agence Nationale de Gestion des Déchets en Tunisie
b.s	base sèche
BDD ou DPS	Boue de désencrage
BNQ	Bureau de normalisation du Québec
CAH	Complexe argilo-humique
CCME	Conseil canadien des ministres de l'environnement
CEAEQ	Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
COS	Carbon organique du sol
ECC ou CCE	Calcium carbonate équivalent
ETM	Éléments traces métalliques
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
FV	Fientes de volailles
GES	Gaz à effet de serre
Gt	Giga tonnes
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
MPS	Boue papetière mixte
WA	Cendres de bois
MDDELCC	Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la lutte contre les changements climatiques
MDDEP	Ministère du développement durable de l'environnement et des parcs

Mg	10^6 g
PCB	Polychlorobiphényles
MO	Matière organique
MRF	Matières résiduelles fertilisantes
PN	Pouvoir neutralisant

RÉSUMÉ

Les industries papetières recyclent le papier en générant d'importantes quantités de déchets. Une tonne de papier recyclé produit 0,3 tonnes de boues de désencrage (BDD ou DPS en anglais). La valorisation des BDD en matière résiduelle fertilisante (MRF) est une des pistes de valorisation les plus prometteuses dans un contexte de durabilité et d'atténuation des émissions de gaz à effet de serre (GES). Ce travail s'intéresse à l'étude du potentiel et des impacts environnementaux et agronomiques de l'utilisation des BDD en tant que MRF.

Le premier objectif spécifique était la fabrication de deux composts (C1 et C2) à base des BDD et de fientes de volailles (FV) : C1 (70/30 : BDD/FV) et C2 (50/50 : BDD/FV) et le suivi des paramètres physico-chimiques de ces composts par une caractérisation avancée (spectroscopie-FTIR, analyse thermogravimétrique (TGA), analyse thermique différentielle (DTA) et une analyse des organochlorés) durant 14 mois. Les résultats du premier axe ont démontré que le compost C2 est plus stable, mature et riche en acides humiques que le compost C1 en raison de sa plus forte composition en FV. Entre le début et la fin du compostage, la teneur en polychlorobiphényles (PCB) a diminué de 0,2 à 0,1 mg kg⁻¹ et de 0,6 à 0,2 mg kg⁻¹ pour C1 et C2, respectivement. Le compostage des BDD en système fermé est une excellente alternative pour améliorer la valeur fertilisante des BDD tout en diminuant leur concentration en organochlorés. Les résultats de caractérisation préliminaire des BDD et de leur compost ont révélé la possibilité d'utilisation de ces BDD comme MRF, donc la possibilité de remplacer l'enfouissement des résidus papetiers dans des décharges par une utilisation en agriculture.

Les axes 2 et 3 de ce travail portent sur l'étude des impacts de ces BDD en tant que MRF sur les propriétés physicochimiques des sols et sur les émissions des GES. Le deuxième axe de recherche est une étude de l'effet de l'ajout des BDD sur les propriétés biologiques et physico-chimiques d'un sol calcaire (Fluvisols) représentatif des sols méditerranéens après deux années d'amendement. Trois doses de BDD ont été utilisées (0, 30 et 60 Mg BDD ha⁻¹ soit [contrôle, BDD30 et BDD60, respectivement]) et du fait de la forte teneur en carbone des BDD, l'ajout d'engrais azoté à ces mêmes traitements (contrôleF, BDD30F, et BDD60F, respectivement) a aussi été étudié quant aux modifications engendrées sur la fertilité du sol. L'application de la BDD a augmenté la teneur en matière organique du sol de 0,80% pour DPS60 par rapport au témoin. La dose de 60 Mg de BDD ha⁻¹ a amélioré la perméabilité et la stabilité structurale, indépendamment de la présence ou de l'absence d'engrais azoté. En outre, cette dose, sans engrais azoté, a entraîné une diminution du taux de minéralisation totale et du quotient (q CO₂), indiquant ainsi une réduction des émissions de CO₂. Tout en atténuant

les émissions de CO₂, la dose de 60 Mg ha⁻¹ de DPS pourrait être utilisée pour la restauration des sols par l'amélioration de la perméabilité et la stabilité structurale. Tandis que la dose de 30 Mg ha⁻¹ pourrait être utilisée comme engrais pour améliorer la fertilité des sols calcaires.

Le troisième axe porte sur la formulation de granules fertilisantes à base de BDD et de son compost, de cendres de bois et de boues papetières mixtes, et la comparaison des effets de l'utilisation de ces granules avec la fertilisation azotée chimique classique aussi bien en termes d'émission de GES (N₂O, CH₄ et CO₂), que sur les propriétés biologiques et chimiques d'un sol argileux acide. Les recherches ont été menées pour évaluer l'association des boues de désencrage et de leur compost (développé dans le premier axe) avec d'autres résidus organiques alcalins, tels que les cendres de bois (WA), les boues papetières mixtes (MPS). Ces différents résidus ont été mélangés, granulés et caractérisés afin d'évaluer leur potentiel de fertilisation, leur teneur en contaminants et leur capacité à résister lors du transport et de la manutention (test de durabilité et de densité). L'étude du potentiel d'atténuation des GES de ces résidus lorsqu'ils sont utilisés pour l'épandage agricole et sylvicole a été réalisée par une étude d'incubation de 56 jours. L'effet des granules de résidus organiques alcalins a été testé sur les propriétés biologiques et chimiques d'un sol argileux acide et sur les émissions de dioxyde de carbone (CO₂), du méthane (CH₄) et d'oxyde nitreux (N₂O) des sols. Huit traitements différents sont considérés : contrôle non fertilisé (control), contrôle fertilisé avec de l'azote minéral (controlF) et six amendements de résidus organiques alcalins en granules combinés avec un engrais à base d'azote minéral. Les résidus alcalins ont augmenté sensiblement le pH du sol, les concentrations de carbone organique et d'azote extractibles à l'eau. Les traitements alcalins ont eu un effet positif sur l'activité microbienne du sol. L'efficacité d'atténuation la plus élevée du CO₂ cumulé a été obtenue avec la formulation à base de compost de BDD et de cendres, qui a libéré 10% de CO₂ de moins que les autres traitements. Aucun effet significatif sur les émissions cumulées de CH₄ n'a été observé. Les émissions cumulées totales de N₂O ont été réduites de 37% avec la formulation à base de compost de BDD, boues mixtes et de cendres. Ces résultats ont démontré que les granules organiques à base de résidus alcalins améliorent significativement les propriétés biologiques et chimiques du sol argileux acide de Kamouraska tout en présentant un bon potentiel d'atténuation des émissions de GES en comparaison avec la fertilisation minérale. Ces granules fertilisants à partir de BDD et de son compost, ont un pouvoir neutralisant intéressant et un pouvoir fertilisant à considérer.

L'utilisation des BDD en tant que source enrichissante en matière organique pour les sols calcaires de type Fluvisols peut constituer une solution envisageable pour améliorer leur fertilité tout en étant une modalité de gestion des BDD. Toutefois la dose à apporter en BDD est à prendre en considération dans la mesure où le risque d'accumulation des métaux demeure existant. L'application conjointe de granules de résidus organiques alcalins avec des engrais minéraux pourrait être considérée comme

une approche d'agriculture durable. Aussi bien sous forme de BDD, de compost ou de granules basés sur les BDD, une atténuation des émissions de GES peut être attendue par l'amendement de sols agricoles en comparaison avec une fertilisation minérale classique.

Les mots clés : Boues de désencrage; Granules fertilisants; Fertilité du sol; Émissions de gaz à effet de serre; Compostage; Substances humiques; polluants organiques; Valorisation des résidus papertiers.

CHAPITRE I

INTRODUCTION GÉNÉRALE

1.1 Mise en contexte

Ces dernières décennies, et avec l'introduction mondiale de l'économie circulaire, le recyclage des résidus de tout genre s'est généralisé. Certaines lois américaines ont exigé un contenu minimum en fibres recyclées dans plusieurs emballages et imprimés (Duff et Murray, 1996). Les industries de pâte à papier dans le monde se sont mises à recycler le papier utilisé. Le recyclage génère cependant d'importantes quantités de déchets. Une tonne du vieux papier recyclé produit 0,3 tonne de résidus de désencrage appelés aussi boues de désencrage (BDD) (Bourdages, 1993). Les industries papetières ont commencé à avoir des problèmes logistiques et financiers par rapport au stockage et à l'enfouissement de cette grande quantité de rejets. Au Canada et précisément au Québec, les normes et les directives sont les plus strictes (Hébert et al., 2015).

Les politiques environnementales établies dans le plan d'action sur les changements climatiques de 2013-2020, visant la réduction des gaz à effet de serre (GES) et des effets du réchauffement climatique, ont prévu des mesures telles l'interdiction de l'enfouissement d'ici 2020. En parallèle, plusieurs études ont été faites afin d'évaluer les différentes possibilités de valorisation des BDD. Une première piste de valorisation a été développée pour la production d'énergie à partir de la combustion des BDD (Brouillette, 1996). Une deuxième piste a été explorée concernant leurs utilisations en tant que composites pour la fabrication de biomatériaux (Migneault et al., 2015 ; Haddar et al., 2017) et finalement la piste encouragée par les organismes nationaux et

internationaux et qui s'inscrit dans le cadre d'une approche de développement durable et de lutte contre le changement climatique, est l'utilisation des BDD en tant que matière résiduelle fertilisante (MRF) pour les sols et les végétaux. Le terme MRF regroupe : les biosolides mixtes papetiers, les biosolides municipaux, les biosolides et résidus agroalimentaires, les composts, les cendres, les amendements calcimagnésiens et les résidus de désencrage. Certaines régions ont commencé à utiliser les BDD en tant que MRF (USA, Canada, Europe, etc.). Nombreuses études ont démontré l'intérêt de faire d'un déchet une nouvelle ressource.

L'utilisation des BDD en tant que MRF est intéressante à plusieurs niveaux : la restauration des sites dégradés ou miniers (Fierro et al., 1999 ; Fierro et al., 2000), l'augmentation de la croissance et du rendement des cultures (Fierro et al., 1997 ; Simard et al., 1998), l'amélioration des propriétés physico chimiques des sols (Camberato et al., 2006 ; Rashid et al., 2006) et la diminution des gaz à effet de serre essentiellement le N_2O (Chantigny et al., 2013 ; Faubert et al., 2016). Par ailleurs, Faubert et al. (2019), ont démontré que l'épandage des boues papetières dans le sol au lieu de l'enfouissement à long terme serait responsable de la diminution d'un tiers des émissions. L'utilisation de la quantité de MRF recyclées varie en fonction du type de MRF mais aussi des objectifs d'application. Il existe plusieurs formes de recyclage des MRF (Hébert et al., 2015) : l'épandage sylvicole et agricole en vrac, le compostage, l'encapsulation et la granulation. Il y a lieu de tenir compte de la nature et de la composition des MRF lors du choix de la forme de recyclage. La majeure partie des MRF (72%) est destinée à l'épandage agricole, 8% à la restauration des sites dégradés, 4% à l'épandage sylvicole et 16% à l'horticulture (Recyc-Québec, 2015). Concernant les BDD, 96% sont destinées à l'épandage agricole et 4% pour la restauration des sites dégradés et miniers. Alors que d'autres MRF comme les biosolides papetiers mixtes ou les cendres, sont utilisés à des fins d'épandage sylvicole, les BDD ne sont toujours pas exploitées en sylviculture (Recyc-Québec, 2015). Bien que l'étude de Filiatrault et al. (2006) ait démontré que l'amendement par les BDD améliore la croissance de certaines essences présentes dans l'hémisphère nord comme le peuplier faux tremble

et l'aulne vert, les problèmes qui peuvent être rencontrés lors du stockage, du transport et de la manutention des BDD en vrac (essentiellement lors d'un épandage sylvicole ou les terrains sont peu accessibles) peuvent expliquer ce désintérêt pour l'utilisation des BDD en foresterie. Il vient alors l'importance d'incorporer les techniques d'encapsulation et de granulation pour faciliter l'épandage agricole et sylvicole des résidus de désencrage (Hébert et al., 2015).

Les BDD sont riches en MO (35,5% C), mais ne contiennent que très peu d'azote (0,29% N). Ainsi, lors du processus de compostage qui s'avère une piste intéressante de valorisation, l'insertion d'une deuxième source organique azotée est nécessaire, et le résultat amène à un produit riche en substances humiques (Smidt et Tintner, 2007 ; El Ouaquoudi et al., 2014). Pour les trois formes concernées (BDD brute ou non traitée, compost, granules), on se questionne sur les potentiels de fertilisation respectifs et sur les milieux d'application de ces amendements. Le Canada reste parmi les premiers pays à valoriser les BDD en agriculture. Cependant, l'effet de cet amendement et de ses impacts environnementaux dans des conditions édapho-climatiques différentes sont peu étudiés.

Ainsi, si les études sur les BDD ont été faites au Canada essentiellement sur des sols majoritairement acides dans le but d'augmenter leur pH, très peu d'études ont abordé l'effet de l'utilisation des BDD sur la fertilité des sols calcaires méditerranéens appauvris (Barriga et al., 2010). Dans les pays d'Afrique du Nord, la gestion des déchets est un problème majeur, ainsi que la détérioration des propriétés du sol, tandis que les sources de matière organique (MO) sont limitées. En Tunisie, par exemple, les sols ont une très faible teneur en MO (moins de 2 %), de sorte que la MO est nécessaire pour améliorer la fertilité du sol (Annabi et al., 2009). La BDD pourrait être utilisée comme source de MO pour la restauration des sols agricoles calcaires (Barriga et al., 2010). Les zones agricoles dans les régions semi-arides ont des sols argileux limoneux, qui sont caractérisés par une forte teneur en CaCO_3 et une faible teneur en matières organiques (Aitken et al., 1998). Après la COP21 (Conférence de Paris sur le climat),

la réduction de la Tunisie a été estimée à 40 % des émissions totales, alors que le taux de recyclage des résidus de papier tels que les BDD se situe autour de 0 % ; ce manque de recyclage représente une perte importante de matière organique (MO) car la BDD peut être utilisée comme MRF. L'industrie de la pâte à papier génère une grande quantité de résidus lignocellulosiques qui doivent être gérés (Faubert et al., 2016). L'utilisation des BDD comme amendement peut améliorer les propriétés biologiques, physiques et chimiques des sols calcaires. Cependant, la plupart des études ont porté sur les effets des BDD (un agent alcalin) sur les propriétés chimiques et biologiques des sols acides ou légèrement acides. Les travaux de Nunes et al., (2008) sur les boues secondaires a montré que les boues papetières sont une bonne source potentielle de MO, azote (N), le phosphore (P) et le potassium (K), alors qu'il est un agent de chaulage potentiel pour les sols acides, surtout lorsqu'un engrais approprié est également utilisé.

L'absence d'études évaluant les émissions de CO₂ et les effets des BDD comme source de MO pour les sols calcaires peu fertiles en Tunisie nous a conduit à proposer le présent de recherche. De nombreuses recherches sont nécessaires pour fournir des données permettant de déterminer les effets du BDD sur le sol dans de telles conditions. Dans cette région, les changements climatiques et la mauvaise gestion des ressources affectent le stock en carbone organique du sol en détériorant les propriétés physico-chimiques et biologiques des sols (Annabi et al., 2009). D'un autre côté, l'industrie du recyclage de papier y génère une grande quantité de BDD, source potentielle de MRF, qui reste perdue dans les sites d'enfouissement. Dans ces conditions de sols très pauvres en matières organiques, les BDD peuvent fournir jusqu'à 75% de matière organique (MO) (35,5% de Carbone) et peuvent constituer une ressource organique importante; mais leurs teneurs faibles en azote (0,29% N) nécessite un supplément azoté. Ainsi, le compost des BDD avec les fientes de volailles s'avère une piste intéressante de valorisation, en raison de sa richesse en substances humiques.

Si les BDD ne sont pas exploitées en sylviculture au Canada, ceci peut être dû aux problèmes rencontrés lors du stockage, du transport et de manutention. Il est donc

essentiel d'incorporer les techniques de granulation de ces résidus de désencrage pour en faciliter l'épandage agricole et sylvicole.

Donc pour les trois formes considérées (BDD brute, compost BDD-fientes de volaille, granules de BDD), il y a lieu d'étudier les potentiels de fertilisation respectifs. Dans ce travail, on s'intéressera à la zone méditerranéenne « cas de la Tunisie ». Les BDD sont prélevées d'une industrie papetière tunisienne. Après l'étape de caractérisation indispensable à l'analyse de la valeur fertilisante du produit mais aussi des sources potentielles de contamination (organiques ou chimiques), on propose d'évaluer la qualité des composts matures à base des BDD par des analyses chimiques et thermogravimétriques. La majorité des études sur les BDD ont été faites sur des sols acides, peu d'études ont été faite sur les sols calcaires. Dans ce contexte, un sol argileux acide québécois et un sol calcaire représentatif des sols céréaliers Tunisiens ont été choisi afin d'évaluer les effets des BDD et de leur compost sur la fertilité de ces deux sols : des analyses physico-chimiques et un suivi des éléments traces métalliques (ETM) et des émissions de gaz seront nécessaires. Les résultats de ce projet pourront servir d'outils d'aide à la décision visant à adapter la législation en Tunisie quant à la classification des BDD.

L'objectif général de cette thèse est donc l'étude du potentiel fertilisant et des impacts environnementaux liés à l'utilisation des boues de désencrage comme matière résiduelle fertilisante.

1.2 Originalité

L'aspect novateur de ce projet réside en trois points : 1) évaluation de la stabilité et de la maturité du compost à base des BDD en utilisant les analyses thermogravimétriques et spectroscopiques en association avec les analyses physico-chimiques. La complémentarité entre ces analyses permettra d'étudier la nature des substances humiques ; 2) la fabrication et conception de granules fertilisantes à base de boues de désencrage et d'autres sous-produits du bois et d'en évaluer les émissions de gaz à effet

de serre en comparaison avec une fertilisation azotée classique sur un sol acide ; 3) effets des amendements répétés en BDD sur les propriétés bio-physicochimiques d'un sol calcaire représentatif des sols céréaliers Tunisiens.

1.3 Contenu de la thèse

Afin de répondre aux objectifs fixés dans le cadre de cette étude, la thèse est composée de six chapitres. Le premier chapitre introductif présente le contexte général et la problématique liée aux boues de désencrage et à l'importance de leur valorisation au lieu de leur enfouissement qui constitue une grande source d'émissions de GES. Ce chapitre souligne également l'originalité du projet ainsi que les hypothèses de recherche et les objectifs (généraux et spécifiques).

Le deuxième chapitre consiste en une revue bibliographique qui synthétise les travaux récents et pertinents, subdivisé en cinq parties. La première et la deuxième partie présentent un bref aperçu sur la problématique des BDD. La troisième et la quatrième partie expliquent leur processus de génération et leur composition. La cinquième partie présente les différentes formes de valorisation et la quatrième aborde l'effet d'une application des biosolides papetiers sur les propriétés bio-physico chimiques des sols. La sixième partie relate les aspects réglementaires et la septième partie traite la persistance de certains polluants organiques dans les milieux industriels. La huitième partie met en évidence le rôle du compostage des BDD dans la formation des substances humiques. La neuvième partie expose l'effet de l'application des BDD sur la fertilité des sols. La dixième partie expose le rôle de l'utilisation des biosolides papetiers dans la réduction des émissions de GES dans des systèmes agricoles et forestiers. La dernière partie évalue l'effet de l'ajout des BDD sur la biodisponibilité et la mobilité des ETM dans le sol.

Le troisième chapitre présente la démarche méthodologique adoptée pour répondre aux objectifs de l'étude. Le quatrième chapitre répond au premier objectif du travail et

présente une caractérisation bio-physicochimique complète des boues de désencrage et un suivi de leur processus de compostage avec de la fiente de volailles. Ce chapitre a été présenté sous forme d'un article scientifique publié dans la revue *Waste Management & Research* (2019).

Le cinquième chapitre présente l'étude des émissions de CO₂ et le suivi des paramètres de fertilité des sols calcaires (sol Tunisien) à la suite d'applications de boues de désencrage pendant deux ans. Ce chapitre a été présenté sous forme d'un article scientifique publié dans la revue *Agronomy* (2020).

Le sixième chapitre aborde le troisième objectif de la thèse, et discute précisément l'atténuation du CO₂, du CH₄ et du N₂O provenant d'un sol agricole amendé avec des granulés d'engrais à base de résidus organiques alcalins. Ce chapitre a été présenté sous forme d'un article scientifique publié dans la revue *Waste Biomass and Valorization* (2020).

La dernière partie est consacrée aux principales conclusions et recommandations de la thèse et des perspectives qui peuvent découler de ces travaux de recherche. Enfin, des informations supplémentaires sont fournies en annexes.

CHAPITRE II

REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Généralités sur les boues papetières et de désencrage

L'industrie papetière a recours à plusieurs catégories de procédés afin de produire de la pâte à papier. Les procédés mécaniques utilisent principalement de l'énergie mécanique pour briser les liens unissant les fibres de bois, la pâte thermomécanique (PTM) est le produit le plus répandu pour les procédés de réduction en pâtes mécaniques. Les procédés chimiques utilisent des produits chimiques et de la chaleur afin de détruire ou de dissoudre les liens chimiques entre les fibres de bois essentiellement la lignine, la pâte kraft est le procédé chimique le plus courant. Et enfin, les procédés hybrides, font appel à des procédés chimiques ou mécaniques (Smook, 2002). Ces procédés influenceront par la suite la qualité et la composition du papier et aussi la composition de certains résidus comme les boues papetières appelées aussi « biosolides ».

Les biosolides sont par définition les résidus solides récupérés à partir des eaux des traitements lors de la mise en pâte et du processus de fabrication ou de désencrage du papier et ayant un pourcentage de siccité supérieur à 0,5% (Hébert et al., 2015). Il existe différents types de biosolides papetiers primaires, secondaires, mixtes et de désencrage (Scott et Smith, 1995 ; Camberato et al., 2006). Les boues primaires sont issues de la première étape du traitement, au niveau du clarificateur primaire soit par sédimentation ou encore par flottation à air dissous. Les boues secondaires sont issues d'un processus biologique qui a lieu dans un grand bassin de décantation où les micro-organismes transforment les déchets en gaz carbonique et en eau tout en consommant de l'oxygène. Les boues primaires mélangées avec les boues secondaires sont appelées

boues mixtes. Il y a aussi les rejets, produits par l'élimination des encres lors du processus de désencrage, appelés les boues de désencrage (BDD) (Brouillette, 1996).

2.2 Problématique des boues de désencrage

La manutention, le transport et l'enfouissement des BDD dans les décharges posent plusieurs problématiques d'ordre environnemental, économique et social. En effet, certaines décharges contrôlées se trouvent saturées, ce qui peut pousser à certaines autres pratiques comme le dépôt des BDD dans des décharges non contrôlées ou des anciens sites miniers (Figure 2.1).



Figure 2.1 Problèmes de stockage et d'enfouissement des boues de désencrage en Tunisie

Les BDD renferment cependant de la matière organique (MO) principalement lignocellulosique (cellulose, hémicelluloses et lignine) et se caractérisent par un pH neutre à basique, une richesse en carbone et en calcium et des teneurs faibles en éléments nutritifs (N, P, K) (Camberato et al., 2006 ; Rashid et al., 2006) comparativement à d'autres sources de matière organique (Tableau 2.1) et peuvent être utilisées comme amendement pour les sols ou en matières résiduelles fertilisantes (MRF). D'après l'étude de Beauchamp et al. (2002), les BDD contiennent des teneurs relativement faibles en métaux et le risque de contamination s'il existe, est plutôt organique que métallique. Cependant, la composition des BDD varie d'une industrie

à une autre suivant le processus de mise en pâtes et de désencrage (Rashid et al., 2006) d'où l'importance de refaire les étapes de caractérisation et de prétraitement pour chaque industrie.

La caractérisation des BDD et la compréhension du processus de désencrage constituent une étape primordiale pour déterminer si les teneurs en oligo-éléments et en contaminants excèdent les limites fixées pour les MRF (Tableau 2.1). Les BDD renferment des acides gras et résiniques provenant du bois ou des produits chimiques ajoutés lors du processus de désencrage, des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), des composés organochlorés comme les dioxines et les furanes provenant des produits chlorés utilisés pour le blanchiment des pâtes. Mais seules les dioxines et les furanes sont prises en compte dans les limites établies par MDDEP (2007).

2.3 Processus de désencrage

L'intérêt de détailler le processus de désencrage est d'identifier les sources de contamination et les compositions de la boue de désencrage. Le procédé de désencrage se fait donc en plusieurs étapes (Figure 2.1) : la première étape est la trituration au cours de laquelle il y a une mise en suspension du vieux papier, un décrochage des particules d'encre est engendré dû à l'ajout de certains produits chimiques (acides gras, soude, etc.) (Tableau 2.2), la deuxième est la flottation lors de laquelle, il y a récupération des fibres à la suite d'une séparation des divers constituants par une injection de bulles d'air dans la cellule de flottation. La troisième étape est le lavage, au cours duquel il y a une dispersion des particules d'encre rendues hydrophiles par les surfactants décrits sur la liste des produits (Tableau 2.2). Lors de la quatrième étape qui est la clarification, un polymère de floculation agglomère les particules d'encre dispersées. La dernière étape est la presse, qui se fait pour éliminer l'excès d'eau et faciliter la manipulation. Les boues proviennent principalement des étapes de

flottation, de lavage et de clarification. Les BDD représentent environ 95% du volume des rejets des usines de recyclage de papier (Brouillette, 1996).

Tableau 2.1 Composition de certaines matières résiduelles fertilisantes suivant différentes sources

Propriétés	Matières organiques				
	Fientes de volailles	Biosolides mixtes	Boue de désencrage	Boues secondaires	Cendres
pH	7,0-8,0	5,2-8,4	7,5-8,2	6,80-7,80	12,6
Matière sèche (%)	29,8	21-41	39,7-63,3	15,8-47,3	85
Carbone organique (%)	35,6-52,1	35-53	27,5-40	28,3	12
Azote total (%)	3,2-8,1	0,9-3,6	0,27-0,73	2,67	-
C/N	4,4-16,3	11-46	42-127	23,7	-
P (%)	2,56-8,1	0,14-0,78	0,015-0,093	0,37	0,43
K (%)	1,89-3,31	0,05-0,46	0-0,009	0,13	1,83
Ca (%)	1,4-9,1	0,15-2,9	1,2-5,85	2,56	
Mg (%)	0,35-0,64	0,04-0,22	0-0,06	0,26	1,2
PN (%ECC)*	16,83	8,72	14,88	7,64	49
IVA (%)**	38,53	13,76	8,29	10,58	49
Lignine (%)	34	27,6-35,5	25,7-29	-	-
Cellulose (%)	16,6	24,1-28	46-48,8	-	-
Hémicellulose (%)	17,9	9,8-13,4	10,7-14,4	-	-
Références	(Charest et Beauchamp, 2002)	(Gagnon et al., 2004 ; Rashid et al., 2006)	(Rashid et al., 2006 ; Barriga et al., 2010)	(Gea et al., 2005 ; Nunes et al., 2008)	(Charbonneau et al., 2001; BRETON, 2008)

*PN : Pouvoir neutralisant **IVA : Indice de valorisation agronomique

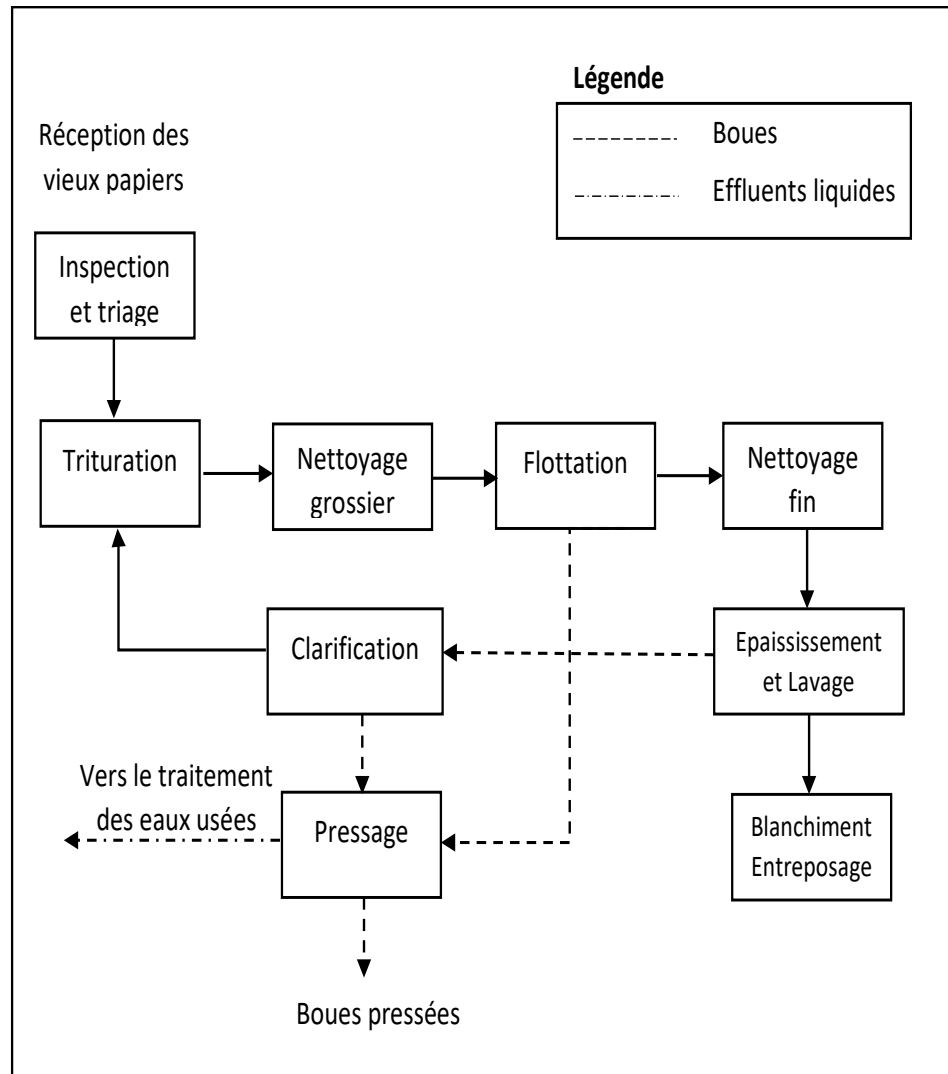


Figure 2.2 Schéma illustrant le processus de désencrage (Brouillette, 1996)

Tableau 2.2 Liste des produits chimiques ajoutés lors du processus de désencrage (Brouillette, 1996)

Produit chimique	Étapes	Rôle
Hydroxyde de sodium (NaOH)	Trituration	Maintenir un pH alcalin ; augmenter la flexibilité des fibres ; briser le liant des encres.
Agent Tensioactif	Trituration	Favoriser le mouillage du papier; provoquer la micellisation des particules d'encre
Silicate de sodium	Trituration	Agir comme agent séquestrant du calcium et du magnésium et aussi comme agent tampon, mouillant et dispersant.
Peroxyde d'hydrogène	Trituration	Agir comme agent de blanchiment pour contrer l'effet de jaunissement des fibres dû à l'utilisation de NaOH.
Agent chélatant	Trituration	Former des complexes avec les ions métalliques qui pourraient détruire le peroxyde d'hydrogène.
Savon d'acides gras	Flottation	Type de surfactant : Collecteur
Ethoxylates d'alkylphénol	Lavage	Type de surfactant : Dispersant Rendre les particules d'encre hydrophiles.
Ethoxylates d'alcools linéaires		Stabiliser les particules d'encre dans la solution.
Ethoxylates d'acides gras	Lavage	-Type de surfactant : Displecteur (combinaison de deux surfactants)

2.4 Composition chimique des boues de désencrage

Les BDD sont d'origine lignocellulosique renfermant de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine avec un taux élevé en carbone. Elles sont constituées essentiellement de fibres courtes non réutilisables dans le mécanisme de fabrication du nouveau papier recyclé. Certains produits comme les argiles sont ajoutés afin de modifier et d'améliorer les propriétés physiques et optiques du papier recyclé (Brouillette, 1996). Lors du blanchiment de la pâte à papier, l'eau s'enrichit en substances dissoutes et colloïdales issues du bois et des dérivés des produits chimiques utilisés au cours du processus de désencrage. Les BDD renferment ainsi des charges minérales comme la kaolinite, la montmorillonite, le talc et des carbonates (Haddar et al., 2017).

Les BDD sont constituées aussi d'autres composants comme les encres, ou les acides gras et les composés organochlorés provenant des produits chimiques ajoutés lors du processus de désencrage. Parmi la famille des organochlorés, on cite les dioxines et les furanes chlorés provenant des produits chlorés utilisés pour le blanchiment des pâtes, et des composés organiques tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (Brouillette, 1996). Les BDD renferment aussi des acides résiniques et des composés inorganiques tels que les métaux et les sels provenant du bois ou des additifs, et des composés phénoliques provenant de la lignine (Brouillette, 1996). L'étude de Gagnon et al., (2010) sur les boues papetières leur attribuent certain potentiel de fertilisation et de bons rendements du maïs-ensilage tout en représentant un faible risque pour la santé humaine et animale et pour l'environnement lorsque l'application n'excède pas 60 Mg humide ha⁻¹ (Tableau 2.1). Indépendamment du type de matière première utilisée, du processus de mise en pâte et de désencrage, les BDD se caractérisent par un pH proche de la neutralité et ont un rapport C/N élevé (Chantigny et al., 2000a ; Chantigny et al., 2000b ; Camberato et al., 2006).

2.5 Différentes pistes d'utilisation des boues de désencrage

2.5.1 Enfouissement

L'enfouissement était le mode de gestion le plus utilisé pour éliminer les boues papetières (Scott et Smith, 1995). Cependant, cette technique ne résout pas les problèmes de gestion des rejets auxquels font face les papeteries. L'enfouissement ne fait qu'aggraver la situation environnementale (menace pour les eaux souterraines et forte émission de GES), d'où la tendance vers de nouveaux règlements et plans d'action qui essayent de bannir l'enfouissement. Au Québec, de nouvelles formes de valorisation comme la bioénergie, l'épandage agricole ou sylvicole et la restauration des sites miniers sont entrain de remplacer progressivement le recours à l'enfouissement (Hébert et al., 2015; Recyc-Québec, 2015). On parle d'un taux d'enfouissement des biosolides papetiers de 25% en 2015 (Hébert et al., 2015; Recyc-Québec, 2015).

Des travaux récents ont démontré que la valorisation agricole des boues papetières au lieu de l'enfouissement diminuaient significativement les émissions des GES (Chantigny et al., 2013 ; Faubert et al., 2016 ; Faubert et al., 2017; Faubert et al., 2019). Ainsi l'enfouissement des matières organiques putrescibles serait probablement interdit dans certains pays comme la Canada à partir de 2020 afin de lutter efficacement contre les changements climatiques (Hébert et al., 2015).

2.5.2 Valorisation énergétique

L'incinération est une technique qui permet aux usines de générer une partie de leurs besoins énergétiques. Cette méthode permet la réduction du volume des rejets jusqu'à 95% et aussi la cogénération d'électricité et de chaleur (Scott et Smith, 1995). L'étude de Brouillette (1996) a démontré que le pouvoir calorifique des BDD n'était pas assez intéressant en raison de leurs teneurs élevées en matières non combustibles. Cependant, une étape de séchage est requise afin d'en augmenter le pouvoir calorifique des BDD. Zeghdani (2014) a aussi démontré que l'étape de séchage était nécessaire afin

d'augmenter la valeur calorifique des boues papetières et que le pouvoir calorifique des boues secondaires est nettement supérieur à celui des boues primaires. Cependant, le coût de séchage est dispendieux rendant ainsi cette voie de valorisation peu viable économiquement. De même, le risque de pollution atmosphérique est élevé en raison des polluants organiques persistants qui peuvent être dégagés lors du processus de combustion. Cette piste de valorisation génère beaucoup de cendres et a un coût très élevé pour l'industriel.

2.5.3 Utilisation des boues de désencrage en matériaux de construction ou dans d'autres matériaux renouvelables

L'étude de Soucy (2016) montre que les boues papetières, étant riches en fibres et en cellulose, améliorent les propriétés des composites bois polymères (CBP). En effet, l'auteur met en évidence l'importance d'incorporer de la cellulose et des matières inorganiques essentiellement présents dans les boues primaires dans les CBP car ils peuvent agir comme agents de renfort. Cependant, les substances extractibles, les composés azotés et la lignine qui sont présents essentiellement dans les boues secondaires, sont moins nécessaires dans la fabrication des CBP.

L'étude de Djerroud (2017) a évalué le potentiel des BDD dans la production des CBP et a démontré comment l'augmentation des proportions des BDD a amélioré les propriétés mécaniques et physiques des composites. La combinaison BDD et fibres KRAFT a permis d'améliorer plusieurs propriétés mécaniques et physiques comme la stabilité dimensionnelle (moins de risque de gonflement) (Djerroud, 2017).

L'étude de Haddar et al. (2017) a abordé les possibilités de l'incorporation en forte teneur des BDD comme agent de renforcement lors de la fabrication du composite bois polymère à haute densité (PEHD). L'ajout de la BDD a également amélioré la stabilité thermique et a augmenté la cristallinité des composites. Une teneur élevée en

BDD (40%) et 3% de maleic anhydre polyéthylène (MAPE) ont permis une bonne adhérence interfaciale entre les fibres des BDD et le PEHD.

Les travaux de Haddar et al. (2018) ont évalué le potentiel de renforcement des fibres de *Posidonia oceanica* (POF) et des BDD sur les propriétés thermo-mécaniques des composites binaires et des PEHD. Les résultats de cette étude ont démontré que la substitution de 20% de POF par 20% BDD améliorerait les propriétés thermomécaniques des composites binaires et les PEHD notamment la stabilité, la cristallinité, la ductilité (la capacité de se déformer) et la résistance aux chocs du composite hybride à base de BDD. De même, la BDD améliore la stabilité thermique des composites PEHD/BDD/MAPE. Ainsi, la BDD peut être utilisée comme alternative au POF dans la fabrication de composites et cela pourrait être une piste de valorisation à considérer. Migneault et al. (2015) ont trouvé que l'incorporation des boues de désencrage au mélange produisent le composite bois-plastique le plus solide et le plus stable sur le plan dimensionnel.

Migneault et al. (2011) a utilisé les boues primaires et secondaires pour la fabrication de panneaux composites à moyenne densité (MDF). D'autres études comme ceux d'ELOuazzani et al. (2013) ont utilisé les BDD dans la composition du ciment. Cependant ces travaux n'ont pas évalué les risques de contamination et de toxicité liés à l'utilisation des BDD en tant que nouveaux matériaux renouvelables.

Kechaou (2019) a étudié le potentiel de la boue de désencrage mélangée à des fibres obtenues par défibrage thermomécanique pour la fabrication de panneaux de fibres isolants en utilisant des liants biosourcés (amidon, boue secondaire) en utilisant un procédé humide. Le principal résultat de cette étude démontre que l'ajout de 40% de BDD améliorerait significativement la stabilité dimensionnelle des échantillons (gonflement en épaisseur et absorption d'eau). Cependant, des traitements mécaniques et/ou chimiques supplémentaires sont nécessaires au niveau des fibres de bois afin d'améliorer la cohésion interne et les propriétés mécaniques (Kechaou, 2019).

2.5.4 Utilisation des sous-produits de bois de l'industrie papetière dont les boues de désencrage en foresterie et en agriculture

L'enfouissement des biosolides augmente les émissions de GES (CO₂, CH₄) d'où l'importance de miser sur la valorisation par épandage agricole ou sylvicole (Majumder et al., 2015). Dans ce contexte, le ministère du Développement durable, de l'Environnement et de lutte contre les changements climatiques (MDDELCC) a proposé une nouvelle appellation : Matières Résiduelles Fertilisantes (MRF) et un guide d'utilisation avec des normes et des critères environnementaux (Hébert et al., 2015). L'épandage des MRF a plusieurs objectifs: l'amélioration de la fertilité des sols et le rendement des cultures, la restauration des sites dégradés et des sites miniers et la diminution des émissions de GES (Fierro et al., 1999 ; Fierro et al., 2000 ; Ziadi et al., 2013 ; Faubert et al., 2016).

L'utilisation de biosolides papetiers contribuerait à la diminution des émissions de GES, essentiellement le N₂O en comparaison avec d'autres fertilisants en milieu agricole (Chantigny et al., 2013) et en milieu forestier (Royer-Tardif et al., 2019). Depuis ces dernières décennies, la matière organique d'origine industrielle peut donc être utilisée en agriculture et en forêts comme les biosolides papetiers et les boues de désencrage, la chaux et les cendres issues de la combustion de bois. Des essais ont démontré que l'ajout des BDD améliorerait la croissance du peuplier faux-tremble en comparaison avec d'autres essences et amendements (Filiatrault et al., 2006). D'autre part, Laganière et al. (2015) présentent le peuplier faux-tremble comme un déterminant clé dans le stockage de carbone dans l'écosystème forestier dans la forêt boréale à cause de plusieurs paramètres à savoir l'enracinement profond, la qualité de la matière organique qu'il produit et son abondance. Des études devront être menées dans ce sens afin d'évaluer l'effet de l'ajout des BDD sur la croissance de certaines essences.

Les amendements calcimagnésiens (ACM) alcalins comme les cendres et les boues de désencrage sont utilisées pour augmenter le pH du sol favorisant ainsi une meilleure nutrition et une meilleure croissance de l'arbre (Hébert et al., 2015) tout en réduisant

les émissions de GES (Royer-Tardif et al., 2019). Les conditions climatiques, la durée d'application et le temps d'intervention sont à prendre en considération lors de l'amendement. Il est parfois nécessaire d'ajouter ou de combiner les BDD avec d'autres matières organiques riches en azote, phosphore et potassium telles que les fientes de volailles ou avec certains engrais pour ne pas provoquer des carences au niveau des plantes (Van der Perre et al., 2012).

2.5.5 Compostage

Le compostage est un procédé biologique thermique qui consiste à convertir des substrats organiques en des produits stables, hygiéniques et riches en composés humiques (Golueke, 1972 ; Charest et Beauchamp, 2001 ; Rashid et al., 2006). Ce processus permet de réduire le volume de rejet jusqu'à 50% et éliminer les odeurs. En outre, les travaux de Beauchamp et al. (2001) ont démontré que le compostage des BDD et de la fiente de volailles diminue considérablement la concentration de certains polluants organiques, seuls les polychlorobiphényles (PCB) n'ont pas été suivis dans leur étude. Un certain nombre d'études ont été menées sur le compostage des BDD (Campbell et al., 1995; Brouillette et al., 1996 ; Baziramakenga et al., 2001 ; Baziramakenga et Simard, 2001; Beauchamp et al., 2002 ; Charest et Beauchamp, 2002; Vikman et al., 2002 ; Charest et al., 2004 ; Gea et al., 2005). Cependant, une seule a été réalisée pendant plusieurs semaines à grande échelle dans des conditions réalistes (i.e. les températures extrêmes qui règnent dans l'Est du Canada (jusqu'à -25°C) (Beauchamp et al., 2002). Le deuxième essai à grande échelle est réalisé en Tunisie dans des conditions climatiques propres aux régions de la méditerranée dans le cadre de ce présent travail.

2.5.6 Granulation

La granulation est un procédé de densification qui permet de compacter la biomasse et d'en réduire le volume facilitant ainsi le transport, l'entreposage et l'usage de la matière. Elle répond aussi aux problèmes reliés à la faible densité de la biomasse tout

en assurant une structure plus homogène du produit fini (Arous, 2019 ; Stelte et al., 2012). La granulation est utilisée dans plusieurs domaines émergents notamment celui de la bioénergie, on parle de granules énergétiques. Arous (2019) a développé des granules énergétiques à partir de copeaux de bois torréfiés pour la production de bioénergie. Cette piste de valorisation génère beaucoup de cendres et un coût très élevé pour l'industriel. Hébert et al. (2015), mettent en évidence les avantages de l'utilisation des granules fertilisants au milieu agricole et sylvicole.

2.5.6.1 Procédés de granulation

Trois grandes étapes caractérisent la mise en granules (Arous, 2019 ; Stelte et al., 2012) : 1) le prétraitement, au cours duquel la matière est séchée, broyée et conditionnée; 2) la granulation s'effectue dans une granuleuse qui est principalement formée d'une filière et de rouleaux et dont le processus et les paramètres sont contrôlés et fixés préalablement. Au cours de cette étape, plusieurs interactions et liaisons entre les particules ont eu lieu influençant ainsi la qualité du granule (Kali yan et Morey, 2009 ; Arous, 2019). Les paramètres de granulation sont soit propres au procédé de granulation (la température de granulation, la géométrie de filière, le taux de compression, etc.), soient reliés à la matière première (la teneur en humidité, la taille des particules, la composition chimique de la matière) (Cheng et al., 2018 ; Nielsen et al., 2009 ; Arous, 2019; Stelte et al., 2012). La composition chimique de la matière influence les propriétés des granules, par exemple, la lignine contenue dans le bois et ses sous-produits agit comme un liant naturel entre les particules de bois (Arous, 2019 ; Fôhr et al., 2017).

2.5.6.2 Granulation et possibilités de valorisation en granules fertilisants

Il existe plusieurs formes de recyclage des MRF (Hébert et al., 2015) : l'épandage sylvicole et agricole en vrac ou sous forme de granules ou de capsules. Au Québec, les cendres et les biosolides mixtes sont destinés à l'épandage sylvicole. Les résidus de

désencrage sont utilisés en agriculture mais pas encore en sylviculture. (Recyc-Québec, 2015). Ainsi, la mise en granules des BDD pourrait favoriser leur utilisation en sylviculture. Ce qui nous a amené à proposer comme piste de recyclage des BDD, le volet granulation. Les caractéristiques physiques des granules (durabilité et densité apparente) sont d'importants indicateurs pour évaluer la résistance des granules lors du transport et de la manutention. En outre, l'utilisation du compost sous forme de granules peut contribuer à l'augmentation de l'humus dans le sol, favorisant ainsi la nutrition minérale des cultures au fil du temps et l'amélioration de la fertilité des sols (Phinney, 2003).

La granulation des MRF ou de leurs composts a plusieurs avantages comme : 1) une meilleure fertilisation localisée bien adaptée ce qui permet de diminuer le lessivage des nitrates par la libération lente de l'azote dans le sol, facilitant son adsorption sous sa forme ammoniacale sur les sites d'échange cationique (Alemi et al., 2010) ; 2) améliorer qualitativement et quantitativement le rendement des cultures (maïs, blé dur) (Ali-Akbari et al., 2011) ; 3) réduire les émissions d'odeurs (Hébert et al., 2015) ; et 4) faciliter le stockage, l'entreposage et la manutention des MRF.

Les études de Rymar et al. (1989), ont démontré que les engrais granulés ou encapsulés sont plus efficaces et libèrent lentement l'azote dans le sol en comparaison avec les engrais conventionnels. En effet, lorsque l'engrais est placé au bon endroit et compacté en granules cela peut augmenter son efficacité et réduire la lixiviation et les pertes d'azote (comme pour le fumier mélangé et granulé avec l'urée) (Alemi et al., 2010). Toutefois, pour Wei et al. (2014), l'épandage de certains fertilisants organiques (très riche en N) même sous forme de granules présente des émissions élevées de N₂O comparativement aux engrais classiques. Ceux-ci poussent la réflexion au fait que les matières organiques qui composent les granules fertilisants jouent un rôle prépondérant, outre le processus de granulation dans l'atténuation ou l'accentuation des émissions de GES. En effet, l'étude de Chantigny et al. (2013), a démontré que l'application des biosolides papetiers diminuait les émissions de N₂O en comparaison

avec les engrais minéraux. Ainsi, la granulation des boues papetières peut s'avérer une piste prometteuse pour la valorisation des résidus et possiblement la diminution des GES.

Les BDD ont certaines caractéristiques spécifiques (richesse en Ca^{2+}) qui peuvent contribuer à une meilleure adhésion des particules et de ce fait favoriser la granulation par la formation d'une structure stable entre l'ion calcium et les substances présentes dans les fibres (Yu et al., 2001). D'autre part, les boues mixtes présentent de bonnes propriétés d'adhésion lors de la granulation des cendres de combustion de la biomasse forestière (Koubaa et Migneault, 2013) et une richesse en éléments nutritifs (Tableau 2.1). Chaque sous-produit a des caractéristiques spécifiques et une certaine richesse en éléments nutritifs. Par exemple, la littérature a clairement établi que l'utilisation des cendres en agriculture et en sylviculture permettait de diminuer les émissions de GES, corriger l'acidité du sol et fournir des éléments nutritifs (essentiellement le potassium) aux plantes (Breton 2008 ; Royer-Tardif et al., 2019). D'autres études récentes ont aussi démontré que la valorisation au lieu de l'enfouissement des biosolides papetiers mixtes et de désencrage en tant qu'amendement pour les sols et les cultures en substitution aux engrais minéraux permettrait de diminuer les émissions GES essentiellement le N_2O (Chantigny et al., 2013 ; Faubert et al., 2017 ; 2019). Ce qui nous a amené à proposer dans ce travail plusieurs formulations de granules à base de BDD en faisant varier les proportions et les matières résiduelles.

2.5.6.3 Normes de caractérisation des granules fertilisants

Hébert et al. (2015) ont établi des normes relatives à la gestion des MRF et leur épandage (la norme BNQ 0419-090 relative aux amendements calcimagnésiens et la norme BNQ 0419-200 relative aux composts) (voir section 2.6). En outre, ils ont aussi défini un indice multiple de valorisation comme un indicateur qui permettrait d'estimer rapidement si un résidu possède une valeur agricole minimale comme engrais ou amendement de sol. Cet indicateur est calculé en fonction des caractéristiques

suivantes : pourcentage de matière sèche, pourcentage de matière organique, pourcentage de P_2O_5 , pourcentage de K_2O et le pouvoir neutralisant.

L'utilisation de résidus alcalins comme les cendres et les résidus papetiers en sylviculture permettrait efficacement d'augmenter l'acidité du sol dans les forêts d'érables à sucre sans en augmenter les émissions de GES à court terme (Royer-Tardif et al., 2019). Ces résidus présentent un bon pouvoir neutralisant de l'acidité des sols d'où l'avantage de les utiliser aussi bien en agriculture qu'en sylviculture.

Les cendres provenant de la combustion de bois ont une teneur moyenne en phosphore et en potassium beaucoup plus élevée que les boues papetières d'où l'intérêt de les combiner ensemble. Les boues papetières présentent des teneurs élevées en carbone essentiellement les boues de désencrage et en azote (boues biologiques et mixtes). Dans ce même contexte, Koubaa et Migneault (2013) ont produit des granules à partir de cendres issues de la combustion de la biomasse forestière avec un agent liant biodégradable qui sont les boues biologiques ou encore appelées boues secondaires. Après la caractérisation physico chimique de ces granules fertilisantes, Koubaa et Migneault (2013) ont conclu que les teneurs en éléments nutritifs des granules sont légèrement sous les valeurs cibles et que les teneurs en contaminants chimiques (ex. métaux lourds) sont très faibles.

L'utilisation des boues secondaires ou mixtes permettrait d'avoir une meilleure adhésion des granules tout en augmentant la teneur en azote, et ainsi le potentiel fertilisant. Outre, la caractérisation complète des granules, il faut s'assurer que la matière fertilisante ne créera pas de déficiences ou immobilisation de certains nutriments lors de son incorporation au sol. Les rapports suivants (C/N ; C/P ; Ca/Mg) sont donc à évaluer. Le rapport C : N critique a été établi entre 20 et 30 et le rapport C : P de 40-50 (Nunes, et al. 2008). Le rapport Ca/Mg est une autre mesure de la pertinence des résidus organiques comme source de nutriments pour la croissance des plantes (Simard et al., 1998 ; Nunes, et al. 2008).

2.6 Aspect réglementaire et normes d'épandage des boues de désencrage

2.6.1 Classification internationale

L'aspect réglementaire relatif au classement des rejets de la pâte à papier et spécialement des BDD varie considérablement d'un pays à l'autre. Plusieurs paramètres entrent en jeu comme la composition et la caractérisation des rejets, les procédés utilisés et les voies d'élimination ou de valorisation. Le Conseil canadien des ministres de l'environnement (CCME) a établi les limites pour les contaminants chimiques qui sont plus rigoureuses que celles de l'agence de Protection de l'Environnement des États Unis (USEPA, 1994) et ces limites varient aussi d'une province à une autre, les limites du Québec (Tableau 2.3) ne sont pas celles d'Ontario. Dans la province de Québec, les limites des teneurs en contaminants chimiques pour les classes C1 et C2 sont prises comme référence pour l'usage des boues à des fins agricoles (Tableau 2.3 et 2.4) (Hébert et al., 2015). Au Canada, les boues relèvent de la nomenclature « déchets ». Les boues de papeteries sont régies par le code de l'environnement (art. L .541 -2) et par l'arrêté papetier du 3 Avril 2011 qui stipulent que toute personne qui produit ou détient des déchets est tenue d'en assurer ou d'en faire assurer l'élimination conformément aux dispositions et à éviter les effets (Hébert et al., 2015). Suites à plusieurs études depuis 2011, les BDD sont classées dans le guide de gestion des MRF du MDDELCC en tant qu'amendements pour les sols et fertilisants pour les cultures. Ce qui aboutit à la création d'une nouvelle notion appelée « matière résiduelle fertilisante, MRF » (Charbonneau et al., 2001 ; Beauchamp et al., 2002 ; Camberato et al., 2006 ; Hébert et al., 2015).

2.6.2 Normes et critères d'épandage

Pour être considéré comme une MRF, un résidu doit avoir des propriétés de matière fertilisante et pour que la MRF soit ensuite recyclable, elle doit aussi répondre à des critères de qualité environnementale. Chaque MRF est donc classée selon sa teneur en contaminants chimiques (catégories C), en agents pathogènes (catégories P), selon ses

caractéristiques d'odeurs (catégories O) et sa teneur en corps étrangers (catégories E). C'est ce qu'on appelle la classification C-P-O-E (Tableau 2.3).

Tableau 2.3 Catégories et classes d'épandage des MRF (Hébert et al., 2015)

Catégories	Classe	Groupes
Teneur en contaminants chimiques (Catégories C)	C1, C2	Les métaux, les éléments traces inorganiques (ETI), des composés traces organiques (CTO) : les dioxines et les furannes et les pesticides
Agents pathogènes (Catégories P)	P1, P2	P1 : Absence E. colli P2 : < 2 000 000 E. colli/g
Caractéristiques d'odeurs (Catégories O)	O1, O2, O3	O1 : peu odorant
Teneur en corps étrangers (Catégories E)	E1, E2	Particules >2mm

On parle de restrictions d'épandage pour la classe C2 (quand les concentrations des résidus en métaux sont élevées) (Tableau 2.4), la quantité à apporter au sol doit alors être strictement inférieure à 22 Mg de MS par ha pendant 5 ans. Les pathogènes sont aussi un critère de classification. Dans le niveau 1, les coliformes fécaux doivent être strictement inférieurs à 1000 NPP (le nombre le plus probable par gramme sec) et Salmonella < 3 NPP par 4 g du poids sec. Pour le niveau 2, les coliformes fécaux < 2 000 000 NPP par g de poids total des solides secs (Charbonneau et al., 2001). La dose d'application ou d'amendement est donc calculée en fonction de la composition des boues en contaminants et en éléments nutritifs présents dans les BDD et dans les sols.

Le tableau 2.4 présente les normes d'épandage relatives aux deux catégories C1 et C2. Certains produits organiques comme les acides gras et résiniques et les hydrocarbures aromatiques polycycliques peuvent être présents. Les teneurs en dioxines sont aussi à prendre en compte; au Québec, la teneur en dioxines et en furannes ne doit pas dépasser 15 pg g^{-1} pour la Catégorie C1 et 50 pg g^{-1} C2, (Hébert et al., 2015). Il y a une variation dans la composition des boues de désencrage d'une industrie à une autre et d'un pays à un autre. Donc, une caractérisation complète de la boue de désencrage est indispensable afin de pouvoir la classer ou non en matière résiduelle fertilisante (Tableau 2.4). Les analyses du sol sont d'une grande importance par la suite afin d'évaluer les risques potentiels sur l'environnement et la santé humaine. Les impacts environnementaux de boue de désencrage sont multiples soit lors du recyclage des papiers ou lors de leurs utilisations.

2.7 Persistance de certains polluants organiques provenant des milieux industriels

Les dioxines ou encore appelées polychloro-dibenzo dioxines (PCDD) et les polychloro-dibenzo furanes (PCDF), sont des hydrocarbures aromatiques polycycliques chlorés polys substitués regroupant une série de congénères (Figure 2.3).

Chacun de ces congénères est défini par la position et le nombre de chlores qui sont associés à leurs cycles aromatiques (Tard et al., 2006). Les PCDD regroupent 75 molécules différentes dont la 2,3,7,8-Tétra-Chloro-Dibenzo para-Dioxine (TCDD) qui est la plus toxique des HAP chlorés. Une nouvelle classe de PCDD/F est apparue à l'échelle internationale, les polychlorobiphényles (PCB) de type dioxine (PCB-DL) dérivant des dioxines (Tard et al., 2006).

Tableau 2.4 Teneurs limite en contaminants chimiques (catégories C1 et C2) – critères génériques sur la base de la matière sèche (Hébert et al., 2015)

Contaminants	Teneurs limites (mg/kg MS de BDD)	
	Catégorie C1	Catégorie C2
Arsenic (As)	13	41
Cobalt (Co)	34	150
Chrome (Cr)	210	1 000
Cuivre (Cu)	400	1 000
Molybdène (Mo)	10	20
Nickel (Ni)	62	180
Sélénium (Se)	2,0	14
Zinc (Zn)	700	1850
Cadmium (Cd)	3,0	10
Mercure (Hg)	0,8	4
Plomb (Pb)	120	300
Dioxines et furannes	15	50

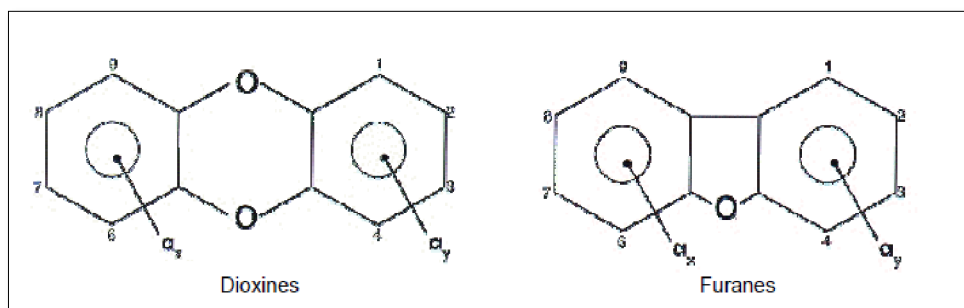


Figure 2.3 Structure chimique des dioxines et des furanes (Tard et al., 2006)

Les PCB-DL présentent certaines similitudes avec leur précurseurs les dioxines; ceux-ci dit les PCB présentent une structure moins complexe que les dioxines et les furanes expliquant ainsi certaines caractéristiques toxicologiques moins prononcées pour les PCB. Les dioxines par contre présentent une grande stabilité thermique, elles sont insolubles dans l'eau mais très solubles dans les graisses (Tard et al., 2006). Elles sont peu biodégradables et s'accumulent dans les graisses et leur forte rémanence les classe dans la catégorie des polluants organiques persistants (Tard et al., 2006). Ces produits sont issus des processus thermiques des déchets industriels ou domestiques et au cours des processus chimiques tel que le traitement de la pâte à papier, de certains herbicides. Ils peuvent aussi être issus de la complexation des PCB. L'Organisation mondiale de la Santé attribue aux dioxines et aux furanes un quotient d'équivalence toxique (TEQ), permettant d'estimer la quantité permise pour préserver la santé humaine et celle de l'environnement (Tard et al., 2006).

2.8 Rôle du compostage des boues de désencrage dans la formation de substances humiques et la diminution de la concentration de certains polluants organiques

Fukushima et al. (2009) définissent le compostage comme un processus aérobie et thermique où les composés simples se transforment en produits plus stables riches en substances humiques (SH).

Les différentes phases de compostage (Mustin, 1987) sont : 1) la phase mésophile au cours de laquelle la température atteint 35°C et où il y a un dégagement de CO₂ et une diminution du rapport C/N ; 2) la phase thermophile au cours de laquelle les actinomycètes décomposent les longues chaînes carbonées à une température qui se situe entre 55 et 70°C et il y a une perte de 50% du volume du compost. Lorsque la température n'augmente plus même après aération cela veut dire qu'il n'y a plus de composés simples, le compost est dit « brut » ; 3) lors de la phase de refroidissement, la température est entre 40 et 50°C et s'accompagne par l'arrivée des champignons et du macrofaune qui vont dégrader la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Au cours de cette étape, l'humus va commencer à se former ; 4) lors de la phase de maturation, le compost est entièrement transformé en humus dit « stable ». C'est la phase la plus lente et sa durée est fonction du type de matériaux de départ. La température est aux environs de 30°C et aboutit à la fin du processus à la température ambiante.

Le rapport C/N constitue le critère le plus important du compostage, un bon rapport C/N de départ est établi entre 20 et 30 par Mustin (1987) et se situe entre 8 à 15 pour un compost mature. Les BDD ont un rapport C/N élevé et des teneurs faibles en éléments nutritifs d'où l'idée de les composter avec des matières riches en azote, potassium et phosphore comme les fientes de volailles ou les boues secondaires (Tableau 2.1). En considérant les travaux de plusieurs auteurs (Brouillette et al., 1996 ; Beauchamp et al., 2002 ; Charest et Beauchamp, 2002 ; Gea et al., 2005), le compostage de BDD avec les fientes de volailles a montré le meilleur potentiel de fertilisation. Mais les essais de Charest et Beauchamp (2002) sur le compostage de BDD ayant duré 24 semaines, n'ont pas abouti à un rapport C/N final approprié en raison du ratio C /N de départ des BDD qui était assez élevé et de l'excès d'humidité du mélange. On peut penser que la période de 24 semaines n'est pas suffisante pour que le processus de compostage atteigne la phase de maturation pour les matières lignocellulosiques comme les BDD.

Brouillette et al. (1996) ont démontré que l'aération et la température ambiante influencent aussi le processus de maturation. À la fin du compostage, les SH produites sont considérées comme un indice de maturation du compost (Fukushima et al., 2009). Elles sont responsables de l'amélioration de la rétention d'eau, de la perméabilité, de la stabilité structurale, du grand pouvoir tampon et de la fertilité des sols (Senesi et al., 1989). Les SH sont constituées de mélanges très complexes d'humines, d'acides fulviques (AF) et d'acides humiques (AH). Les AH sont hérités de macromolécules de lignine ayant subi une déméthoxylation et une oxydation aboutissant à la formation de fonctions carboxyliques et phénoliques favorisant la fixation de composés azotés (Waksman et Hutchings, 1936 ; Brebu et Vasile, 2010). Ils sont considérés donc comme plus stables et plus complexes que les AF. Les AH ont aussi une forte affinité avec les cations Ca^{2+} , Cu^{2+} et Fe^{2+} et jouent un rôle dans la croissance des cultures (Senesi, 1989). Les analyses thermiques comme l'analyse thermo différentielle (ATD), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), ainsi que la spectroscopie à infrarouge (FTIR), ont été utilisées pour évaluer la qualité du compost ou de la MO en se basant sur l'étude de la variation de structures des SH (Provenzano et al., 2000 ; Smidt and Tintner, 2007 ; Barriga et al., 2010 ; El Ouaquoudi et al., 2014).

Les résultats de Beauchamp et al. (2002) ont démontré que le compostage des BDD diminuait considérablement la concentration des polluants organiques. Cependant, l'analyse des PCB n'a pas été suivie au cours du processus de compostage. L'étude de Michel et al. (2001) a démontré que la diminution des PCB, qui a été observée lors de l'ajout de compost à des sols contaminés par les PCB, semble être largement due à la biodégradation et non à la volatilisation. Les données relatives au rôle du compostage dans la biodégradation des PCB dans la bibliographie sont quasi inexistantes ce qui nous a amené à proposer cet axe de recherche dans cette thèse.

2.9 Effet de l'application des boues de désencrage sur la fertilité des sols

La matière organique du sol (MO) est le principal indicateur de la fertilité des sols. Elle conditionne les propriétés physiques, chimiques et biologiques des sols, qui constituent les trois composantes de la fertilité des sols : la composante physique (porosité, stabilité structurale, rétention en eau) qui nous renseigne sur le degré de dégradation des sols et sur le développement racinaire de la plante; la composante chimique évaluée par la capacité du sol à fixer les bases échangeables et sa richesse en éléments nutritifs ; la composante biologique qui conditionne l'activité biologique. La majorité des études se sont intéressées aux effets des BDD en tant qu'agent chaulant sur les propriétés chimiques et biologiques des sols à pH acides ou légèrement acides (Tableau 2.4). L'utilisation des BDD à différentes doses en tant qu'amendement améliore les propriétés bio-physico chimiques des sols (Tableau 2.4). Les travaux de Nunes et al. (2008) sur les boues secondaires, soulignent de meilleurs rendements et fertilité des sols. Mais la quasi-absence de travaux relatifs à l'évaluation des effets des BDD en tant que source de MO pour les sols peu fertiles, calcaires et méditerranéens, nous amène à proposer cet axe de recherche dans ce travail.

2.9.1 Effet de l'application des boues de désencrage sur les propriétés chimiques du sol

Les propriétés chimiques du sol comme la teneur en matière organique, la teneur en argile et la capacité d'échange cationique (CEC) sont fortement corrélées avec le pouvoir tampon du pH du sol (Xu et al., 2012). Le pouvoir tampon du sol est défini comme étant la capacité d'un sol à retrouver son pH initial après un certain temps. L'application de boues de désencrage réduit l'acidité des sols (Chantigny et al., 2000a). D'après Nunes et al (2008), l'amendement avec une même dose de boue secondaire sur un sol acide et un sol basique entraîne une augmentation significative du pH des deux sols mais juste pour une certaine période. Ce ci dépend de plusieurs paramètres dont la texture du sol, sa CEC, la dose de l'amendement apporté et essentiellement le

pH du sol. En effet, la durée qui sépare la date d'application de la MO et du retour au pH initial du sol diffère entre les sols calcaires et les sols acides.

En sols acides, l'apport en BDD engendre une augmentation de la teneur en carbone organique total, de la capacité d'échange cationique et du pH ce qui induit un retard dans la réacidification du milieu (Martin, 2004 ; Gagnon et al., 2004 ; Rashid et al., 2006). L'ajout de BDD comme amendement organique dans un sol acide et un autre basique a significativement augmenté les concentrations en Ca^{2+} , K^+ et Na^+ dans les deux sols (Nunes et al., 2008). Alors que la concentration en Mg a augmenté significativement seulement dans le sol initialement basique (Nunes et al., 2008). L'ajout de BDD, amendement organique avec un rapport de C/N très élevé (100-300), dans un sol agricole peut causer une immobilisation de N et réduire le rendement (Rashid et al., 2006). Selon les résultats de Gagnon et al. (2004) sur d'autres biosolides papetiers ayant un rapport C/N moyen (20-67), les fortes doses de 100 t ha^{-1} ont provoqué une diminution du pH du sol initialement acide. Ceci est attribuable à la nitrification de l'ammonium issu de l'azote organique. Ce qui pourrait représenter un risque accru de lessivage et de pertes de ces éléments dans l'environnement dus à un fort potentiel de minéralisation. Dans ce même contexte, l'étude de Chantigny et al. (2013) a démontré que les BDD ont un rôle important dans la fixation de l'azote atmosphérique par les bactéries dénitrifiantes dans le sol. Les boues de désencrage peuvent être utilisées pour réduire l'acidité et donc réduire la disponibilité des éléments toxiques présents dans le sol (Gagnon et al., 2010). Mais, il y a une absence de travaux relatifs à l'évaluation des effets des BDD en tant que source de MO pour les sols peu fertiles, calcaires et méditerranéens.

Dans les sols calcaires, les cations Ca^{2+} se trouvent en quantité importante dans le sol, il y a possibilité d'un effet antagoniste entre le phosphore et le calcium par la formation de composés insolubles (Diehl et Carpentier, 1978) d'où l'importance d'un supplément de phosphore aux ajouts de BDD. En outre, pour ces sols, et du fait du rapport C/N élevé des BDD, un supplément azoté est nécessaire.

2.9.2 Effet des boues de désencrage sur les propriétés physiques du sol

L'incorporation des BDD a une incidence positive directe sur la structure du sol et sa stabilité en raison de l'amélioration de l'agrégation. L'ajout des BDD permet donc d'améliorer la stabilité et la perméabilité des sols, essentiellement en sols acides et à texture grossière et d'en augmenter la porosité (Fierro et al., 1999 ; Fierro et al., 2000 ; Camberato et al., 2006). Les BDD renferment des teneurs élevées en carbonate de calcium favorisant l'amélioration de la structure et de la capacité de rétention en eau des sols (Rashid et al., 2006 ; Barriga et al., 2010). Ce qui contribue à préserver les sols contre certaines formes de dégradation et d'érosion.

Trepanier et al. (1998) ont constaté que la stabilité structurale du sol a augmenté de 20% par rapport au témoin après deux ans d'épandage. Nematy et al. (2000) ont remarqué aussi une augmentation après deux ans d'épandage. Alors que, pour Camberato et al. (2006), la stabilité structurale d'un sol a été améliorée après trois ans consécutifs d'amendement en BDD. Des paramètres importants sont à considérer dans l'évaluation de ces impacts, tels la texture du sol, la dose d'application et les conditions climatiques.

2.9.3 Effet des boues de désencrage sur les propriétés biologiques du sol

La fertilité d'un sol dépend non seulement des composantes chimiques et physiques mais également de la nature qualitative et quantitative des organismes qui y habitent. En effet, le maintien de populations d'organismes diverses et viables dans les sols est essentiel pour une agriculture durable. La matière organique fournie au sol par les amendements organiques joue un rôle majeur puisqu'elle représente un support très important à la croissance microbienne dans le sol. Elle constitue la principale source d'énergie pour les microorganismes. Ces microorganismes jouent un rôle important dans les dynamiques du carbone et d'azote dans le sol et sont responsables de l'augmentation de la vitesse de décomposition des substrats organiques (Chantigny et al., 2000a).

Le fait d'apporter des quantités de boues de désencrage dont la qualité chimique et organique est différente de celle du milieu récepteur va entraîner des modifications de ce milieu et de la microflore. Dans une première phase, l'épandage de boues de désencrage accélère la minéralisation de la MO. Ce phénomène est appelé « priming effect » (Fierro et al., 2000). Dans une deuxième phase qui est beaucoup plus longue, on parle de récalcitrance de la MO dont le temps de résidence peut dépasser 13 ans (Fierro et al., 1999 ; Fierro et al., 2000 ; Barriga et al., 2010).

Le potentiel fertilisant est donc conditionné par les mécanismes de biodégradabilité et de récalcitrance de la MO ajoutée. Il est variable d'une MRF à une autre et est lié à leurs caractéristiques intrinsèques comme le contenu en lignine et/ou extrinsèques comme les différentes transformations (le compostage ou la digestion aérobie) établies lors des traitements avant épandage. Ces paramètres affectent la biodégradabilité ou accroissent le pouvoir récalcitrant de la MRF (Houot et al., 2014). Selon Fierro et al. (2000), les BDD sont des matières récalcitrantes ayant un taux de décomposition faible à cause de leur teneur élevée en lignine et leur contenu en argile. Il est donc important d'évaluer le temps de résidence d'une matière dans le sol par le suivi des deux chaînes réactionnelles de la MO (minéralisation/ humification) (Watkins et Barraclough, 1996). L'évolution du CO₂ dégagé par la minéralisation du carbone du sol et l'évaluation de l'immobilisation de l'azote inorganique sont des processus clés afin d'évaluer le temps de résidence de la MO dans le sol (Jenkinson et Rayner, 1977) et les différentes émissions de gaz. Des essais de minéralisation, sont donc établis afin de suivre la respiration microbienne du sol amendé; cette méthode est dite méthode respirométrique (Öhlinger et al., 1996).

La dilution isotopique a été aussi utilisée pour déterminer les taux de minéralisation de N après l'incorporation de MO (Watkins et Barraclough, 1996). Fierro et al. (1999) ont démontré que la cinétique de minéralisation des BDD correspond à deux phases : une première phase rapide ou phase d'accumulation et une deuxième phase lente. Ils ont démontré un effet positif sur la conservation du carbone et de l'azote dans le sol.

La connaissance du cycle de l'azote et du carbone dans le sol permettrait ainsi de mieux comprendre la relation entre l'incorporation de la MO fraîche dans le sol et les émissions de gaz comme le CO₂, CH₄ et N₂O.

2.10 Effet de l'application des boues de désencrage sur les émissions des gaz à effet de serre

Les bactéries diazotrophes sont stimulées par la MO ayant un C/N élevé comme les BDD et peuvent favoriser la fixation du dinitrogène (N₂) (Halsall et Gibson, 1989). D'ailleurs des études sur la substitution des biosolides papetiers aux engrais minéraux ont démontré une diminution de l'émission de N₂O des sols amendés (Chantigny et al., 2013 ; Royer-Tardif et al., 2019). L'épandage des boues papetières au lieu de l'enfouissement, pourrait diminuer à long terme l'émission des gaz à effet de serre notamment le N₂O et le CO₂ et lutter ainsi contre le changement climatique (Faubert et al., 2019). Dans les sols calcaires, les teneurs en carbonates et magnésium et la teneur en calcaire actif contribuent à l'insolubilité et l'adsorption des MO (protection physique) et sont donc parmi les facteurs qui augmentent le temps de résidence des MO, favorisant ainsi le stockage du carbone dans le sol (Jemai et al., 2013). Ceci démontre l'importance du rôle des sols par le stockage de C dans la lutte contre les changements climatiques.

Tableau 2.4 Les effets de l'utilisation des boues de désencrage (BDD), de leurs composts, et des boues secondaires (BS) sur les propriétés des sols et la croissance et le rendement des végétaux

Matière organique	Dose (Mg ha ⁻¹)	Texture du sol	pH	Rôle	Références
BDD	5-16	SL	5.6	Amélioration de la capacité de rétention d'eau du sol et du COS.	Simard et al. (1998)
BDD	32-95	A ; L	7.1	Amélioration de la fertilité du sol et de la teneur en eau du sol.	Aiken et al. (1998)
BDD	50-100	AL; A	5.8	Augmentation de la croissance et du rendement ; CEC ; rétention d'eau; formation d'agrégats ; stockage du carbone organique; Amélioration de l'activité enzymatique	Chantigny et al. (1999, 2000)
Compost BDD	14-42	SL	5.8	Augmentation de la teneur en eau, le pH, K et Mg ; Favoriser les activités de phosphatase et uréase.	Baziramakenga et al. (2001)
BDD et BS	8-24	LA; SL : L	5.4 5.6 6.8	Amélioration de la capacité de rétention d'eau du sol et du COS.	Nemati et al. (2000)
BDD et BS	8,5-34	S	5	Meilleure nutrition.	Gagnon et al., (2004)
BDD	0-105	S	4.7	Source de nutriments; Restauration et réhabilitation des sols.	Fierro et al., (1999)
BDD et BS	2-8	LA ; SL	7.3 5.9	Améliore l'activité biologique des sols. Améliore les propriétés physiques du sol	Barriga et al., (2010)
BDD	25,9	A	6.3 6.7	Diminution de l'émission du N ₂ O	Chantigny et al., (2013)
BS	0, 38, 88, 120	SL	5 6.4	Amélioration du rendement de blé dur	(Nunes et al., 2008)
BDD	-	A et S	7.1	Améliore la croissance des espèces ligneuses Faux tremble et aulne vert	Filiatrault et al., (2006)

2.10.1 Cycle de l'azote et du carbone

Le sol est impliqué dans les cycles biogéochimiques du C et de N, et constitue donc un élément clé dans la régulation du climat, soit par l'émission de gaz à effet de serre, soit par la séquestration du carbone (Figure 2.5). Le sol est le plus grand réservoir de carbone de la biosphère (1 500 à 2 400 Pg de C), soit environ trois à quatre fois la quantité de C présente dans la végétation (450-650 Pg C) et deux à trois fois la quantité de l'atmosphère (~829 GtC) (Bispo et al., 2017). Concernant les émissions, le CO₂ est libéré par les sols en raison de la décomposition biologique de la litière végétale et la matière organique du sol (Janzen, 2004) et aussi par respiration de la végétation (Bispo et al., 2017). La photosynthèse est une réaction qui puise du carbone atmosphérique, le CO₂ et le transforme et stocke dans les tissus des végétaux d'où l'appellation "carbone biogénique", ainsi le CO₂ se transforme en carbone biogénique et le sol aussi peut séquestrer du carbone. Le méthane (CH₄) est produit lorsque les matières organiques se décomposent dans un environnement pauvre en oxygène, comme dans les rizières ou en cas d'inondation (Bispo et al., 2017). Le N₂O fait partie du cycle global de l'azote et est lié à d'autres formes de N (N organique, ammoniac, nitrate). Dans le sol, le N₂O est généré par la transformation microbienne de l'azote organique et minéral, et renforcé dans des conditions humides (Bispo et al., 2017) (Figure 2.5). Les microbes qui produisent le CH₄ sont des Archaea méthanogènes, et ceux qui sont la principale source de N₂O sont des dénitrificateurs dans les habitats anoxiques comme les zones humides (Kolb et Horn, 2012) (Figure 2.5).

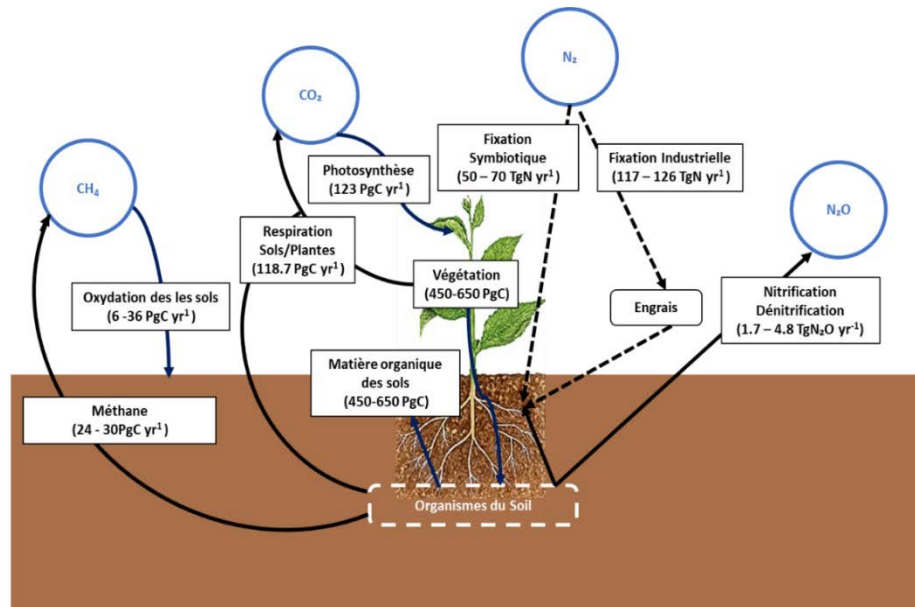


Figure 2.4 Le sol et les gaz à effet de serre, adapté de Bispo et al., (2017)

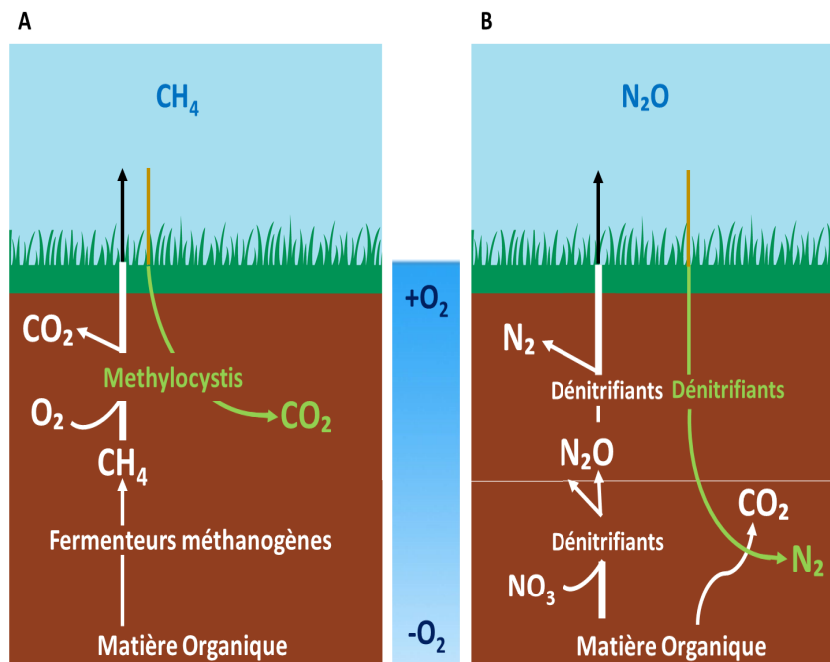


Figure 2.5 Processus de la formation du CH₄ et du N₂O par les microbes, adapté de Kolb et Horn (2012)

2.10.2 Séquestration du carbone dans le sol

Tian et al. (2015) rapportent que l'utilisation des biosolides de désencrage augmente considérablement la séquestration du carbone des sols agricoles. En effet, la concentration du carbone organique du sol (COS) augmente avec un ajout de biosolides et plusieurs facteurs entrent en jeu: la température, l'humidité du sol et la richesse initiale en nutriments, mais surtout la qualité (richesse en lignine) de la matière introduite (Lal, 2004). Ainsi, l'utilisation des produits lignocellulosiques en sols agricoles peut constituer de nouveaux réservoirs de carbone autres que les forêts (Nabuurs et Sikkema, 2001 ; Nabuurs et al., 2007). Pour mieux comprendre le rôle de la matière lignocellulosique dans la séquestration de carbone, il est essentiel de comprendre les processus de minéralisation et d'humification. Le devenir de la matière organique du sol dépend de sa composition; plus elle est riche en lignine, plus sa décomposition sera lente (Vikman et al., 2002). Selon la théorie de Waksman et Hutchings (1936), les substances humiques, essentiellement les acides humiques sont dérivés de la lignine. Certains sous-produits de bois riches en lignine comme les biosolides de désencrage sont dits récalcitrants (décomposition lente) et leurs temps de résidence dans le sol est important. L'utilisation de cette matière dans le sol présenterait des retombées comparables à ceux du non-labour (semis sous couverture permanente du sol), ce qui permettrait de favoriser la séquestration du carbone dans le sol (Fierro et al., 2000). Cette piste d'utilisation des matières d'origine lignocellulosique paraît intéressante et mérite d'être développée davantage dans de nouveaux travaux de recherche.

Le stockage de carbone dans le sol dépend des facteurs intrinsèques des sols (pH, minéralogie, microbiologie, agrégation), du microclimat (la température et l'humidité, qui affectent la minéralisation de la matière organique (Lorenz et Lal, 2010) et des facteurs extrinsèques ou qualité de la matière organique (composition de la litière ; richesse en lignine) (Laganière et al., 2011). La matière organique forme avec les minéraux du sol, le complexe argilo-humique (CAH), ce qui confère une stabilité et

une protection à la MO. Plus précisément, l'interaction de la matière organique avec les microorganismes du sol et les particules minérales aboutit à différentes fractions physiques du sol appelés macro-agrégats ($>250\mu\text{m}$) et micro-agrégats ($<250\mu\text{m}$) (Angers et Chenu, 1997 ; Laganière et al., 2011). Lorsque la matière organique est associée aux argiles et aux limons fins, le carbone organique est sous la forme labile. Lorsque le COS est encapsulé dans les agrégats, on parle de matière organique particulaire interne. Le COS peut être à l'extérieur des agrégats et protégé par des liaisons fortes contre la respiration microbienne (Angers et Chenu, 1997 ; Laganière et al., 2011).

Le stock du carbone du sol se subdivise en deux compartiments (organique et minéral): le COS et le carbone inorganique du sol (Lal et Kimble, 1997 ; Wu et al., 2010). Plusieurs travaux ont mis en évidence le rôle du carbone organique du sol dans le piégeage du CO_2 atmosphérique (Lal, 2004 ; Montagnini et Nair, 2004 ; Tian et al., 2015). Le potentiel de stockage du CIS est moins étudié, alors qu'il représente le double du stock de COS dans certaines conditions bioclimatiques (semi-aride, aride et subhumide) (Wu et al., 2010 ; Wang et al., 2010). Le stock de CIS pourrait diminuer dans des conditions de forte concentration de CO_2 et un pH acide, car il y a dissolution des matériaux carbonatés issus de la roche mère (Lal et al., 1997; Guo et al., 2016).

Dans des conditions alcalines, il y a au contraire formation de carbonates (Guo et al., 2016 ; Lal et Kimble, 1997). Les actions anthropiques comme l'irrigation excessive, les engrais azotés acides, diminuent le carbone inorganique du sol par l'augmentation de lixiviation des carbonates (Wu et al., 2009) alors qu'un amendement basique chaulant peut favoriser la réaction inverse (Guo et al., 2016). Ainsi, le CIS a un rôle dans la diminution ou l'augmentation des émissions du CO_2 suivant la nature de la roche mère (calcite) et la nature des amendements (calcimagnésiens ou autres) (Wu et al., 2009).

Les BDD sont des MO basiques à effet chaulant et riches en lignine donc pourraient agir en faveur de la séquestration du carbone par le sol. Parmi les avantages de la séquestration du carbone, il y a l'amélioration du stock organique du sol et de la qualité de l'air, la restauration des sols dégradés, la production de biomasse et le maintien de la sécurité alimentaire (Lal, 2004).

2.11 Effet de l'ajout des boues de désencrage sur la biodisponibilité des ETM dans le sol

La mobilité et la biodisponibilité des ETM permettent d'évaluer le risque de contamination de l'environnement par ces ETM; elles dépendent du compartiment que les ETM occupent ou de leur spéciation chimique dans les sols. Très difficile à étudier, la biodisponibilité est évaluée par des extractions chimiques (Quevauviller et al., 1997). Deux types d'extraction sont mis en évidence: l'extraction séquentielle (Tessier et al., 1979) et l'extraction simple ou sélective (Lebourg, 1996).

Les principaux indicateurs de la mobilité et de la biodisponibilité des métaux sont : le pH, le potentiel d'oxydoréduction où les formes réduites sont plus mobiles que les formes oxydées, la texture (teneur en argile), la CEC et la teneur en MOS. Cette dernière possède une grande surface spécifique permettant la fixation et la liaison de plusieurs éléments du sol. Les mécanismes en jeu sont les suivants : 1) l'adsorption qui se subdivise en deux catégories : la physisorption (liaisons de type Van der Waals) et la chimisorption (liaisons covalentes, ionique et métallique) ; 2) la précipitation; 3) l'incorporation des ions métalliques dans le réseau cristallin des carbonates; et 4) la complexation qui consiste à la fixation des ions métalliques principalement par les hydroxydes et par la MOS (Perrono, 1999). En sols calcaires, où l'équilibre de dissolution des carbonates de calcium joue un important rôle dans le contrôle du pH, tous ces mécanismes de fixation des ETM sont favorisés. Alors qu'en sols acides, la biodisponibilité des ETM est plus grande (Kabata-Pendias, 2010 ; Havlin, 2014), mais certaines pratiques favorisent l'immobilisation chimique et biologique des ETM

comme l'ajout de la chaux, des biosolides papetiers ($\text{pH} > 7.5$), des boues de désencrage et des amendements phosphatés (Bolan et Duraisamy, 2003).

Toutefois, Wu et Zhang (2011) ont remarqué que le pH élevé favorise les interactions des ETM avec les substances humiques (acides fulviques) et peut permettre la formation de complexes solubles (chélates) favorisant ainsi la solubilité des métaux. Ainsi, l'utilisation des MRF permettrait de réduire la mobilité et la biodisponibilité des métaux lourds. Mais ceci dépend du sol et de la spéciation des métaux dans le sol. La majorité des études réalisées sur les biosolides papetiers et de désencrage (Fierro et al., 1997 ; Fierro et al., 1999 ; Fierro et al., 2000 ; Baziramakenga et al., 2001; Nunes et al., 2008 ; Barriga et al., 2010 ; Gagnon et Ziadi, 2012 ; Ziadi et al., 2013) ont traité l'amendement des sols acides ou légèrement acides par les boues ou par leurs composts comme agent de chaulage. L'étude de Gagnon et al. (2013) pour la culture du maïs-ensilage dans un sol à pH 5,8 indique que les biosolides et les résidus alcalins des papeteries, lorsqu'ils sont appliqués en respectant les réglementations et le pH du sol, ont un effet limité sur l'accumulation des métaux dans les plantes et le sol. Aucune étude n'a abordé l'effet d'un amendement en BDD à long terme sur la biodisponibilité des ETM dans un sol calcaire. Clemente et al. (2010), ont étudié l'effet d'autres sources de MO comme le fumier et le compost pour démontrer qu'il y a eu une fixation de (Zn, Pb, Fe) dans un sol calcaire contaminé mais que le cuivre s'est solubilisé à cause de la formation de chélates.

CHAPITRE III

APPROCHE MÉTHODOLOGIQUE

3.1 Objectifs et hypothèses

L'objectif général de cette thèse est d'étudier le potentiel et les impacts environnementaux et agronomiques de l'utilisation des boues de désencrage en tant que matières résiduelles fertilisantes. Les objectifs spécifiques de cette thèse et les hypothèses de recherche associées sont les suivants :

1. Caractériser les boues de désencrage et de leur compost en vue d'une future utilisation en tant que MRF.

H1.1 Les BDD pourraient contenir des traces d'éléments métalliques ou des composés organiques qui dépassent les normes environnementales en vigueur à cause des réactifs de désencrage ou des contaminants provenant du bois. La caractérisation physico-chimique des BDD permettra de vérifier s'ils respectent les normes en vigueur.

H1.2 La composition initiale du mélange de composts à base de BDD et de la fiente de volaille et le temps de compostage affecteraient la maturité du compost à cause de la formation de substances humiques. Le suivi temporel des paramètres physico-chimiques permettra de vérifier cette hypothèse.

2. Évaluer l'effet d'un amendement de BDD sur les propriétés bio physico-chimiques d'un sol calcaire (fluvisols) et d'en évaluer les émissions de CO₂.

H2.1 L'ajout d'une matière organique lignocellulosique améliorerait les propriétés biophysico chimiques des sols du fait de l'effet positif de la MO sur la fertilité du sol. Le rapport C/N élevé des BDD engendrerait un ralentissement de la minéralisation en absence de supplément azoté.

H2.2 En absence de fertilisation azotée, l'application de BDD diminuerait les émissions de CO₂.

3. Produire des granules fertilisants à base de BDD et de son compost avec d'autres résidus du bois (boues mixtes, cendre des bois). Évaluer les effets des granules fertilisants sur les propriétés bio-physico-chimiques d'un sol acide et sur les émissions de GES en comparaison à une fertilisation chimique classique.

H3.1 Les propriétés des granules fertilisants peuvent être améliorées à travers l'optimisation des paramètres de procédés et de la composition du mélange à granuler.

H3.2 L'augmentation du pH du sol à la suite de l'application de résidus alcalins expliquerait la variation des émissions dans un sol argileux acide.

H3.3 Les émissions de N₂O et de CO₂ sont liées à la nature de l'apport utilisé (organique ou minéral).

3.2 Cadre conceptuel

Cette étude s'articule autour de quatre étapes présentées et schématisées dans la Figure 3.1 qui présente le cadre conceptuel de l'étude.

- Méthodes de caractérisation bio-physicochimique des BDD et de leurs composts.
- Essai de compostage réalisé à grande échelle avec un suivi pendant 14 mois et mesure des paramètres chimiques et des substances humiques afin d'évaluer la maturité du compost.

- Essai in situ réalisé en vue d'étudier l'effet des BDD sur les propriétés bio physico chimiques d'un sol calcaire (fluvisols).
- Essai d'incubation réalisé au centre de recherche et de développement de Québec d'Agriculture et Agroalimentaire Canada au cours duquel un sol acide a été amendé par des granules fertilisantes à base de boues de désencrage, de leur compost, de boues mixtes et de cendres; étude de l'effet de cet amendement sur les propriétés du sol et les émissions de GES.

3.3 Caractérisation des boues de désencrage et des matières utilisées (fientes et boues secondaires)

L'échantillonnage est effectué selon le protocole d'échantillonnage des MRF reliées à l'accréditation du centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ) et conforme à une norme du Bureau de normalisation du Québec (BNQ), la norme sur les amendements calciques et magnésiens BNQ 0419-090 qui couvre les résidus chaulants, notamment les résidus de désencrage (CEAEQ, 2015 ; Hébert et al., 2015). Un échantillon composite de BDD (30 kg) est prélevé de manière aléatoire de l'industrie papetière Tunisie Ouate. Cet échantillon est constitué d'un prélèvement de huit échantillons à des volumes identiques et à des intervalles de temps réguliers (chaque 15 jours). Le nombre d'échantillons est calculé selon la quantité de résidu produite par l'industriel sur une année; si la quantité produite ou accumulée de MRF est entre 1501 et 15000 tonnes (b.s), il faudrait faire: trois prélèvements pour les dioxines et les furannes et trois prélèvements pour les corps étrangers, Salmonelles et E. coli et six prélèvements pour les éléments chimiques et autres paramètres (Hébert et al., 2015). Nous avons donc effectué six campagnes d'échantillonnage en tout vu que la production de l'industrie papetière est de 14000 tonnes/an (b.s). Le choix de la date de l'échantillonnage est effectué d'une manière aléatoire. En absence de normes tunisiennes et de plans d'action, on s'est référé aux normes Canadiennes tout en tenant compte des caractéristiques spécifiques du produit à valoriser et des conditions édapho-climatiques propres à cette région.

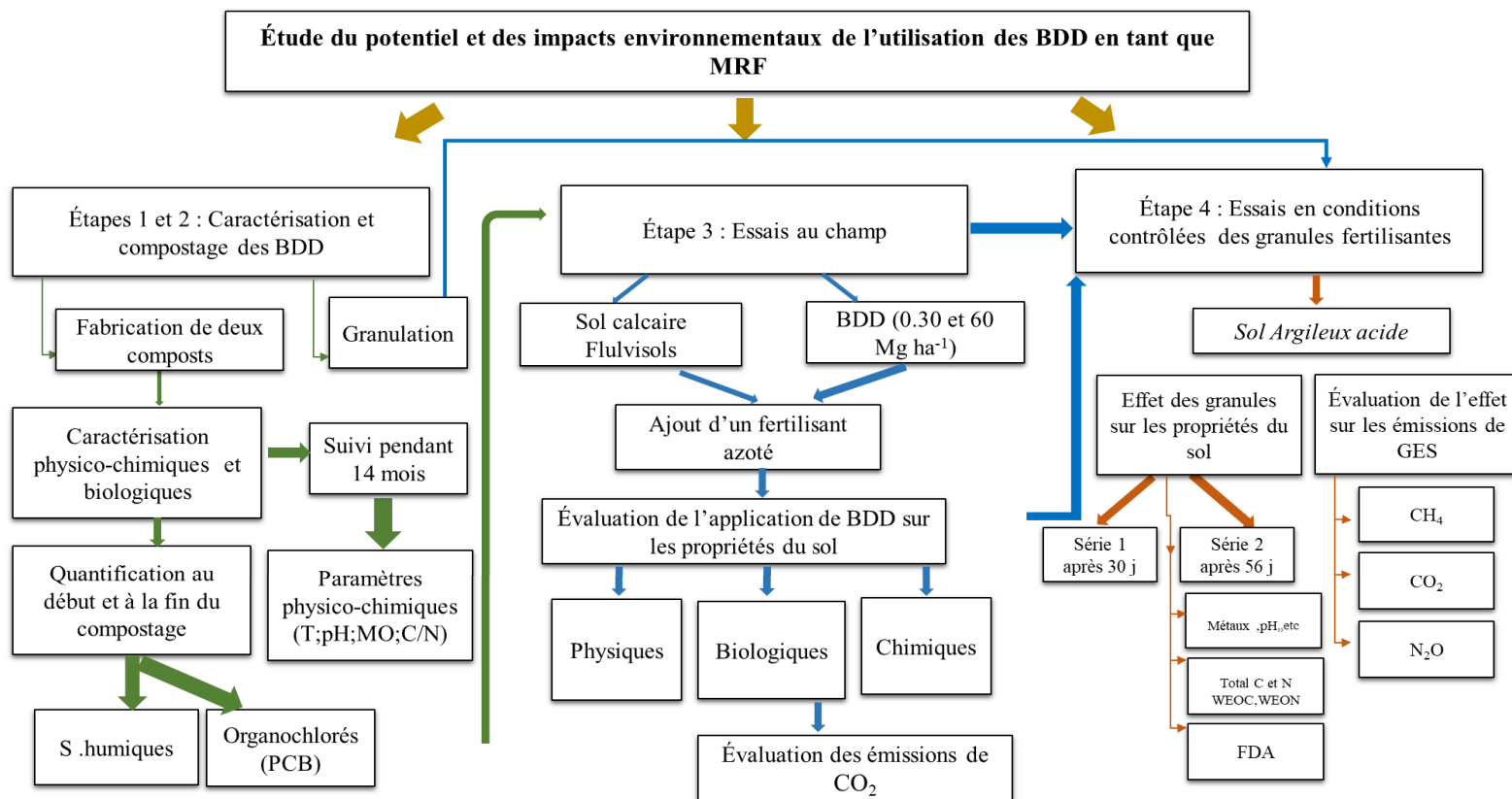


Figure 3.1 Cadre conceptuel de la recherche

L'importance de faire des analyses de caractérisation réside dans le fait que le MDDELCC a établi des critères de référence et des normes réglementaires propres aux MRF. Ces critères sont notés C-P-O-E : contaminants chimiques (catégories C) ; les agents pathogènes (catégories P) ; les odeurs (Catégories O) et la teneur en corps étrangers (catégories E). Chaque MRF est donc classée selon des valeurs limites propres à des catégories et des classes (1,2 et 3) (Hébert et al., 2015). Ce qui permettra de calculer la dose d'épandage propre à chaque MRF dans le cas d'une restriction d'épandage. On se basera sur les directives de la norme BNQ 0419-090 relative aux ACM provenant de procédés industriels. Cette norme couvre les cendres, les poussières de cimenteries et de fours à chaux, ainsi que les résidus de désencrage (Tableaux 2.3-2.4). Les méthodes de caractérisation utilisées sont précisées au Tableau 3.1.

Tableau 3.1 Paramètres mesurés et méthodes de caractérisation

Propriétés	Méthodes/Normes
ETM	Digestion et ICP /BNQ 0419-090
Acides gras et résiniques	GC MS (Beauchamp et al., 2002)
HAP	GC MS (Beauchamp et al., 2002)
Composants du bois	TAPPI T249
Carbone organique total	LECO Analyser /ASTM E1941
Azote total	Digestion et colorimétrie/ BNQ 0419-090 (MDDELCC, 2015)
P ₂ O ₅ et K ₂ O	BNQ 0419-090 (MDDELCC, 2015)
Dioxines et furanes	GC MS haute résolution/ BNQ 0419-090
Biomasse microbienne	Fumigation/Extraction (Brookes et al., 1985)
Volume de CO ₂ dégagé	Méthode respirométrique (Barriga et al., 2010)
<i>E. coli</i>	NPP (Beauchamp et al., 2006) /BNQ 0419-090
Salmonelle	Absence-Présence/ BNQ 0419-090

3.4 Suivi de la variation des paramètres chimiques lors du compostage des boues de désencrage

Deux compositions de composts à base de boue de désencrage (BDD) et de fientes de volailles (FV) ont été utilisées : C1 70% BDD, 30% FV; et C2 50% BDD, 50% FV (en pourcentage massique). L'essai est effectué à l'Institut national agronomique de Tunis dans le cadre d'une convention avec l'Agence Nationale de Gestion des Déchets sous la tutelle du ministère de l'Environnement de Tunisie. Les fientes de volailles proviennent de fermes avicoles étatiques à Enfidha (Nord Est de la Tunisie) et les BDD proviennent de l'industrie papetière partenaire (Tunisie Ouate) située dans la même région. Les andains ont une hauteur de 2 mètres, une longueur de 3 mètres et une largeur de 2,80 mètres (Figure 3.2). Le retournement de l'andain se fait manuellement lorsque les températures sont supérieures à 70°C ou bien inférieures à 55°C. Les dates des retournements et celles des arrosages sont fonction de l'humidité et de la température des andains. La température est mesurée quotidiennement, durant tout le processus de compostage grâce à un thermomètre à sonde. La sonde est introduite à une profondeur de 30 à 40 cm dans l'andain selon un angle de 45° dans quatre points différents. La température moyenne est ensuite calculée. L'échantillonnage a été effectué en utilisant la méthode des sacs (Charest et Beauchamp, 2002).

Cette méthode consiste à mettre dans chaque andain des sacs remplis par un kilogramme du mélange initial avant la mise en andain, à des emplacements différents et à des profondeurs allant de 30 à 60 cm. Les sacs sont prélevés (à l'aide des ficelles) chaque quatre semaines et pesés pour calculer la perte en masse. Les échantillons sont conservés dans le réfrigérateur à 4 °C pour être ensuite analysés au laboratoire. Les paramètres : humidité, matière organique (MO), pH, C/N, P, K, Mg, Ca²⁺ et fibres (celluloses, hémicelluloses et lignine) depuis le début jusqu'à la fin du compostage sont analysés à des intervalles de 0, 3, 6, 10, et 14 mois. À maturité du compost, sa caractérisation est faite suivant la norme (CAN/BNQ 0413-200) relative aux amendements organiques-composts pour les paramètres suivants: 1) le rapport C/N ;

2) le pouvoir fertilisant par les teneurs en P et K ; 3) les dioxines et les furanes mesurées au début et à la fin du compostage ; 4) le NPP d'*Escherichia. coli* ; 5) le taux de germination; 6) le pouvoir neutralisant (PN) défini comme étant la capacité d'un produit à neutraliser exprimé en % Équivalent en carbonate de calcium (ÉCC). L'analyse a été faite en se basant sur la méthode de référence du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec ayant comme référence MA.110-P.neu,1.0 (CEAEQ, 2015).

Étant donné que chaque compost a un degré d'humification différent, l'évaluation de la qualité du compost à base de BDD a été faite par des analyses chimiques (extraction des substances humiques (SH)) et par des analyses thermogravimétriques. Pour évaluer la qualité du compost par la méthode des SH, le rapport E4/E6 exprimant le degré de condensation et de l'aromatisation des substances humiques (SH) a été établi par spectrophotométrie UV-Visible (Fourti et al., 2010). En effet, ce rapport représente les absorbances des acides fulviques (AF) à 465 nm et des acides humiques (AH) à 665 nm (Fourti et al., 2010). Pour cet effet, les SH totales sont extraites avec un mélange de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (1M) et NaOH (0,1M), puis centrifugées à 3000tr/min et filtrées. Pour séparer les AH coagulés, on acidifie avec H_2SO_4 concentré pour atteindre un pH = 1. On laisse reposer les échantillons pendant 24 h à 4°C, puis on centrifuge pendant 20 min à 4000tr/min : le surnageant contient les AF alors que les AH sont dissous dans un volume connu de NaOH 0,1 M (Hernández-Apaolaza et al., 2000). Les SH totales sont déterminées par la méthode de Walkley-Black (Nelson et Sommers, 1982).

L'analyse thermogravimétrique (TGA/DTA) a été réalisée sur un analyseur TA Instruments Q50. L'objectif étant d'identifier l'apparition de nouveaux composés (nouveaux pics), en fonction de leur température de dégradation. Par exemple, les AH se dégradent à une température à 550°C (El Ouaquodi et al., 2014). Les analyses TGA sont réalisées à l'aide de creusets en platine dans l'injection d'air (combustion). La vitesse de chauffage était de 5°C min^{-1} de 25 à 900°C, avec un étage isotherme de 5

min à 800 °C. Un débit d'air de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ maintenu pendant les analyses. Dans cette partie on s'est aussi intéressé au suivi de certains paramètres chimiques (pH, CT, NT, C/N, PT, P assimilable, K, etc.) lors du compostage des BDD avec les fientes de volailles (dans des conditions propres à la région méditerranéenne) pendant une période de 40 semaines (voir Chapitre IV).



Figure 3.2 Compostage des boues de désencrage avec de la fiente de volaille pendant 14 mois

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été réalisée afin de fournir des informations détaillées sur les groupes fonctionnels présents à la surface des échantillons le long du compostage (0, 3, 6, 10 et 14 mois). La lecture a été réalisée sur un spectromètre IRTracer-100 de Shimadzu (Kyoto, Japon) en mode DRIFTS. La méthode DRIFTS a été largement utilisée dans l'analyse quantitative des sols et est particulièrement utile pour l'analyse de la MO dans des matériaux comme les granules

fertilisants, car cette méthode permet une bonne dispersion de l'échantillon dans le bromure de potassium (KBr) (Du et Zhou, 2011). Le KBr pur en poudre est utilisé comme substance de référence et les pastilles sont préparées en pressant un mélange de 1 mg d'échantillon avec 200 mg de KBr sous vide. Pour limiter l'interférence de l'humidité, les échantillons et le KBr sont séchés à 75°C avant la fabrication des pastilles. Pour chaque échantillon, les spectres sont enregistrés en recueillant 128 balayages dans la gamme de 4000-400 cm^{-1} à une résolution de 4 cm^{-1} . Pour une analyse précise, les spectres sont corrigés à la ligne de base et normalisés en mode absorbance.

3.5 Évaluation de l'effet d'un amendement de boue de désencrage sur les propriétés bio physico-chimiques d'un sol agricole calcaire et les émissions de CO_2

L'effet d'un amendement répété à deux reprises en BDD sur les propriétés physico-chimiques des sols est évalué ainsi que le risque de contamination associé à l'accumulation d'ETM (à court et à moyen terme). Au-delà de l'impact sur le sol, nous avons aussi mesuré l'impact sur les émissions de CO_2 . Le premier essai a été réalisé dans une parcelle expérimentale d'une superficie 819 m^2 dans le site expérimental de la ferme pédagogique de l'INAT à Mornag en Tunisie (Figure 3.3). Dans les travaux antérieurs de Camberato et al., (2006), les biosolides papetiers sont caractérisés et ont montré une bonne source d'éléments nutritifs avec un risque faible pour la santé et l'environnement lors de l'application d'une dose au-dessous de 60 Mg ha^{-1} . D'où le choix des doses suivantes de BDD : 0, 30 et 60 Mg ha^{-1} . Pour les mêmes doses, on a effectué des traitements en présence et en absence d'engrais (le diphosphate d'ammonium « DAP ») à une dose de 150 kg N ha^{-1} équivalente à la dose recommandée par le ministère d'agriculture tunisien pour la variété de blé dur « Karim ». Quatre répétitions par traitement sont utilisées selon un dispositif en bloc aléatoire complet (Figure 3.3). Chaque bloc est composé de huit parcelles élémentaires qui ont chacune une superficie de 4 m^2 et sont espacées de 2,5 m (Figure 3.4). L'effet des traitements est évalué sur plusieurs paramètres : le pH, la MO, la conductivité électrique (CE),

stabilité structurale (SS), perméabilité (K), etc. Lors de la récolte, quatre échantillons de sol ont été prélevés de chaque parcelle élémentaire et analysés pour évaluer l'effet de l'amendement sur les propriétés suivantes : les propriétés physiques dont la SS, qui est déterminée par deux tests complémentaires; le premier test de l'indice d'instabilité structurale « Is » et le deuxième test consistant à mesurer la perméabilité du sol K (Henin, 1976), qui est mesurée en cm/heure par la loi de Darcy (Pauwels et al., 1992).



Figure 3.3 Illustration représentant l'épandage des boues de désencrage au champ dans un sol calcaire de la parcelle expérimentale de l'INAT

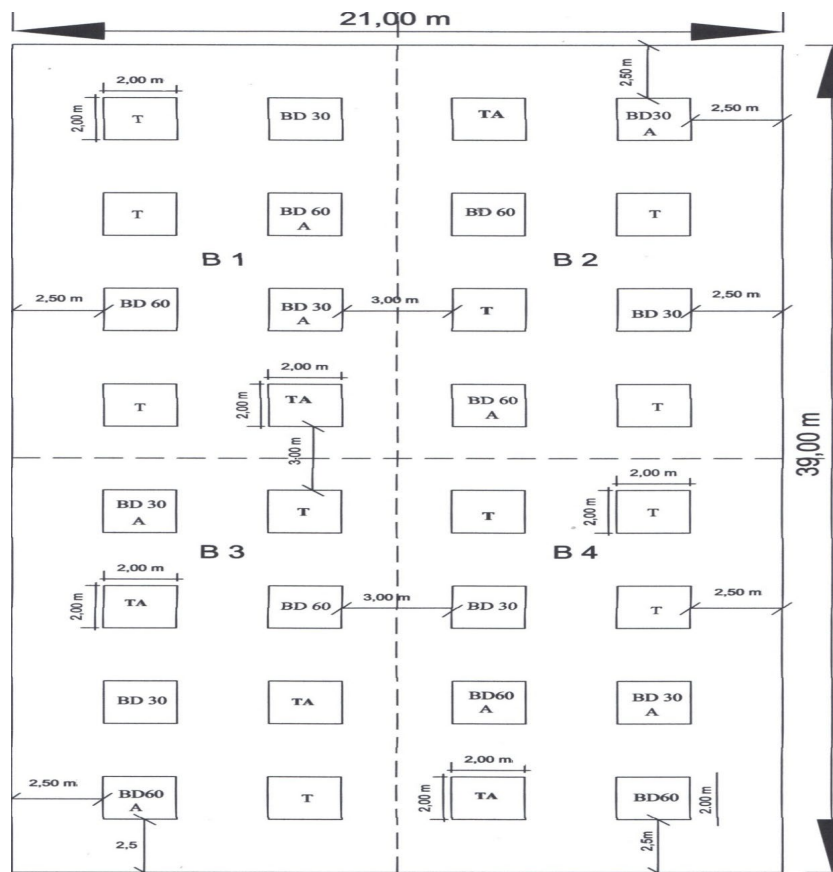


Figure 3.4 Protocole expérimental du chapitre V; BDD : boue de désencrage ; BDD30 : 30Mg ha⁻¹ ; BDD60 :60Mg ha⁻¹ ; T : Témoin ; TA : Témoin fertilisé ; BDD30A : BDD30 Mg ha⁻¹ fertilisé ; BDD60A: BDD 60Mg ha⁻¹ fertilisé

Les propriétés chimiques (MO, pH, CE, CT, NT, P, K, Ca, Mg et Na) dont l'analyse de la MO du sol, qui est déterminée par la méthode de Walkley et Black (Nelson et Sommers, 1982). Cette méthode est basée sur l'oxydation du carbone organique par le bichromate de potassium en milieu fortement acide. Le dosage du phosphore assimilable est effectué par la méthode Olsen, qui est reconnue comme étant la plus performante pour déterminer le phosphore assimilable dans les sols calcaires. L'extraction se fait par une solution de bicarbonate de sodium (NaHCO₃) en présence de charbon actif, après agitation et filtration; le filtrat est dosé par un spectrophotomètre à la longueur d'onde de 840 nm. La mesure du pH est effectuée sur une suspension

terre/eau distillée = 1/2,5 et la conductivité électrique se fait sur l'extrait 1/5. Le dosage de l'azote est réalisé par la méthode de Kjeldhal (Pauwels et al., 1992). Le dosage des bases échangeables (K^+ , Na^+ et Ca^{2+}) est basé sur le principe d'extraction des bases échangeables par une solution d'acétate d'ammonium ($C_2H_7NO_2$) 1N. L'ion NH_4^+ ajouté en excès déplace quantitativement les cations échangeables en saturant le complexe adsorbant. Après agitation pendant deux heures et filtration, l'extrait est analysé au photomètre à flamme (Pauwels et al., 1992).

L'analyse des ETM du sol calcaire après application des BDD (2 années consécutives) a été détaillé dans le chapitre V. En outre, des essais de minéralisation ont été mis en place au laboratoire pendant 90 jours pour le même sol amendé (voir chapitre V). Les amendements considérés sont deux doses différentes de BDD; soit 30 et 60 $Mg\ ha^{-1}$. L'évaluation de l'activité biologique est donc déterminée selon la méthode d'incubation par l'évolution du CO_2 cumulé lors de la minéralisation du C organique dans le sol; elle est approchée par le coefficient de minéralisation totale (TMC) qui est calculé selon la méthode de Barriga et al. (2010).

Le taux de CO_2 dégagé est déterminé par un titrage périodique du CO_2 piégé dans 50 ml de Na OH (1M) avec HCl (1M) après la précipitation de carbonates par $BaCl_2$ (Öhlinger et al., 1996). La quantité de CO_2 due à chaque amendement est calculée par la différence entre les valeurs observées de chaque traitement avec le témoin (sol sans amendement). Pour chaque traitement, trois répétitions sont effectuées, les moyennes sont utilisées pour calculer les valeurs cumulées (y) et tracer les courbes de minéralisation en fonction de la durée de l'incubation (x). A cet effet, le logiciel « Curve expert professionnel » est utilisé en se référant au modèle exponentiel cité par (Scheiner, 2005) :

$$y=a(1 - e^{-b.x}) \quad (1)$$

Avec « a » = une constante représentant la quantité de carbone potentiellement minéralisable (CPM), et « b » = une constante exponentielle représentant le taux de

minéralisation relative. L'analyse de la biomasse microbienne a été faite en se basant sur la méthode de la fumigation-extraction (Brookes et al., 1985).

3.6 Procédés de granulation des boues de désencrage

On se propose d'optimiser un procédé de granulation en utilisant des BDD et leur compost pour la fabrication de granules fertilisantes. Afin de pouvoir répondre à cet objectif, on fait varier les formulations en utilisant les BDD et leur compost qu'on a fabriqué préalablement dans la partie 3.2. Les boues papetières mixtes ou *mixed paper sludge en anglais (MPS)* et les cendres de bois ou *wood ash en anglais (WA)* (Tableau 3.2).

Tableau 3.2 Les paramètres de granulation (adapté de Belhadef, (2016))

Débit d'alimentation	10-15 kg/h
Entrefer entre le rouleau et la filière	0-2 mm
Vitesse de rotation filière-rouleau	1,6 m/s
Puissance du moteur	5,5Kw (60 hertz)
Empreinte des rouleaux	Rouleaux surfaces dentées
Granulométrie du matériau	≥ 2 mm
Agent liant	Boue mixte
Température	80-90°C
Humidité	20-25%
Taux de compression (r) = diamètre du canal (L)/longueur du canal (d)	L/d = 6-8

Le procédé de granulation utilisé est le compactage. Au cours de cette étape fondamentale, le rouleau passe sur les canaux de compression de la filière. Au fur et à

mesure que le rouleau est en rotation, le mélange avance et forme un manteau. Le rouleau tourne sur ce manteau et pince le produit vers l'entrée des canaux de compression (Nielsen et al., 2009 ; Belhadef, 2016) (Figure 3.5). On s'est référé pour la mise en granules, au procédé de compactage et aux paramètres de granulation (Tableau 3.2) (Nielsen et al., 2009 ; Belhadef, 2016). Le diamètre nominal des granules fertilisantes est entre 2,0 et 4,0 mm selon la définition européenne et japonaise (Nielsen et al., 2009).

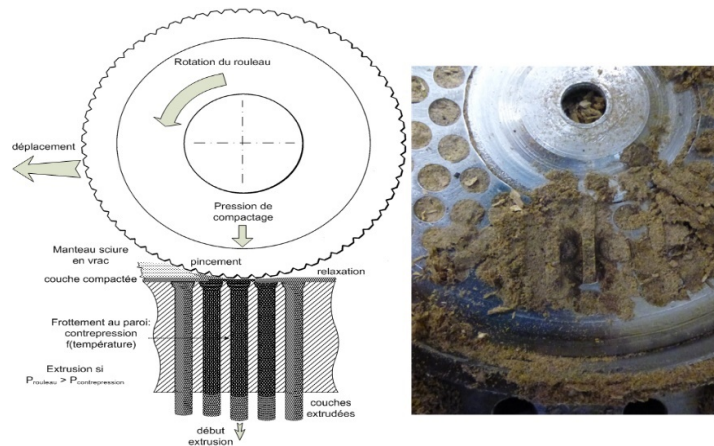


Figure 3.5 Le procédé de compactage lors de la granulation (Belhadef, 2016)

Selon la définition américaine, pour être considéré comme engrais, il faut que 95% des granules ou plus présente un diamètre entre 1 et 4,75 mm (Nielsen et al., 2009). Dans cet essai, on propose de faire des granules de 3,0 mm (Gowariker et al., 2009). Dans le cadre de ce projet, nous avons utilisé la granuleuse du laboratoire de biomatériaux de l'UQAT. Les paramètres de granulations sont ceux optimisés dans le cadre des travaux de Belhadef (2016) (Tableau 3.2).

Le diamètre (d) et la longueur (l) de 50 granules de chaque échantillon ont été mesurés par un calibre numérique. La masse correspondante (m) de granulés est obtenue avec

une balance numérique avec une précision de 0,01 g. La densité apparente a été déterminée selon la norme ASAE en utilisant l'équation décrite par Alemi et al. (2010). Les granules ont été caractérisés en termes de densité et de durabilité. Le test de la durabilité est mesuré selon la méthode Pfast (norme ISO17831) (Koubaa et Migneault, 2013). Le taux d'humidité a été déterminé selon la norme ASTM E871. Ensuite, les granules ont été caractérisés afin d'évaluer leur potentiel en tant que MRF pour l'épandage agricole, sylvicole et horticole en se référant à la norme BNQ 0419-090 et BNQ 0413-200 relative aux amendements organiques ACM et composts. Les analyses sont : 1) la teneur en éléments nutritifs ; 2) le potentiel fertilisant 3) la teneur en contaminants stricts (métaux lourds et polluants organiques).

3.7 Etude de l'effet de l'application des granules fertilisants sur le sol et les émissions de gaz à effet de serre

Après la fabrication et la caractérisation des granules fertilisantes, un essai de minéralisation de 56 jours a été réalisé au centre de recherche et de développement de Québec d'Agriculture et Agroalimentaire Canada à Québec afin d'évaluer les effets de l'application de ces granules sur les émissions de GES soient le CO₂, CH₄ et N₂O. Pour chaque sol, 100 g sur base sèche ont été utilisés et 1.5 g de chaque matériel (granules) a été ajouté (Tableau 3.3). Le sol et les amendements ont été mélangés manuellement et chaque traitement a été porté à l'humidité souhaitée, soit 70% de saturation des pores en eau (water filled pore space) (WFPS) par l'ajout d'eau distillée à la surface du sol au début de l'incubation (Tableau 3.3). Chaque traitement sauf les sols témoins ont reçu 120 kg N ha⁻¹ tenant compte de l'apport en N disponible de l'amendement et pour simuler les conditions réelles au champ chez le producteur. La quantité supplémentaire de N est ajoutée sous forme d'une solution de NH₄NO₃ (35% N) (Tableau 3.4). L'essai d'incubation a été réalisé en se référant aux travaux de Lévesque (2017) : Afin de reproduire les conditions du champ, des cylindres en polychlorure de vinyle (PVC), d'un volume de 104,1 cm³ (Ø 4,70 cm et hauteur 6 cm) ont été utilisés pour établir une masse volumique apparente commune pour tous les traitements et ainsi permettre de

reproduire des émissions de gaz proches de celles mesurées au champ (Guo et al., 2012 ; Lévesque, 2017). Du nylon (Nitex) a été installé et retenu avec un élastique au fond de chaque cylindre pour retenir le sol. Les mélanges de sols contenus dans chaque cylindre ont été humectés avec un mélange d'eau distillée et de solution fertilisante au début de l'expérience et ajusté à 70% de saturation des pores en eau WFPS pour favoriser le processus de dénitrification (Linn et Doran, 1984) (Tableau 3.4). Chaque cylindre a été déposé dans des pots Masson de 500 ml recouvert d'un couvercle mis à l'envers pour permettre l'échange d'air et minimiser ainsi l'évaporation durant l'incubation (Lévesque, 2017). Au total, 64 unités ont été préparées (8 traitements x 2 dates d'échantillonnage x 4 répétitions x 1 type de sol) et installées dans une chambre d'incubation en conditions contrôlées (température ambiante de 30°C et humidité relative à 50) à l'obscurité. L'humidité du sol a été ajustée périodiquement avec de l'eau distillée en prenant la masse des pots. L'échantillonnage des gaz a débuté le jour 1 de l'incubation. Un premier échantillon de gaz a été effectué immédiatement après la fermeture du pot et un deuxième échantillon a été prélevé 4 heures après la fermeture du pot.

Tableau 3.3 Description des mélanges et du sol étudié

Facteurs	Niveaux					
	<u>T1 :</u>	<u>T2 :</u>	<u>T3 :</u>	<u>T4 :</u>	<u>T5 :</u>	<u>T6 :</u>
Composition du mélange	100% BDD	100% C1	50% T1+ 50% WA	50% T2+ 30% WA+20% BM	50% T2+ 30% WA+20% BM	50% T1+ 30% WA+20% BM
Type de sol	Texture argilo-limoneuse => pH 5.8 et avec une concentration en N minéral de 21 mg N kg ⁻¹					
Humidité	70% WFPS (water fill pore space)					
Température et humidité dans la chambre d'incubation	30°C et 50% humidité relative					

BDD : Boue de désencrage ; C1 : Compost de BDD (composé de 70% BDD et 30% fientes de volailles) ; BM : Boues mixtes ; WA : Cendres.

Ce principe a été appliqué pour tous les échantillons et tout le long des dates d'échantillonnage. Lors de la première semaine d'incubation, il y a eu des échantillonnages de gaz à des dates plus rapprochées pour tenir compte du « priming effect ». Les jours de prélèvements ont été : 1, 2, 3, 5, 7, 10, 14, 21, 28, 35, 42, 49, 56 jours. À chaque date d'échantillonnage, la concentration en CO₂, N₂O et CH₄ a été mesurée. La série de pots servant à l'échantillonnage des gaz a été utilisée pour l'analyse du sol en fin d'incubation (Figure 3.6). Concernant l'échantillonnage, 20 ml d'air ont été prélevés dans chaque pot. Les échantillons ont été analysés par un système de chromatographie en phase gazeuse/spectromètre de masse (GC/MS). Le sol et les produits ont été caractérisés avant le début de l'incubation. Par la suite, des analyses biologiques et chimiques des différents traitements ont été faites après 28 jours (4 semaines) et à 56 jours (fin de l'expérience).

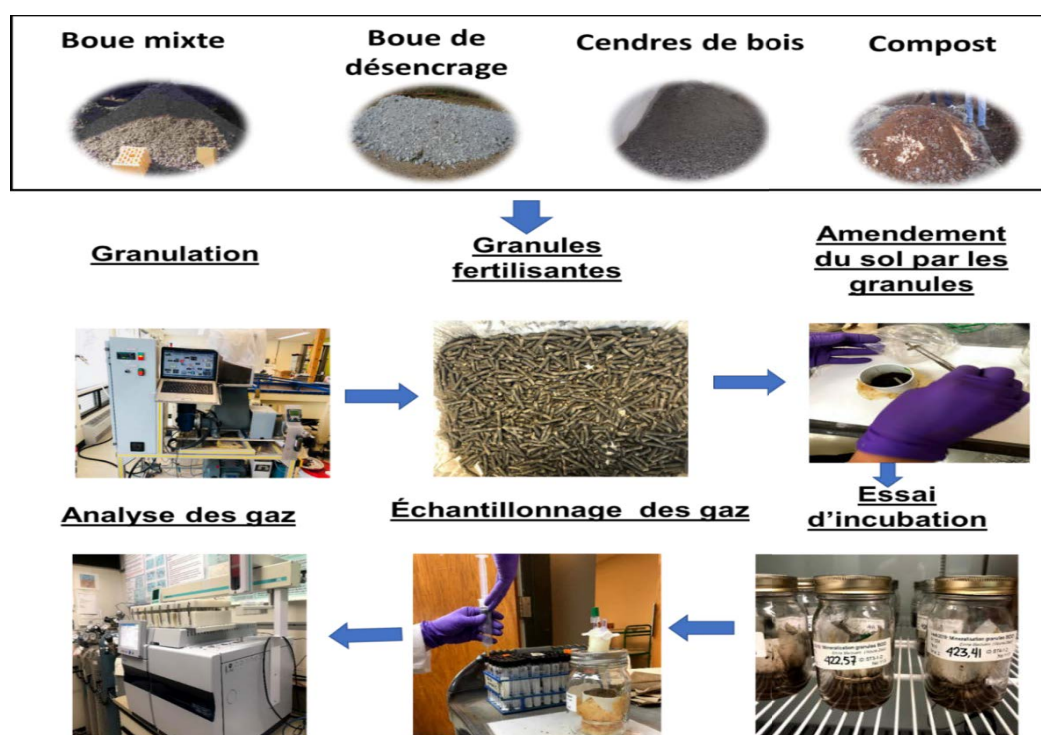


Figure 3.6 Illustration des étapes depuis la formulation des mélanges jusqu'à l'étape de prélèvement des gaz

Tableau 3.4 La quantité de N à ajouter en mg kg⁻¹ pour obtenir 120 kg N ha⁻¹

Id	Composition	Quantité de la MO (g)	Sol(g)	Engrais** g/100 ml	Ajout en eau (ml)
1	Sol (sans fertilisant)	0	100	0	43,60
2	Sol (fertilisé)	0	100	6	43,60
3	T1_Sol + BDD	1,5	100	1,39	43,60
4	T2_Sol + Compost C1	1,5	100	0,3	43,60
5	T3_Sol + BDD + Cendres+ BM	1,5	100	1,46	43,60
6	T4_Sol + Compost C1 + Cendre+ BM	1,5	100	0,94	43,60
7	T5_Sol + BDD + Cendre	1,5	100	0,69	43,60
8	T6_Sol + Compost C1 + Cendre	1,5	100	1,07	43,60

3.8 Analyses statistiques

Les données ont été analysées en utilisant le progiciel statistique SAS, version 9.4 (SAS Institute Inc, Cary, NC, États-Unis). La signification statistique a été déterminée à l'aide de Tests F sur $P \leq 0,05$.

Concernant le quatrième chapitre, les paramètres physico-chimiques du compost (pH, COT, NT, C/N, PT, P assimilable, teneur en cendres, NH_4^+ et NO_3^-) ont été analysés en adoptant une procédure de modèle linéaire général (GLM), avec des analyses de type III (sommes partielles des carrés). Cette analyse permet d'estimer la valeur relative de l'ampleur de chaque source de variation : Type de compost (C1 ou C2) et l'étape du processus de compostage (0 (initial), 3, 6, 10 ou 14 mois) sur les propriétés physico-chimiques. La moyenne et l'écart-type pour chaque propriété du compost (pH, COT,

TN, C/N, TP, AP, teneur en cendres, NH_4^+ et NO_3^-) ont été calculés pour chaque type de compost et chaque étape du processus de compostage.

La différence hautement significative de Tukey (HSD) a été utilisée pour tester les différences statistiques significatives dans les variables physico-chimiques du compost entre les deux composts et les cinq étapes du processus de compostage.

Concernant le cinquième chapitre, les paramètres chimiques du sol (pH, OM, N total, P, K, Na et Ca disponibles), les éléments traces et les paramètres physiques du sol (perméabilité et stabilité structurale) ont été soumis à une analyse de variance en utilisant la procédure ANOVA. Cette analyse estime l'importance relative de la source de variation, c'est-à-dire le type de traitement (control, DPS30, DPS60, controlF, DPS30F, et DPS60F) sur les propriétés du sol. La moyenne et le coefficient de variation de chaque paramètre ont été calculés pour chaque traitement. Les différences les moins significatives (LSD) ont été utilisées pour tester les différences statistiques significatives des variables chimiques du sol entre les six traitements. Toutes les variables dépendantes ont été soumises à une analyse de variance (ANOVA) en utilisant une approche de modèle mixte (Littell et al., 2006).

Concernant le sixième chapitre, une ANOVA a été appliquée pour déterminer l'effet de la formulation des granules de résidus organiques alcalins, le temps d'incubation et leurs interactions sur le pH, le NH_4^+ échangeable, le NO_3^- , le WEOC, le WEN et l'hydrolyse de la FDA. Une ANOVA univariée à mesures répétées a également été utilisée pour tester l'effet des formulations de boulettes sur les émissions cumulées de CO_2 , CH_4 et N_2O . Une ANOVA unidimensionnelle a ensuite été effectuée pour déterminer l'effet de la formulation des pastilles de résidus organiques alcalins sur les émissions cumulées totales de CO_2 , CH_4 et N_2O . La procédure du modèle mixte de SAS (PROC MIXED) a été utilisée pour ajuster les modèles en utilisant le maximum de vraisemblance restreint (REML). L'homogénéité de la variance a été vérifiée par une analyse graphique des résidus et aucune transformation n'a été utilisée. La corrélation produit-moment de Pearson a été effectuée pour évaluer la relation linéaire entre deux variables d'intervalle normalement distribuées.

CHAPITRE IV

DEINKING SLUDGE COMPOST STABILITY AND MATURITY ASSESSMENT USING FTIR SPECTROSCOPY AND THERMAL ANALYSIS

ÉVALUATION DE LA STABILITÉ ET DE LA MATURITÉ DU COMPOST DE BOUES DE DÉSENCRAGE À L'AIDE DE LA SPECTROSCOPIE FTIR ET DE L'ANALYSE THERMIQUE

Emna Marouani, Naima Ben Zina, Noura Ziadi, Besma Bouslimi, Amani Abouda,
Ahmed Koubaa

Article publié dans la revue dans Waste Management and Research.

Marouani, E., Benzina, N. K., Ziadi, N., Bouslimi, B., Abouda, A., & Koubaa, A. (2019). Deinking sludge compost stability and maturity assessment using Fourier transform infrared spectroscopy and thermal analysis. Waste Management & Research, 37(10), 1043-1057.

4.1 Résumé

Le compostage des boues de désencrage est un moyen important et utile de transformer la matière organique brute (MO) en un produit à valeur ajoutée riche en substances humiques (SH). C'est un moyen très prometteur de réduire les pollutions par les boues de désencrage (DPS), difficiles à éliminer. L'objectif de cette étude était d'étudier le comportement du processus de compostage des DPS avec de la fiente de volaille (PM) sur une période de 14 mois. Deux compositions ont été utilisées : C1 (70/30 : DPS/PM) et C2 (50/50 : DPS/PM). La stabilité et la maturité du compost sont évaluées par des analyses physico-chimiques et thermiques à savoir l'analyse thermogravimétrique (TGA), l'analyse thermique différentielle (DTA) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à réflectance diffuse (DRIFTS). L'analyse DRIFTS a fourni des informations chimiques sur la présence de structures aromatiques, phénoliques, aliphatiques et polysaccharidiques. Les analyses thermogravimétriques ont révélé que les deux composts DPS étaient riches en acides humiques. Le rapport E4/E6 (acides fulviques / acides humiques) a également été effectué pour caractériser l'indice de maturité des composts. Après 14 mois, le compost C2 est plus stable, plus mature et plus riche en acides humiques (HA) que le compost C1. En outre, l'ajout de PM aux composts à base de DPS a favorisé la formation de HS. De 0 à 14 mois de compostage, la concentration en polychlorobiphényles (PCB) a diminué de 0,2 à 0,1 mg kg⁻¹ et de 0,6 à 0,2 mg.kg⁻¹ pour C1 et C2, respectivement.

Les mots clés : Maturité ; Compost ; Rapport E4/E6 ; Acides humiques ; Biphényles polychlorés ; DRIFTS.

4.2 Abstract

Thermal composting is an important and useful way to transform raw organic matter (OM) into value-added product rich in humic substances (HS). Furthermore, composting is a very promising way to reduce deinking paper sludge (DPS) pollutions which are difficult to remove. The objective of this study was to investigate the behavior of the composting process of DPS with poultry manure (PM) over 14 months. Two compositions were used: C1 (70/30: DPS/PM) and C2 (50/50: DPS/PM). The compost stability and maturity were assessed via physico-chemical and thermal analyses: i.e., thermogravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis (DTA) and diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS). DRIFTS analysis provided chemical information for the presence of aromatic, phenolic, aliphatic, and polysaccharidic structures. Thermogravimetry analyses revealed that both DPS composts were rich in humic acids. The ratio E4/E6 (fulvic acids /humic acids) was also carried out to characterize the maturity index of composts. After 14 months, the compost C2 is more stable, mature and rich in humic acids (HA) than the compost C1. Furthermore, the addition of PM to the DPS-based composts enhanced the formation of HS. From 0 to 14 months of composting, the concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) decreased from 0.2 to 0.1 mg.kg⁻¹ and from 0.6 to 0.2 mg.kg⁻¹ for C1 and C2, respectively.

Keywords: Maturity, compost, E4/E6 ratio, humic acids, polychlorinated biphenyls, DRIFTS

4.3 Introduction

Pulp and paper industries around the world are recycling old paper, and thus generating large quantities of deinking waste (1 tonne of recycled wastepaper produces 0.3t of waste) (Bourdages, 1993; Monte et al., 2009; Hébert, 2015). The European paper industry was reported to generate 70% of deinking waste out of 11 million t of paper waste annually (Monte et al., 2009). In fact, landfill and incineration are commonly known as the two frequently used paths to waste management for deinking paper sludge (DPS) (Monte et al., 2009; Scott et al., 1995). Nevertheless, due to the release of persistent organic pollutant (dioxins and furans) into the atmosphere these methods were reported as harmful for public health in addition to the environmental impact (SCP/RAC, 2017). Fertilization and soil amendments may constitute an alternative of a safe DPS disposal (Faubert et al., 2016, Faubert et al., 2017; Hébert, 2015; Smith et al., 2014; Tian et al., 2015). DPS is a recalcitrant organic matter (OM) that contains nutrients and therefore can be used to improve the reclamation of mining or otherwise degraded sites (Camberato et al., 2006; Fierro et al., 1999). The use of DPS can increase growth and yield of crops (Ziadi et al., 2013) and wood species (such as alder and aspen) (Filiatrault et al., 2006). Amendment with DPS improves the soils physico-chemical properties (Camberato et al., 2006; Rashid et al., 2006) and contributes to the reduction of greenhouse gases, particularly nitrous oxide (N₂O) (Chantigny et al., 2013). Despite the considerable benefits of using DPS as amendment, there are two related limitations. First, DPS contains high C and low N, N availability can be a limiting factor for microorganisms to decompose soil organic materials (Rashid et al., 2006). Second, DPS may contain wood fibres and other organic contaminants such as chemicals used in pulping and bleaching operations (Beauchamp et al., 2002).

The thermal composting process is an interesting way to reduce the C/N ratio and to transform raw OM into a product that is rich in humic substances (HS) (Som et al., 2009). Indeed, composting reduces the concentration of organic contaminants and allows the degradation and the removal of most fatty acids and PCBs pollutants (Beauchamp et al., 2002; Lim et al., 2016). Adeyinka and Moodley (2018) showed a positive correlation between HS formation (i.e. humic acid (HA)) and polychlorinated biphenyls (PCB) reduction. The greatest advantage of using compost as a soil

amendment is the formation of the humic colloidal organic complex (El Ouaqoudi et al., 2014). Compost amendment improves soil OM, thus increasing soil fertility and structural stability by means of C compensation and storage (Bernal et al., 2009; Fukushima et al., 2009; Senesi, 1989; Som et al., 2009; Yamamoto and Fukushima, 2014). In previous studies, composting with poultry manure (PM) showed interesting potential for fertilization (Charest and Beauchamp, 2002). Only two studies on DPS composting have been carried out under realistic conditions, for 6 and 10 months, respectively, and both studies were conducted under severe climatic conditions (average of temperature of -25°C) prevailing in Canada (Brouillette et al., 1996; Charest and Beauchamp, 2002). To the best of the present authors' knowledge, no study has been carried out to investigate the composting potential of DPS in Mediterranean conditions (average of temperature of 18°C) over a period as long as 14 months.

The quality of compost is generally evaluated based on two criteria: stability and maturity. The level and chemical structure of humic material are the main indices of compost maturity (El Ouaqoudi et al., 2014). Compost stability can be expressed as a function of microbiological activity and it can be determined by O_2 uptake rate, CO_2 production rate, or by the heat released as a result of microbial activity (Iannotti et al., 1993; Wu et al., 2000). Stability is defined as the capacity of the compost to resist to rapid degradation, whereas maturity is related to humification (Som et al., 2009). The increase in Fourier transform infrared ratio (RIR) which corresponds to the ratio between aromatic and aliphatic structures constitutes an index for the complexation of organic matter (OM) (maturity index) (El Ouaqoudi et al., 2014, 2015; Som et al., 2009). Thermal stability analysis (differential thermal analysis [DTA] and thermogravimetric [TGA]), differential scanning calorimetry and diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) were used previously to evaluate compost quality or OM complexation, on the basis of the study of the variation in HS (Smidt and Tintner, 2007; Fukushima et al., 2009; Som et al., 2009; El Ouaqoudi et al., 2014). Chemical analyses (total and available phosphorus [TP and AP], ash content, total organic carbon [TOC], total nitrogen [TN], C/N, and pH) are used to assess the composting evolution (El Ouaqoudi et al., 2015). The aim of the present study was to assess the effect of adding PM to DPS on humification process, as well

as, on the degradation of OM and pollutants over 14 months. The study focused on compost maturity by monitoring the humification index and investigating the possibility of the degradation of organic contaminants namely polychlorinated biphenyls (PCBs) during composting.

4.4 Material and Methods

4.4.1 Composting

Two type of compost C1 and C2, were formed using different weight ratio percentages (w/w) (DPS/PM), as follows: C1: 70/30; and C2: 50/50. The composting process is carried out over 14 months (since 30 March 2016 until 30 May 2017). The composting trials were performed at the National Agronomic Institute of Tunisia (INAT) through an agreement with the National Waste Management Agency (ANGed) under the supervision of the Ministry of the Environment and sustainable development of Tunisia. “Tunisie Ouate”, a paper and tissue manufacturer (Sousse, Tunisia) provided the DPS and PM were obtained from poultry farms in Enfidha, Sousse, Tunisia. Poultry droppings are those of broilers kept on the floor. These droppings are quite dry and contain the litter (straw and wood chips). They are low in ammonia compared to the raw poultry manure. The windrows were 2 m high by 2.80 m wide by 3 m long. The turning of the windrows was done manually when the temperature was ≥ 70 °C or < 55 °C. The windrows were moistened to reach suitable humidity (≈ 60 %). “Fist test” is used to maintain optimum water content (FCQAO, 2003). Aeration was provided by manual mixing every 15 days during the first 3 months of composting, and monthly thereafter. The temperature was measured daily throughout the composting process by means of a 1.5-m probe thermometer (Alla France, Chemillé-en-Anjou, France). For each windrow, the probe was inserted at four different points, each time to a depth of 30 to 60 cm and at a 45° angle. The average temperature was then calculated. Sampling was done according to the Hanstvet bag method (Charest and Beauchamp, 2002). Tissue bags were filled with 1 kg of the initial mixture (C1 or C2) in the windrows before they were swathed. The samples were stored in the refrigerator at (-4°C) before the analysis. The considered parameters were temperature, pH, TOC, TN C/N, NH_4^+ , NO_3^- , C/N, TP and AP.

4.4.2 Physico-chemical analysis

All chemical and physical analyses were performed according to Pauwels et al. (1992). The pH values were measured at 25°C in a sample suspended in distilled water (1:2.5), using Consort C860 multi-parameter analyzer (Global Test, Belgium). The TOC was determined using Walkley and Black method on the basis of potassium dichromate oxidation. Ash content was determined using a TA Instruments Q50 analyzer (New Castle, DE, USA) according to García et al. method's (2013). Total nitrogen was determined using the Kjeldahl method (Pauwels et al, 1992). Ammonium ion (NH_4^+) content was assayed on a fresh sample (2 g) by distillation in alkaline solution (10 mL of 40% Na OH). The mineral N was extracted with potassium chloride from the sample stored at below 4 C. Measurement was done by distillation, after the transformation of ammonium into ammonia by alkalisation with magnesium oxide and the reduction of nitrates into ammonia by Devarda's alloy.

Total phosphorus was extracted using wet acid digestion according to the method of Parkinson and Allen (1975). Concentrations of P were measured in digests or extracts by the colorimetric blue method (Murphy and Riley, 1962). Available phosphorus was extracted using the Olsen method (Olsen, 1954). All analyses were performed in triplicate wells for each condition and then were reported as average values. Polychlorinated biphenyls were analyzed by Gas Chromatography – Electron Capture Detector (GC/ECD) using standard measurement methods (Beauchamp et al., 2002).

Total trace elements were determined by inductively coupled plasma (ICP) spectrometry following acid digestion (Barnhisel and Bertsch, 1982).

Cellulose, hemicellulose and lignin content were analyzed by the fiber's method using ANKOM 200 Fiber analyzer (Van Soest and Wine, 1968).

De inking paper sludge sampling and composts was carried out according to the residual fertilizer material sampling protocol (RFM) related to the accreditation of the Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ) and in accordance with a standard of the Bureau de normalisation du Québec (BNQ), the standard on calcium and magnesium amendments (ACM) BNQ 0419-090 which covers liming residues, in particular de-inking residues and composts.

The majority of DPS and compost characterization results were performed in an accredited laboratory. The N-NH₃ method is based on the Ammonia wastewater and soil extracts method of the Seal Analytical and NIOSH Method 6015 (CEAEQ, 2014).

A complete bio-physical-chemical analysis of the two DPS composts and raw DPS was carried out to identify pollutants, whether organic or mineral (heavy metals). For biological characterization, analyses of fecal coliforms and *Escherichia coli* by membrane filtration (*E. coli*/g) and confirmation of the presence or absence of salmonella according to the MPN method (MPN: most likely number) will be considered (Hébert, 2015).

4.4.3 Fourier transform infrared spectroscopy

FTIR spectroscopy was used to identify the functional groups present in the DPS and compost samples. The FTIR was conducted on a Shimadzu IRTracer-100 spectrometer (Kyoto, Japan) using DRIFTS mode in the Biomaterials Laboratory at the University of Quebec in Abitibi-Témiscamingue. The DRIFTS method has been widely used in soil quantitative analysis and is especially useful for OM analysis in materials such as compost, because this method allows a good dispersion of the sample in potassium bromide (KBr) (Du and Zhou, 2011). Pure powdered KBr was used as a reference substance, and pellets were prepared by pressing a mixture of 1 mg of sample with 200 mg of KBr under vacuum. To limit moisture interference, the samples and KBr were dried at 75°C before the pellet's preparation. For each sample, spectra were recorded by collecting 128 scans in the range of 4000–400 cm⁻¹ at 4-cm⁻¹ resolution. For an accurate analysis, spectra were baseline-corrected and normalized in absorbance mode.

4.4.4 Thermogravimetric analyses

The thermogravimetric (TGA) and differential thermal (DTA) analyses were carried out on a TA Instruments Q600 analyzer, using platinum crucibles in air injection (combustion). The heating rate was 5°C min⁻¹ from 25 to 900 °C, with an isothermal stage of 5 min at 800°C. An airflow rate of 100 cm³ min⁻¹ was maintained during the analyses.

4.4.5 Extraction of humic substances

All samples are dried at 105°C within 24 h and mechanically crashed. The mass of 10 g of dry waste is suspended in 100 ml of a NaOH (0.1 N), mechanically shaken for 24 h at 150 rpm (Edmund Buhler, Type KL-2 m. Germany) and centrifuged for 20 min at 5,000g (Heraeus Christ, Scientific Technical Supplies, D-6072. Germany). The supernatant is adjusted to 200 ml with NaOH (0.1 N) as recommended by Nelson and Sommers (1982). Fulvic acid carbon fraction: A volume of 100 ml of the humic substances fraction is adjusted to pH 1 using concentrated H₂SO₄ (12 N) and suspension is shaken manually for 1 min. After 24 h, the suspension is centrifuged for 20 min at 5,000g (Fourti et al., 2010).

4.4.6 Absorbance determination

The absorbance of fulvic and humic acid fractions are measured at 465 and 665 nm using a UV–Visible spectrophotometer (BSB–Controller Modell 620 T, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, D-8120 Weilheim). The quotient of absorbance at 465 and 665 nm leads to the E4/E6 ratio (Campitelli et al., 2003; Fourti et al., 2010).

4.4.7 The germination/phytotoxicity test

The phytotoxicity test of the two mature composts, DPS and PM samples was carried out. An extraction was prepared by placing 10 g of each sample in 100 ml distilled water followed by agitation for 1 hour and then filtrated. 20 seeds romaine lettuce romaine green vegetable species were put in glass petri dishes 40 cm diameter of the filter paper and added 9 ml of extract of the amendment then covered with a parafilm then put in the dark temperature 25 °C for 4 days, a the control is made with distilled water and four repetitions were made. The parameters measured are (Gopinathan, and Thirumurthy, 2012): number of germinated seeds, aerial and root elongation (cm). Relative root growth (RRG) was defined as mean root length in a sample divides by mean root length in the control) × 100; the germination rate (G) expressed as the number of seeds germinated in a sample /number of seeds germinated in the control)× 100 and the vigour index (G*) expressed below: Germination (%) x (mean root length+ mean shoot length).

4.4.8 Statistical analysis

The compost physico-chemical parameters (pH, TOC, TN, C/N, TP, AP, ash content, NH_4^+ , and NO_3^-) were subjected to variance analyses using a GLM procedure, with Type III (partial sums of squares). This analysis estimates the relative magnitude of each source of variation: type of compost (C1 or C2) and stage of the composting process (0 [initial], 3, 6, 10, or 14 months) on physico-chemical properties. Data were analyzed using the SAS statistical package, version 9.4 (SAS Institute Inc., Cary, NC, USA). The statistical significance was determined using *F*-tests at $P \leq 0.05$. The mean and standard deviation for each compost property (pH, TOC, TN, C/N, TP, AP, ash content, NH_4^+ , and NO_3^-) were calculated for each type of compost and each stage of the composting process. Tukey's Honestly Significant Difference (HSD) range was used to test significant statistical differences in compost physicochemical variables between the two composts and the five stages of the composting process. *F*-values were considered statistically significant at $P \leq 0.05$.

4.5 Results and discussion

4.5.1 Characterization of deinking paper sludge and its composts

The importance of the analyses shown in Table 4.1, lies in the fact that the Quebec Ministry of Sustainable Development and Climate Change Control (MDDLCC) has established environmental quality criteria specific to residual fertilizing materials (RFM) and limitations or restricted use depending on their composition (Table 4.1 and Table 4.2). Each MRF is therefore classified according to limit values specific to categories and classes (chemical contaminants (categories C); pathogens (categories P); C1-P1 or C2-P2). This will allow the specific application rate for each RFM such as in this present work the co-composting of PM and DPS depending on their classification. The heavy metal contents below (arsenic. boron. cadmium. cobalt. chromium. chromium. manganese. mercury. mercury. molybdenum. nickel. lead. selenium and zinc) have been compared with the limits established in 2015 by MDDELCC (Table 4.1) (Hébert, 2015). According to residual fertilizer matter guide, DPS composts and raw DPS, can be used as amendment for soil and plant (category C1) and there is no risk for metallic trace elements contamination.

Ammonia production during composting cannot be prevented, but its loss at the atmosphere can be minimized by aeration (opting in this work for every 15 days aeration) during the first 3 months of composting, and monthly thereafter. Aeration can reduce ammonia emission due to ammonium oxidized to nitrate (Kissel et al., 1982).

4.5.2 Physicochemical properties

The temperature of compost is an important indicator of biological activity and correlates to heat production. For both composts, the temperature increased significantly, showing a very fast (5 days) mesophilic phase (at $\sim 35^{\circ}\text{C}$ (Figure 3.1)). During the thermophilic phase of composting (~ 15 to 60 days), the temperature reached a maximum average value of 70°C . The temperature was above 60°C for 20 days, which would be sufficient to ensure hygienization effect of the composts and the senescence of all pathogenic microorganisms (Mustin, 1987). A long thermophilic period was observed for DPS composting compared to others OM (Charest and Beauchamp, 2002).

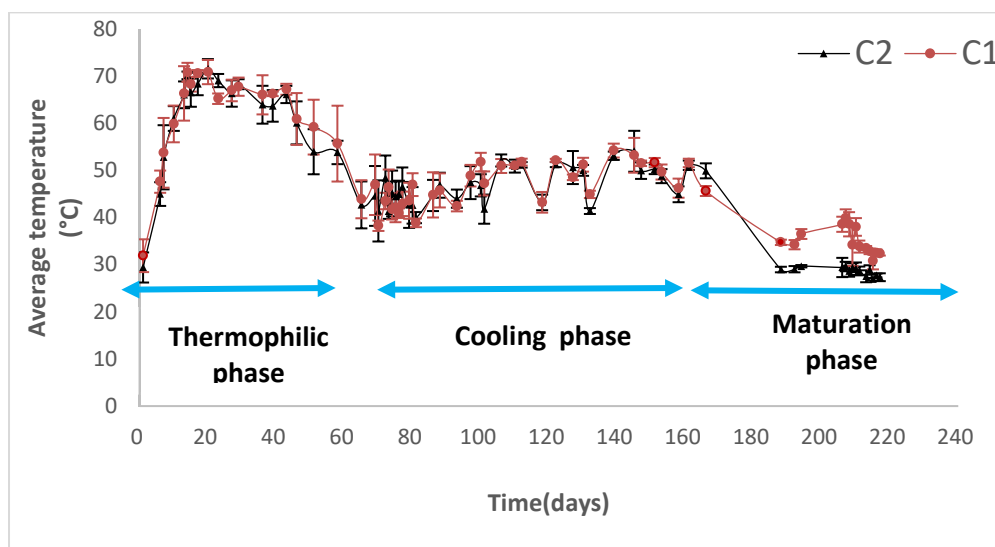


Figure 4.1 Temperature average variation of both composts (C1 composed of 70% DPS and 30% PM and C2 composed of 50% DPS and 50% PM) during composting process

Tableau 4.1 Chemical characteristics of the experimental compost components and raw DPS used for this study

Properties	DPS ^a	PM ^b	C1 ^c	C2 ^c	Standards RFM ^f	
					C1 ^d	C2 ^d
pH	7.83	8.46	8.57	8.44		
COT (%)	35.3	73.6	35	24.6		
N-NH ₃ (mg kg ⁻¹)			116	146		
Total N (%)	0.36	4.54	0.69	0.65		
C/N	73.03	7.91	13.44	16		
Sodium (%)		0.77	0.18	0.25		
Phosphorus (%)	0.02	-	1.41	1.50		
Potassium (%)	0.04	-	0.23	0.26		
Magnésium (%)	0.37	1.07	0.52	0.55		
Calcium (%)	27	5.21	25.2	30.1		
Arsenic (mg kg ⁻¹)	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	13	41
Cadmium (mg kg ⁻¹)	0.08	0.42	0.26	0.28	3	10
Cobalt (mg kg ⁻¹)	<10	1.37	0.044	0.05	34	150
Chromium (mg kg ⁻¹)	8.05	15.1	12.7	11.1	210	1000
Copper (mg kg ⁻¹)	51.4	74.6	64.5	55.8	400	1000
Nickel (mg kg ⁻¹)	2.01	7.27	4.56	3.88	62	180
Lead (mg kg ⁻¹)	<10	-	10	16	120	300
Selenium (mg kg ⁻¹)	<0.5	-	<1	<1	2	14
Zinc (mg kg ⁻¹)	102	-		390	700	1850
Mercury (µg kg ⁻¹)	<0.20 ^e	-	0.11	0.11	0.8	4
Molybdenum (mg kg ⁻¹)		-	4.9	5.4	10	20
Dioxins and furans (ng EQT kg ⁻¹)	3.3	-	2.5	2.4	17	50

^a DPS :de-inking paper sludge; ^b poultry manure mixed with chicken broiler floor litter; ^c Composts; ^d Standards BNQ C1 and C2 ; Not determined.; ^e < Represents detection limits; ^f residual fertilizing matter legislation, (Hebert,2015).

Table 4.2 Some chemical and biological characteristics of the experimental compost components and raw DPS used for this study

Properties	DPS ^a	PM ^b	Compost C1	Compost C2	Composts Standard	
					C1	C2
Salmonella (NPP Wet)	Absent for 10g	-	Absent for 10g	Absent for 10g	< 3	
E. colli (E.coli/g)	<10	-	<110	<110	< 1000	< 2000
Cellulose (%)	10.10	19.99	2.95	4.44		
Hemicellulose (%)	6.49	11.79	5.08	5.90		
Lignin (%)	9.10	20.35	17.62	14.92	1	

According to Charest et al. (2004), during this phase, actinomycetes decompose the long carbon chains at a temperature range from 55 to 70°C; this long thermophilic period is characteristic of the DPS composting process. During the cooling phase (~60 to 160 days), the temperature decreases and reaches 40°C at day 60, the temperature decreased gradually from the second month, reaching 43°. The temperature variation was the same for both composts (Figure 4.1). During the cooling phase, fungi and macro fauna degrade cellulose, hemicelluloses, and lignin, and humus starts to form. When the temperature does not rise any more even after aeration that means that there are only simple compounds left. The compost is called “raw” Up until 160 days (Charest et al., 2004; Charest and Beauchamp, 2002). Afterwards, the temperature decreased rapidly to 30°C in compost C2 compared to 40° C for C1, to reach an ambient temperature of approximately 30°C, thereafter (Figure 4.1). For C2, the temperature of the compost windrow was identical to the ambient temperature (30°C), which indicate the maturity of this compost (Mustin, 1987). During this maturation

¹ Unrestricted use (Class C1-P1)

² Restricted use (Class C2-P2)

phase (~160 to 220 days), the compost transforms into “stable” humus (El Ouaquodi et al.2015). For C1, which had the highest DPS content (70%), the temperature changes related to the decomposition of difficult lignocellulosic substrates were slight (Vikman et al., 2002). The lignin content delays the degradation of cellulose and hemicelluloses by acting as a physical and chemical barrier (El Ouaquodi et al., 2014, 2015; Huang et al., 2010).

The pH values showed a significant decrease from the basic to the neutral zone (9.1–7.8) for the C1 compost during the first 10 months of composting process, and then it increased to 8.6 (Table 4.3). This result may confirm the slower biodegradation of DPS. For C2, the pH decreased from 9.1 to 7.3 during the first 6 months of composting and then increased to 8.7 by the end of the process (Table 4.3). The C1 and C2 composts showed almost similar pH values at each stage of the composting process. For both composts, an acidification phase occurred at the beginning of the process due to the production of organic acids and CO₂ through simple sugar degradation (Charest and Beauchamp, 2002). Then, after 6 months for C2 and 10 months for C1, the pH increased to reach the initial value and remained at that level until the end of the process. This increase can be associated with the loss of volatile organic compounds and short-chain fatty acids as a result of microbial activity (El Ouaquodi et al., 2015) or of proteolytic and ammonification activities (Charest et al., 2004; Charest and Beauchamp, 2002). Thus, there are two pH phases during the composting of DPS: the acidification phase, which begins when bacteria and fungi decompose OM (microbial degradation or decarboxylation), and the organic acid production phase (Charest et al., 2004). The maximum pH values obtained, which were between 8.0 and 9.0, indicated that the composting process was successfully developed and that the alkaline phase was linked to actinomycetes development (Charest et al., 2004).

The C/N ratio in C2 showed a significant and rapid decrease, from 164.4 at the beginning to 46.1 after 6 months of composting process (Table 4.3). Then, the ratio dropped slowly, reaching a final value of 13.5 after 14 months of composting. However, the C/N ratio reduction was slower during composting process for the C1 compost, (from 186.1.3 to 28.6). The C/N ratio is an indicator of soil N supply (*soil* productivity). This ratio is used to assess the potential use of OM as a soil and crop amendment and ranges from 15 to 20 for mature compost (Mustin, 1987).When

this value is between 10 and 15, HS are formed, and the compost is ready in terms of maturity and stability (Mustin, 1987). Previous studies carried out on DPS composting (Brouillette et al., 1996; Charest and Beauchamp, 2002) did not lead to an adequate final C/N ratio (8-15) due to DPS complex composition (lignin content), temperature (-25°C) and the duration of composting (≤ 6 months). Charest and Beauchamp (2002) concluded that a 6-month period is not sufficient for the composting process to reach the maturation-cooling phase for lignocellulosic materials such as DPS. As shown for C/N in Table 1, 14 months were required to reduce this ratio from 100-150 to 10-15 and to achieve the formation of HS. The composting period and the weather conditions are key factors in determining stability and maturity during the composting of lignocellulosic material (i.e. DPS) (El Ouaquoudi et al., 2015).

Ammonium N [$\text{NH}_4\text{-N}$] decreased and nitrates N [$\text{NO}_3\text{-N}$] increased simultaneously for the two composts. These findings agree with previous study (Charest and Beauchamp, 2002). Nitrification, which is detected by the formation of $\text{NO}_3\text{-N}$, occurred when the temperature falls below the thermophilic value (40°C), and the intensity of the process depends on the amount of $\text{NH}_4\text{-N}$ available to the nitrifying bacteria (Bernal et al., 2009; Tiquia, 2002). Mineralized N in ammonia form was lost under aerobic conditions, especially in the thermophilic phase owing to the thermophilic actinomycetes and fungi involved in the hydrolysis of the DPS fibres (Charest et al., 2004; Tian et al., 2015). Compost maturity was influenced directly by N mobility in the compost (Lim et al., 2010). In fact, premature compost can generate more mobile N than mature compost, via the rapid decomposition of organic N (Lim et al., 2010). Nitrogen loss through composting can occur by ammonia (NH_3) volatilization, leaching, and denitrification (Bernal et al., 2009).

Ash content increased during the composting process for both composts (Table 4.3). The rise in ash content was related to the mineralization of the starting OM and the resulting concentration of mineral elements.

The mean value of TP increased from 14.7 to 15.5 mg g^{-1} during the C1 composting process, whereas it increased significantly for C2, from 14.7 to 71.2 mg g^{-1} , during the first 3 months and then decreased gradually, reaching 16.7 mg g^{-1} at the end of the composting process (Table 4.3). The mean value of AP varied (or ranged) from 2.2 to

0.12 mg g⁻¹ and from 3.6 to 0.4 mg g⁻¹ for C1 and C2, respectively (Table 4.3). According to Mustin (1987), the TP concentration increases gradually during the decomposition composting process, since P is non-volatile and less susceptible to leaching. The fluctuation in the TP values (Table 4.3) can also be explained by the precipitation of P (Diehl and Carpentier, 1978). Given that Ca²⁺ cations were found in large quantities in the DPS, there is a potential antagonistic effect between P and Ca, through the formation of insoluble compounds (Diehl and Carpentier, 1978).

Table 4.3 Variation of physico-chemical parameters during composting (C1:70% DPS- 30% PM; C2:50% DPS- 50% PM)

	pH	TOC (%)	TN (%)	C/N ratio	Ash (%)	NH ₄ ⁺ (mg/g)	NO ₃ ⁻ (mg/g)	TP (mg/g) ²	AP (mg/g) ³
Analysis of variance (F-values and their significance)									
Type of compost (C1 or C2)	0.14 ^{ns}	58.05 ^{**}	193.78 ^{**}	290.87 ^{**}	105.59 ^{**}	67.38 ^{**}	1639.13 ^{**}	37130.7 ^{**}	Infinite
Stage of composting	59.16 ^{**}	149.33 ^{**}	265.48 ^{**}	543.13 ^{**}	159.17 ^{**}	155.29 ^{**}	490.25 ^{**}	13353.1 ^{**}	Infinite
Composts (months) (C1.X; C2.X) ¹	Means and standard deviation as related to stage of composting								
C1.0	9.13 ^a ±0.15	32.1 ^{bc} ±3	0.17 ^h ±0.02	186.1 ^a ± 2	43.11 ^b ± 0	7.4 ^d ± 0.2	0.3 ^g ±0	14.7 ^e ±0.1	2.2 ^d ±0
C1.3	8.43 ^c ±0.21	31.2 ^c ±0.85	0.28 ^f ±0.01	111.2 ^c ±3	-	12.7 ^{ab} ±1	0.4 ^g ±0	13.1 ^g ±0.2	2.1 ^e ±0
C1.6	7.8 ^d ±0.18	27.6 ^d ±0.62	0.39 ^d ±0.005	70.2 ^d ±1	-	8.3 ^d ±0.2	0.9 ^{ef} ±0	15.0 ^d ±0.3	1.2 ^f ±0

Continued from the Table 4.3

C2.0	9.13 ^a ±0.06	38.33 ^a ±0.81	0.23 ^g ±0.01	164.4 ^b ±5	48.79 ^b ± 0	10.4 ^c ±0.2	0.6 ^{gf} ±0.1	14.7 ^e ±0.5	3.6 ^a ±0
C2.3	8.73 ^b ±0.15	33.93 ^b ±0.7	0.44 ^c ±0.005	77.7 ^d ±1	-	11.2 ^{bc} ±0.4	1.8 ^d ±0.1	71.2 ^a ±0.3	3.5 ^b ±0
C2.6	7.3 ^c ±0.1	18.96 ^f ±0.11	0.41 ^d ±0.002	46.1 ^e ±2	-	13.1 ^a ±0.3	3.0 ^e ±0.2	46.2 ^b ±0	2.3 ^c ±0
C2.10	8.0 ^d ±0.2	15.9 ^g ±0.85	0.58 ^b ±0.001	27.1 ^f ±1	-	4.6 ^e ± 1.3	8.4 ^b ±0.7	15.6 ^d ±0.2	0.5 ^h ±0
C2.14	8.7 ^b ±0.2	15.7 ^h ±0.1	0.69 ^a ±0.001	13.5 ^g ±1	54.86 ^a ± 0	2.9 ^{gf} ±0.6	13.0 ^a ±0.4	16.7 ^c ±0.2	0.4 ⁱ ±0

¹C1.X and C2.X with X (0, 3.6, 10 and 14) refers to the time (months) of composting; ²TP=Total phosphorus; ³ AP=Available phosphorus; Significant level: **high Significant P<0.001, and ns: non-significant a~e for each factor, values in the same column followed by different letters are statistically different at P <0.05; * Statistically Significant at P <0.05, **significant at P <0.01, ***significant at P <0.001, NS means no significant. (P<0.01).

4.5.3 Fourier transform infrared spectroscopy

FTIR spectra of the DPS and the two types of composts (C1 and C2) at various stages of the composting process are given in Figure 4.2. Detailed information on the assigned peaks is summarized in Table 4.3. A comparison between the peaks obtained from different stages of the composting process revealed several changes as composting progressed. Peaks observed at 3350 cm^{-1} (OH groups), 2920 and 2850 cm^{-1} (aliphatic C–H stretch), 1740 cm^{-1} (C=O stretch vibration), 1650 cm^{-1} (aromatic C=C), 1460 cm^{-1} (C–H asymmetric deformation), 1158 cm^{-1} (C–O–C asymmetric stretch vibration of polysaccharides), and 1030 cm^{-1} (C–O stretch of polysaccharides) indicate that both composts were rich in aromatic, phenolic, aliphatic, and polysaccharide structures (Figure 4.2, Table 4.4). Indeed, inorganic bands such as quartz ($800\text{--}770\text{ cm}^{-1}$), kaolinite and smectite (3620 , 3650 , and 3690 cm^{-1}), and carbonate (875 and 2520 cm^{-1}) were obviously similar in the spectra of both composts in comparison with the spectrum of the raw DPS, indicating that the microbes failed to degrade the kaolinite during the composting process (Figure 4.2). In contrast, the relative intensities at 2920 and 2875 cm^{-1} decreased in the spectra of both composts, during the composting process, as a result of the degradation of lignocellulosic materials and fatty acids groups during composting (El Ouaquodi et al., 2015). For C2, the intensity of the band at 3350 cm^{-1} increases.

The peak at 2512 cm^{-1} is linked to carbonates (Som et al., 2009), or mainly to the hydrochloride structure (C–NH₃–Cl–; C=NH; C=N) (Nakanishi et al., 1957). Whereas the band at 2875 cm^{-1} is assigned to C–H symmetric stretch vibration in –CH₂, which may include fatty acids and alkanes, fluorine, bromine, and chlorine (El Ouaquodi et al., 2014; Sheela et al., 2010). At the beginning of the composting process, a new peak appeared at 2920 cm^{-1} (C–H vibration of aliphatic structure) in both the DPS composts compared to the raw DPS. This peak might be due to the addition of PM to lignocellulosic materials (Figure 4.2). The presence of the typical lignin peak at $1600\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ (aromatic skeletal vibration [C=C]) and of peaks at $1700\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ (C=O stretching) and 1460 cm^{-1} (C–H deformation in lignin) in both composts (Figure 4.2, Table 4.4) is a proof of the presence of lignin derivate products (Pandey and Pitman, 2003). Peaks at $1030\text{--}1050$, $1107\text{--}1112$, 1160 , and 1732 cm^{-1} are considered

polysaccharides because they have no significant contribution from aromatic structures (El Ouaquoudi et al., 2014, 2015; Pandey and Pitman, 2003).

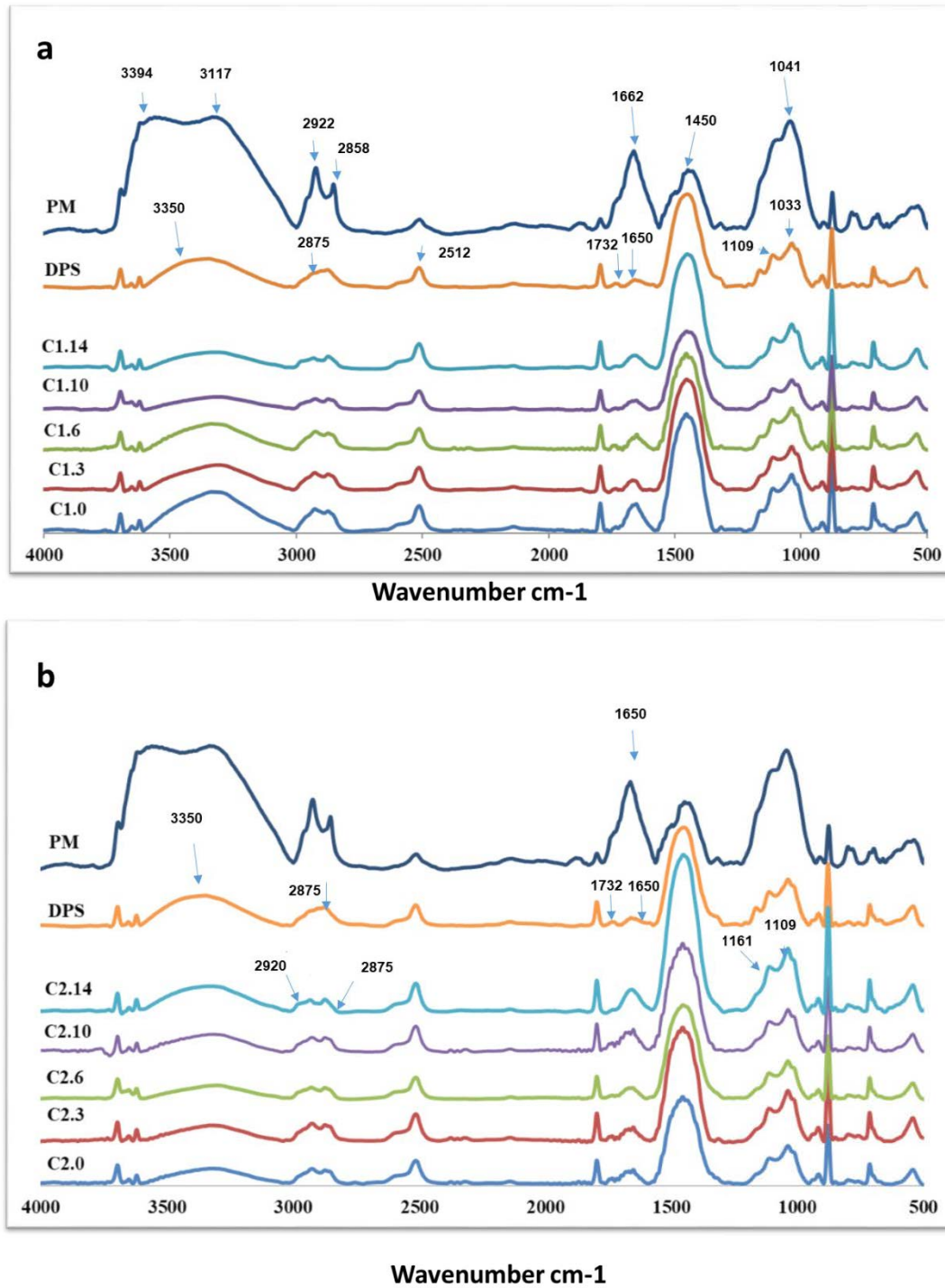


Figure 4.2 FTIR spectra of C1 (a) and C2 (b) composts at different steps of composting (0, 3, 6, 10 and 14 months) comparing to raw DPS and PM

According to El Ouaquoudi et al. (2014), the decrease in the relative intensities at 2920 and 2875 cm^{-1} during the composting process is linked mainly to the microbial degradation of aliphatic sugars and lipids during composting (Figure 4.2). An important decline took place at 1732 cm^{-1} , mainly in the last stage of C2 composting (Figure 4.2), which belongs to unconjugated groups in lignin and carboxylic acid ester hemicelluloses (Karim et al., 2016). The decrease in this peak could be correlated to changes in lignin and to the cleaving of aromatic skeletal structures from hemicelluloses caused by enzymatic microbial attacks (Karim et al., 2016). A strong decrease in C–O bands was showed/ obtained at 1033 cm^{-1} , demonstrating the drop in primary alcohols (cellulose and hemicelluloses). The peaks at 1109 and 1033 cm^{-1} were more intense for C2 than for C1, indicating that the C2 mixture was richer in aliphatic and/or aromatic and polysaccharide structures. The peak at 1450 cm^{-1} seems to increase after 3 months, then decrease in intensity at month 6 and finally increases again at months 10 and 14. This is observed for both composts (more in C2), as it is around month 6 when the composts reached maturity. The change in intensity of the peaks at 1450 cm^{-1} corresponding to the aromatic and/or aliphatic structures may be due to condensation of these structures in a humic complex parallel to the biological decomposition of the OM (El Ouaquoudi et al., 2015). The rise in the intensity of the peak at 1450 cm^{-1} again after 6 months may be associated to the occurrence of oxidation reactions (Som et al., 2009).

The peaks at 1732 and 1161 cm^{-1} , linked mainly to hemicellulose components, xylans and mannans, were absent from the C2 compost spectra after 14 months (Figure 4.2b). In contrast, the relative intensities at 1033 and 1109–1112 cm^{-1} increased compared to those of C1 and the raw DPS, indicating the higher content of cellulose (Pandey and Pitman, 2003) in the C2 compost as a consequence of the addition of PM. The intensity of the absorption band at 1650 cm^{-1} increased considerably in the spectra of C2 in comparison with those of C1, where they decreased throughout the composting process due to the increase in aromaticity and carboxylate concentration.

In order to better understand of the degradation phenomenon of lignocellulosic material, OM, and pollutants during composting, the changes that occurred in the structure of the composts during the composting process were monitored by the

calculation of various absorption ratios or an aromaticity index (R_{IR}). R_{IR} ratios was defined by Som et al. (2009) as a ratio between aromatic to aliphatic signals and constitutes a proof for OM complexification (C=C aromatic/polysaccharide) [COO/C–O–C, C–H, C–O] (Table 4.5). An increase was noted in the 1650/2875, 1650/2920, and 1450/2925 ratios (C=C aromatic, COO/C–H aliphatic) during the composting process in C2. For C1, the increase was noted only for the 1450/2925 ratio. The slight decrease in the 1650/2920 ratio at the beginning of the composting process (Table 4.4), mainly in C2, can be attributed to a simultaneous microbial attack of aliphatic and aromatic structures related to the lignocellulosic materials (El Ouaqoudi et al., 2014). The increase in the 1650/2925 ratio at the end of the composting process could be attributed to the degradation of the easy and accessible C in aliphatic structures by microbial composting (El Ouaqoudi et al., 2014). At the end of the composting process, this ratio was higher for the C2 compost than for the compost C1. The intensity of the peak was then twice as high at the end of the process; this increase may have been caused by rich aromatic and phenolic structures, indicating the presence of lignin degradation in the compost.

The increase in the 1450/1033 ratio (C–H deformation of methyl and methylene of lignin/C–O polysaccharides) towards the end of the C1 composting process and during the intermediate stages of the C2 composting process (3 and 10 months), could be explained by the carboxylate ion and carbon alkyl concentration after the degradation of bioavailable structures (El Ouaqoudi et al., 2015). The increase in the intensity of the peak at 1450 cm^{-1} indicates the occurrence of oxidation reactions. The decrease in this ratio by the end of C2 composting could be attributed to the reduction of the carboxylate ion and carbohydrate contents (C–O groups) by their contribution to the neoformation of HS (Fukushima et al., 2003, 2009). According to Waksman and Hutchings (1936), HS are a part inherited from lignin macromolecules. These differences observed between the two composts clearly explain their different maturities: the lower maturity of the C1 compost in comparison with the C2 compost was due to its high content of DPS (70%) and thus to its high content of OM, which was poorly biodegradable (Chantigny et al., 2000b; Fukushima et al., 2009). Accordingly, a longer composting time would be necessary for the C1 compost to reach the same maturity as the C2 compost.

The 1732/2925 ratio (CH–C aromatic, COO–/C–H aliphatic) evolved differently for the two composts. For C1, the 1732/2925 ratio increased during composting and was 2.6 times higher at the end of the process. For C2, the 1730/2925 ratio (1730 refers to the peak for the carbohydrate xylan) increased to its maximum after 10 months of composting, and then disappeared after 14 months (Figure 4.2, Table 4.5). The increase in this ratio could be related to the reduction in aliphatic carbons, whereas the decrease in the ratio could be related to the simultaneous rise in aliphatic and aromatic carbons (El Ouaqoudi et al., 2014; Som et al., 2009). This phenomenon can be attributed to the production of fulvic and humic substances in mature composts, because the chemical composition of fulvic acids (FA) is rich in sugars, and humic acid (HA) composition is rich in phenols and aromatic hydrocarbons (Gadel et al., 1992). These results coupled with the thermogravimetric results showed that the formation of FA occurred in C1 and the formation of HA occurred in C2 after 14 months of composting (Figure 4. 2).

The increase in the 1650/1112 and 1650/1030 ratios (C=C aromatic/polysaccharide references [COO/C–O–C, C–H, C–O]) in C2 after 10 months of composting could be explained by an increase in aromaticity and the carboxylate concentration and a reduction in polysaccharides (El Ouaqoudi et al., 2015). Whereas the decrease in those ratios for C1 is related to the high content of polysaccharides (Baddi et al., 2003; El Ouaqoudi et al., 2014; Fukushima et al., 2011). This finding indicates the complexity of the composts during the process and shows that the OM becomes more aromatic as the composts become more mature and stable (El Ouaqoudi et al., 2015; Yamamoto and Fukushima, 2014). The reduction in the 1650/1033 and 1650/1112 ratios in the C2 compost at the beginning of the process and in the C1 compost at 10 months of composting (Table 4.5) can be attributed to an increase in polysaccharides content, related to microbial activities after temperature elevation (Chantigny et al., 2000 ; El Ouaqoudi et al., 2015).

Tableau 4.4. IR absorbance bands of C1 and C2 composts during the composting process

Wavenumber (cm ⁻¹)	Correspondance	Description	Reference
3695, 3650 and 3620	Stretching vibration of structural –OH-groups of the Kaolinite	Kaolinite	(Haddar et al., 2017)
3350	O-H stretching vibration (aliphatic and aromatic primary and secondary alcohols, carboxylic acids, absorbed water)	Lignin, extractives and carbohydrates	(Pandey et Pitman, 2003; El Ouaquodi et al., 2014; El Ouaquodi et al., 2015; Soucy et al., 2016)
2920	C–H stretching vibration of aliphatic structure	fatty acids, waxes, and various aliphatic components)	(El Ouaquodi et al., 2014)
2850	C-H symmetric stretch vibration in –CH ₂	Fatty acids and alkanes; fluorine, bromine, chlorine	(El Ouaquodi et al., 2014)
2500-2520	Hydrochloride structure: hydrochloride amine C-NH ₃ -Cl-; C=NH;C=N-C	Traces of hydrochloride amine C=NH Carbonates	(Nakanishi et al., 1957) (Som et al., 2009)
1732-1740	C=O stretching vibration of acetyl groups in hemicelluloses and carbonyl aldehyde in lignin and extractives	Hemicelluloses, lignin, and extractives	(Pandey et Pitman, 2003; Soucy et al., 2016)
1620	Aromatic skeletal (C=C)	lignin	(Som et al., 2009)
1462	C-H deformation (asymmetric)	Carbohydrates and lignin	(Pandey et Pitman, 2003)
1372	C-H deformation	Cellulose and hemicelluloses	Pandey & Pitman, 2003
1158	C-O-C asymmetric stretch vibration in cellulose and hemicellulose	Cellulose and hemicelluloses	(Pandey et Pitman, 2003)
1112-1120	Glucose ring stretch (asymmetric)	Cellulose	(Pandey et Pitman, 2003)
1033	C-O stretch in cellulose and hemicellulose	Cellulose and hemicelluloses	(Pandey et Pitman, 2003)
898	C-H deformation in cellulose	Cellulose	(Pandey et Pitman, 2003)
875 and 2520		Carbonates	(Som et al., 2009)
709	C-O-H out of plane bending in cellulose	Cellulose	(Pandey et Pitman, 2003)

Tableau 4.5 Evolution of the humification ratios for C1 and C2 composts during composting (0, 3, 6, 10 and 14 months)

Time of composting	1650/2925		1650/2845		1450/2925		1425/1050		1650/1112		1650/1030		1732/2925	
	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2
0	1.26	0.86	1.41	0.97	5.52	5.25	2.10	2.15	0.64	0.50	0.48	0.34	0.13	0.32
3	0.98	0.72	1.11	0.80	6.83	6.48	4.88	2.26	1.73	0.38	0.70	0.25	0.16	0.26
6	1.00	0.98	1.12	0.98	5.80	8.82	1.75	2.50	0.58	0.41	0.43	0.28	0.34	0.25
10	0.83	1.46	0.86	1.51	7.58	5.95	2.76	2.41	0.43	0.63	0.31	0.48	0.25	0.59
14	1.30	2.00	1.12	1.89	12.04	15.00	2.68	2.57	0.42	0.48	0.29	0.34	0.34	0.01

4.5.4 Fibers losses

Changes in Cellulose, hemicellulose and lignin content of DPS composting formulations C1 and C2 during 0, 3, 6, 10 and 14 months were in concordance with FTIR observations. For C1, an increase for hemicellulose was noted at 10 months of composting and for C2 at the same time a decrease in cellulose content (Figure 4.3).

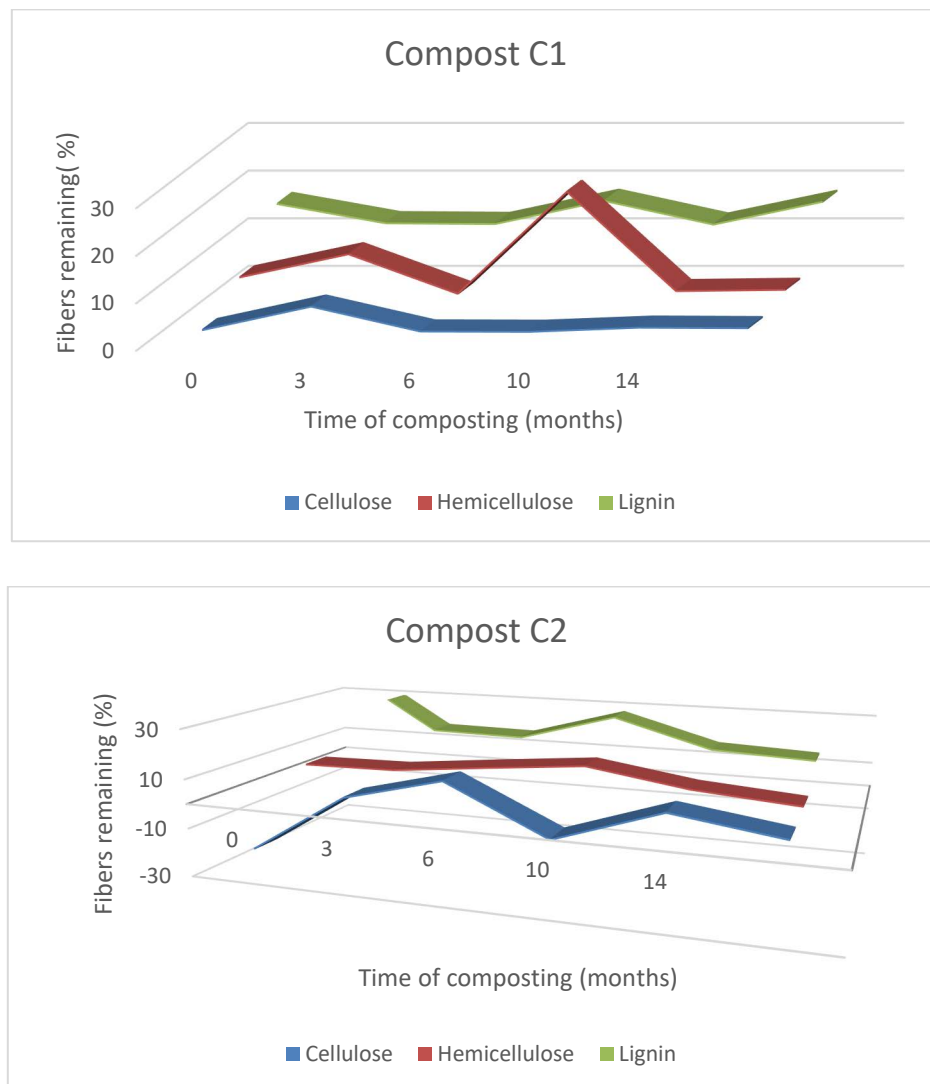


Figure 4.3 Changes in Cellulose, hemicellulose and lignin content of DPS composting formulations C1 and C2 during 0,3,6,10 and 14 months

For both, an increase of lignin was also observed at 10 months of composting. These findings were in concordance with the theory that assumed that humic macromolecules polymerise from small organic precursor molecules released from processes of metabolism of the soil flora and fauna and from other breakdown products of natural macromolecules such as proteins polysaccharides and lignin (Kleber et al., 2010; Lehmann and Kleber, 2015). Cellulose and hemicellulose are decomposed readily by microbes resulting in the enrichment of carbon-rich lignin and humic acids (Zhang, 2007). Hemicellulose are simpler structure than cellulose, are rapidly removed followed by conversion into glucose (Stout et al., 1988). Whereas, lignin is resistant to the degradation, only a part degraded under aerobic conditions (Kleber et al, 2010; Lehmann and Kleber, 2015). Microbial metabolites and the decayed remains of fungi and bacteria were constituted a new organic matter “fungal carbohydrate” (Kleber et al, 2010).

We noted a fluctuation in fiber losses especially at the begin and according to Charest and Beauchamp (2002), the method using may underestimate cellulose and hemicellulose because it only estimates the soluble products of decomposition of the cellulosic fraction as components of the hemi cellulosic fraction.

4.5.5 Polychlorinated biphenyls (PCBs) reduction

A quantitative PCBs analyses were performed using GC/ECD. A result showed a decrease for C1 from 0.2 to 0.1mg kg⁻¹ and from 0.6 to 0.2 mg kg⁻¹ (a 50 and 67% reduction of PCBs respectively for C1 and C2 between the begin and the final stage of composting. The decrease of peaks at 2512 and 2875 cm⁻¹ (Figure 4.2) could be associated with a drop in PCBs and/or fatty acids, which are added during the deinking process (Beauchamp et al., 2002). Throughout the composting period, the reduction of peak at 2874 cm⁻¹, characteristic of PCBS bonds was about 44% and 71% for C1 and C2, respectively, compared to raw DPS spectra. A reduction of 42% in the peak at 2512 cm⁻¹, associated with PCBs for C1 and C2 composts was obviously evident after

14 months of composting. An important decrease in the intensity of peak at 2512 cm^{-1} was also observed in C2 after 6 months in comparison with the raw DPS spectra (Figure 2). The intensity of the absorption band at 2512 cm^{-1} declined slightly in the spectra of C1 and C2 in comparison with that of DPS (Figure 4.2), indicating the difficulty of degrading hydrochloride structures and some organic pollutants ($\text{C-NH}_3\text{-Cl}$; C=NH ; C=N) during composting. According to Beauchamp et al. (2002), the degradation of most organic contaminants depends on the heterogeneity of the microbes involved in composting process, as well as, on the decomposition rate of the lignocellulosic materials. FTIR peaks at 2512 and 2875 cm^{-1} characteristics of PCBs tended to weaken with the increasing humic degree, suggesting a hypothesis that HS play a key role in the decrease in PCBs with composting process. Previous studies of Beauchamp et al (2002) ; Charest et al., (2002) ; Fukushima et al., (2003) ; Fukushima and Tatsumi, (2001), noted a relationship between the appearance of HS, microbial activity and the decrease in organic pollutants concentration, confirming that composting, especially HA formation, is an excellent process for degrading and minimizing organic pollutants. Moreover, Adeyinka and Moodley (2018) research showed the positive correlation of HA, pH and temperature with the solubility of PCBs. However, HS directly reduced PCBs through complexation of OM and PCBs during composting needs further research work.

4.5.6 Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermogravimetric analysis of the DPS and C1 and C2 composts was shown in Figure 4.4. Compost results showed four characteristic peaks. The first peak at $\sim 100^\circ\text{C}$ corresponds to water evaporation and volatile compounds. The second peak, between 200 and 350°C , is associated to the degradation of carbohydrates (cellulose and hemicellulose) and aliphatic compounds. The third peak, between 400 and 550°C , is related to the easily degradable aromatic structures (lignin and humic acid). As shown in Table 4.6, the OM mass loss indicates the gradual degradation of C1 and C2 at the

beginning and at the end of composting (0 and 14 months). In contrast to the rest of the organic matter analyzed by TGA/DTA, compost C2 is the only one that appears to have a peak at 550°C, which corresponds to humic acids according to the literature, may be related to the degradation and dissociation of aromatic compounds such as lignin into the neoformed humic complex (Brebou and Vasile, 2010 ; El Ouaquodi et al., 2015). This can be explained by the release of the aromatic structures after deterioration of the lignin complex to give rise to humic structures at temperatures between 400 and 550°C (Waksman and Hutchings, 1936) ; Brebou and Vasile, 2010 ; El Ouaquodi et al., 2014, 2015).

The other theory assumed that humic macromolecules polymerise from small organic precursor molecules released from processes of metabolism of the soil flora and fauna and from other breakdown products of natural macromolecules such as proteins polysaccharides and lignin (Kleber et al., 2010 ; Lehmann and Kleber, 2015). Cellulose and hemicellulose are decomposed readily by microbes resulting in the enrichment of carbon-rich lignin and humic acids (Zhang, 2007). Hemicellulose are simpler structure than cellulose, are rapidly removed followed by conversion into glucose (Stout et al. 1988). Whereas, lignin is resistant to the degradation, only a part degraded under aerobic conditions (Kleber et al., 2010; Lehmann and Kleber, 2015). Microbial metabolites and the decayed remains of fungi and bacteria were constituted a new organic matter “fungal carbohydrates” (Kleber et al., 2010).

Recent studies based on thermogravimetric analyses considered compost to be mature when the RTGA was ≥ 0.8 (Som et al., 2009). As indicated in Table 4.6, this value was not reached for both composts but C2 was more mature than C1.

According to the previous results, the peak of DRIFTS at 1732 cm^{-1} related to carbohydrates/sugars decreased and disappeared at the end of the composting process for C2, unlike for C1 (Fig 4.2). According to the literature, the chemical composition

of FA is rich in sugars and the molecular weights of FA are low in comparison with HA, which have high molecular weights and are rich in phenols and aromatic hydrocarbons (Gadel et al., 1992). Humic acids are considered more stable and more complex than FA. HA have a strong affinity with Ca^{2+} , Cu^{2+} , and Fe^{2+} cations and play a role in crop growth and soil fertility (Senesi, 1989), which suggests that C2 is better than C1 as a source of HS and nutrients for soil and plant requirements.

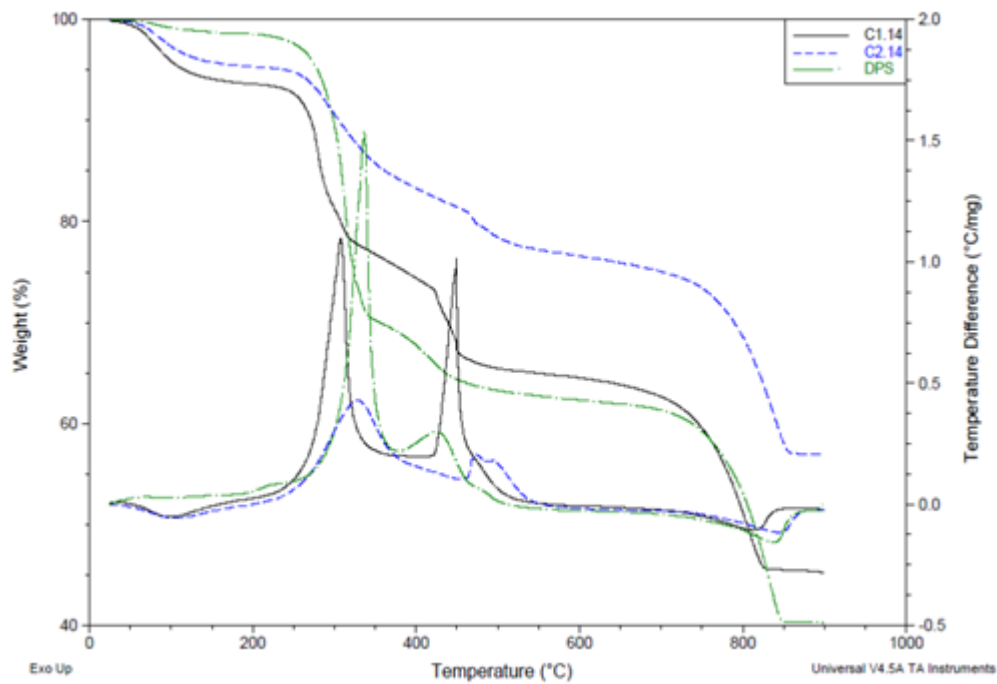


Figure 4.4 Thermal analysis of DPS and the two mature composts C1.14 and C2.14 in an oxidizing atmosphere; DPS: Deinking paper sludge; C1.14: C1 after 14 months of composting; C2.14: C2 after 14 months of composting

Tableau 4.6 Weight loss (percentage of total sample weight) associated to the peaks observed during thermal analysis in an oxidizing atmosphere, corresponding temperature ranges (°C).

Compost	OM ^a 200-800°C	Exo 1 200-350°C	Exo 2 400-550°C	R _{TGA} ^c
C1.0	43.11	12.9	4.95	0.38
C1.14	61.30	26.69	13.15	0.49
C2.0	48.79	15.85	8.01	0.50
C2.14	54.82	17.90	9.97	0.56
DPS	57.40	24.18	6.04	0.24
PM	19.37	6.17	6.04	1.02

^a Organic matter loss

^b Exothermic peak

^c. The ratio between the exothermic peak 2 and peak 1 (Exo2/Exo1)

4.5.7 E4/E6 ratio

Important modifications are observed in the E4/E6 ratio for the two composts (4.05±0.17; 4.44±0.19 for C2 and C1, respectively) compared to raw DPS (2.36±0.39). At the end of the composting process (after 14 months of composting), E4/E6 ratio is 4.05±0.17 and 4.44±0.19 for C2 and C1, respectively. The ratio of optical densities (E4/E6) of FA and HA at 465 nm and 665 nm was considered to reflect the degree of condensation of the aromatisation or the maturity of OM (Mathur et al., 1993). Fourti et al. (2010) suggested that the more ratio is high, the more compost is less mature and if the ratio E4/E6 is low compost is mature. Zalba et al. (2016) confirmed that higher values of the E4/E6 ratio are associated with smaller-sized organic molecules or aliphatic rather than aromatic structures, or with a higher content of functional groups in HS. According to the E4/E6 findings, HA molecules are more important in C2 than

C1 (C1= 4.44 vs C2= 4.05), indicating the occurrence of a transformation in the humification of the OM, which forms a complex with the clay fraction (organomineral complex). C1 is less mature than C2. These results are in concordance with spectroscopy and thermogravimetry analyses.

4.5.8 Composts phytotoxicity

The phytotoxicity investigation revealed that all soil caused reduction in lettuce seed combined germination and root elongation (Fig 4.5). Phytotoxicity would not be due to ETMs but rather to salinity of poultry manure (Na (%), Table 4.1).

Phytotoxicity also can be caused by other factors, such as excess soluble salts or high heavy metal concentrations, this may lead to confusion in defining compost maturity and limit application of phytotoxicity tests for compost maturity (Wu et al, 2000).

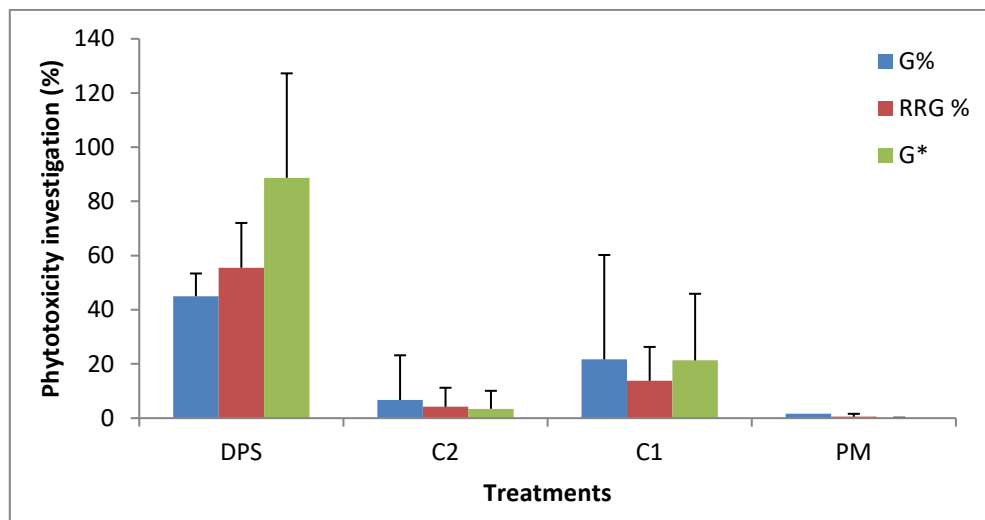


Figure 4.5. Phytotoxicity of DPS, PM and the two mature composts C1.14 and C2.14

4.6 Conclusion

According to thermal, spectroscopy and E4/E6 ratio the compost C2 (50/50: DPS/PM) has achieved better stability and maturity than C1 (70/30: DPS/PM C1 (70% DPS+30% PM). The addition of PM to DPS improved the transformation of the lignocellulosic matter into HS after 14 months of composting. FTIR and TGA results showed the mature and humification of compost process. Quantitative (GC/ECD) and FTIR (decrease of the intensity of peaks at 2512 and 2875 cm^{-1}) analyses showed of PCBs during composting process. These findings suggest that humic substances especially HA play a role in the decrease in PCBs content during thermal composting, due to the complexation of OM and the solubilisation of PCBs, this needs further demonstration.

Composting is an interesting process for producing a useful, environmentally friendly stable and humus-rich product. It also a tool for reducing organic pollutants and can be incorporated into effective control strategies. In the same time, Nitrogen losses in the form of NH_3 due to intensive and prolonged thermophilic composting must be considered. In fact, particles are rich in ammonia and in the presence of high temperatures increase ammonia volatilization. Therefore, in order to avoid the possible environmental impact when this technique is applied on a large scale, a closed composting building with an automatic ventilation system with collection and treatment of exhaust air should be provided.

CHAPITRE V

CO₂ EMISSIONS AND CHANGE IN THE FERTILITY PARAMETERS OF A CALCAREOUS SOIL FOLLOWING ANNUAL APPLICATIONS OF DEINKING PAPER SLUDGE (CASE OF TUNISIA)

ÉMISSIONS DE CO₂ ET MODIFICATION DES PARAMÈTRES DE FERTILITÉ D'UN SOL CALCAIRE SUITE À DES APPLICATIONS ANNUELLES DE BOUES DE DÉSENCRAGE (CAS DE LA TUNISIE)

Emna Marouani, Naima Ben Zina, Noura Ziadi, Besma Bouslimi, Khouloud Abida,
Hanan Tiljani, Ahmed Koubaa

Article publié le 2 Juillet 2020 dans le journal Agronomy

Marouani, E., Kolsi Benzina, N., Ziadi, N., Bouslimi, B., Abida, K., Tlijani, H., & Koubaa, A. (2020). CO₂ Emission and Change in the Fertility Parameters of a Calcareous Soil Following Annual Applications of Deinking Paper Sludge (The Case of Tunisia). *Agronomy*, 10(7), 956.

5.1 Résumé

L'utilisation de boues de désencrage (BDD) comme matières résiduelles fertilisantes au lieu de leur enfouissement en décharge joue un rôle dans la réduction des gaz à effet de serre et dans l'amélioration des propriétés des sols. Les objectifs de cette étude sont (1) d'évaluer les changements physiques (perméabilité et stabilité structurelle), chimiques (en particulier le pH du sol) et biologiques (quotient métabolique microbien (qCO_2), émissions de CO_2 du sol de la biomasse microbienne) d'un sol agricole calcaire suite à deux amendements annuels successifs avec trois traitements (0, 30 et 60 Mg DPS ha^{-1} [control, DPS30 et DPS60, respectivement]) ; et (2) de déterminer si l'ajout d'engrais azoté à ces traitements (controlF, DPS30F, et DPS60F, respectivement) entraîne des modifications de la fertilité du sol. L'application de DPS a augmenté la matière organique du sol (+0,80 % : DPS60 par rapport au témoin ; et +0,35 % : DPS60F par rapport au controlF), le phosphore disponible (+23,14 mg kg^{-1} : DPS60 par rapport au témoin ; et +14,34 mg kg^{-1} : DPS60F par rapport au controlF), le potassium (+0,6 g kg^{-1} : controlF par rapport au DPS30F) et le calcium (+0,28 g kg^{-1} : DPS60 par rapport au témoin). Le taux de 60 Mg de DPS ha^{-1} a amélioré la perméabilité et la stabilité structurelle, indépendamment de la présence ou de l'absence d'engrais azoté. D'autre part, le taux de 60 Mg DPS ha^{-1} sans engrais azoté a entraîné une diminution du taux de minéralisation totale et du qCO_2 , indiquant ainsi une réduction des émissions de CO_2 . Le taux de 60 Mg ha^{-1} de DPS pourrait être utilisé pour améliorer la perméabilité et la stabilité du sol (restauration des sols) et atténuer les émissions de CO_2 , tandis que le taux de 30 Mg ha^{-1} pourrait être utilisé comme engrais pour améliorer la fertilité des sols calcaires.

Les mots clés : Boues de désencrage ; Perméabilité ; Indice de stabilité ; Fertilité du sol ; Biomasse ; Émissions de CO_2 ; Fluvisols.

5.2 Abstract

The use of deinking paper sludge (DPS) as fertilizer instead of sending it to landfill plays a role in reducing greenhouse gases and improving soil properties. The objectives of this study were (1) to evaluate the changes in the physical (permeability and structural stability), chemical (particularly soil pH), and biological (microbial metabolic quotient (qCO_2), microbial biomass soil CO_2 emissions) of a calcareous agricultural soil following two successive annual amendments with three treatments (0, 30, and 60 Mg DPS ha^{-1} [control, DPS30, and DPS60, respectively]); and (2) to determine whether the addition of N-fertilizer to these treatments (controlF, DPS30F, and DPS60F, respectively) causes changes to soil fertility. The DPS application increased soil organic matter (+0.80%: DPS60 vs. control; and +0.35%: controlF vs. DPS60F), available phosphorus (+23.14 mg kg^{-1} : DPS60 vs. control; and +14.34 mg kg^{-1} : DPS60F vs. controlF), potassium (+0.6 g kg^{-1} : controlF vs. DPS30F), and calcium (+0.28 g kg^{-1} : DPS60 vs. control). The 60 Mg DPS ha^{-1} rate improved permeability and structural stability, regardless of the presence or absence of N-fertilizer. On the other hand, the 60 Mg DPS ha^{-1} rate without N-fertilizer lead to a decrease in total mineralization rate and qCO_2 , thereby indicating a reduction in CO_2 emissions. The rate of 60 Mg ha^{-1} DPS could be used to enhance the permeability and stability (soil restoration) and mitigate CO_2 emissions, whereas the 30 Mg ha^{-1} rate could be used as fertilizer to improve the fertility of calcareous soils.

Keywords: Deinking paper sludge, Permeability, Stability index, Soil fertility, Biomass, CO_2 emissions, Fluvisols.

5.3 Introduction

The intensification of agricultural activities has led to serious environmental problems and one of the main issues is related to the maintenance of soil fertility at different levels (Verdi et al., 2019). Generally, the use of organic amendments (OA) instead of chemical ones improves soil fertility by slowly releasing nutrients to support soil quality and productivity. (Masunga et al., 2016). The incorporation of OA also leads to an increase in carbon dioxide (CO₂) emissions from soil as a result of rapid soil organic matter decomposition (Mohamed et al., 2015).

In recent years, biosolids were proposed as a novel solution to mitigate GHGs, especially in agriculture (which is responsible of 70% of N₂O emissions) and forestry (Chantigny et al., 2013; Chantigny, 2018; Royer-Tardif et al., 2019). N₂O is a part of the global nitrogen cycle and is bound to other forms of N (organic N, ammonia, nitrate). In the soil, N₂O is generated by the microbial transformation of organic and inorganic N and is enhanced under wet conditions (Bispo et al., 2017). Nunes et al., (2008) showed that the addition of deinking sludge as an organic amendment with a very high C/N ratio in alkaline soil can cause N immobilization and reduce yield. Rashid et al. (2006) also showed that adding DPS on acidic soil for one-year results in total N immobilization. In this context, the use of pre-existing agricultural, forestry or pulp waste (biosolids) is more interesting to mitigate climate change than using chemical fertilizers (Gagnon et Ziadi, 2012). Moreover, the use of biosolids such as deinking paper sludge (DPS) or pulp paper sludge as soils amendments instead of landfilling them considerably reduces GHG emissions (Faubert et al., 2016; Faubert et al., 2017; Faubert et al., 2019). DPSs, however, contain organic matter (OM) that is mainly lignocellulosic (cellulose, hemicelluloses, and lignin) and are characterized by neutral to basic pH, high carbon and calcium contents and low nutrient (N, P, K) levels compared to other sources of organic matter and can be used as a soil amendment or as a fertilizer residual (RFM) (Hébert et al., 2015; Marouani et al., 2019). Based on the study by Beauchamp et al., (2000), DPSs contain relatively low

levels of metals, and the risk of contamination, if any, is organic rather than metallic. However, the composition of DPS varies from one industry to another depending on the pulping and deinking process (Rashid et al., 2006), hence the importance of redoing the characterization and pre-treatment steps for each industry. The purpose of detailing the deinking process is to identify the sources of contamination and the composition of the deinking sludge. The deinking process is therefore carried out in several stages: The first stage is pulping, during which the wastepaper is suspended, and ink particles are removed due to the addition of certain chemicals such as fatty acids and soda. The second stage is flotation, during which the fibers are recovered following a separation of the various constituents by injecting air bubbles into the flotation cell. The third stage is washing, during which there is a dispersion of ink particles made hydrophilic by the surfactants which contain clay. In the fourth step, clarification, a flocculation polymer agglomerates the dispersed ink particles. The final step is the removal of excess water under mechanical pressure to facilitate handling. The sludge comes mainly from the flotation, washing, and clarification stages (Brouillette, 1996). DPS accounts for about 95% of the volume of discharges from paper recycling plants (Brouillette, 1996). Characterization of the DPS and understanding the deinking process is a key step in determining whether trace elements and contaminant levels exceed the limits set for RFM. DPSs contain fatty and resinous acids from the wood or chemicals added during the deinking process, may containing polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), organochlorine compounds such as dioxins from the chlorine products used in pulp bleaching. Hébert et al., (2015) established limits for these contaminants and DPSs can be applied in practice depending on their composition. Since DPS has a high carbon (C)-to-nitrogen (N) ratio ($C: N = 70-150$) (Rashid et al., 2006; Marouani et al., 2019), an N supplement was required to avoid N immobilization. According to the Kyoto protocol the reduction of GHGs through waste management and the use of residual fertilizing matter (RFM) can help to mitigate climate change (Smith et al., 2014; Hébert et al., 2015).

Tian et al., (2015) describe that the use of de-inking biosolids significantly increases carbon sequestration in agricultural soils decreasing CO₂ emissions. Indeed, the concentration of soil organic carbon increases with the addition of biosolids, and several factors come into play: temperature, soil moisture, and initial composition of the introduced material (Tian et al., 2015). For example, the use of lignocellulosic products in agricultural soils can constitute new carbon reservoirs other than forests (Bouajilia et al., 2014; Smith et al., 2014). To better understand the role of lignocellulosic material in carbon sequestration, it is essential to understand the processes of mineralization and humification. The fate of soil organic matter depends on its composition; the higher the lignin content, the slower it decomposes (Brebu & Vasile, 2010). According to the theory of Waksman and Hutchings (1936), humic substances, mainly humic acids, are derived from lignin. Some lignin-rich wood by-products such as de-inking biosolids are said to be recalcitrant and their residence time in the soil is important with a slow decomposition rate. The use of DPS in the soil would have benefits comparable to those of no-till, which would promote carbon sequestration in the soil (Fierro et al., 2000; Smith et al., 2014). This use of materials of lignocellulosic origin seems interesting and deserves to be further developed in new research work. Carbon storage in the soil depends on intrinsic soil factors such as pH, mineralogy, microbiology, aggregation, microclimate, and extrinsic factors or quality of organic matter (Lal, 2006). Organic matter forms, together with soil minerals, the clay-humic complex, which confers stability and protection to the soil organic matter.

In Canada, DPS was been used as RFM for crop fertilization and to increase yield (Ziadi et al., 2013) in species such as alder and aspen (Filiatrault et al., 2006), as well as for soil restoration and land management (Fierro et al., 1999; Fierro et al., 2000) because of the various nutrients that DPS contains (Camberato et al., 2006; Rashid et al., 2006). For example, in Quebec where the norms are considered to be the strictest, DPS was used according to the regulations of the Bureau de normalisation du Québec (BNQ), BNQ 0419-090 and BNQ 0419-200 which covers liming residues (Hébert et al., 2015; Marouani et al., 2019).

In developing countries, especially those in North Africa, waste management is a major problem, as is the deterioration of soil properties, and organic matter (OM) sources are limited. In Tunisia, for example, soils have a very low OM content (less than 2%) so OM is required to improve soil fertility (Annabi et al., 2009). DPS could be used as an OM source for the restoration of calcareous agricultural soils (Barriga et al., 2010). Agricultural areas in the semi-arid regions have silty clay soils, which are characterized by high CaCO₃ and low organic matter content (Annabi et al., 2009; Mohamed et al., 2015). After COP21 (Paris Climate Conference), Tunisia's reduction target was estimated to be 40% of total emissions, whereas the recycling rate for paper residues such as DPS is around 0%; this lack of recycling represents a big loss of OM (Marouani et al., 2019). However, DPS can be used as RFM.

The pulp industry generates a large amount of lignocellulosic waste that needs to be managed (Faubert et al., 2016; Marouani et al., 2019). The use of DPS as an amendment may improve the biological, physical, and chemical properties of calcareous soils. However, most studies have focused on the effects of DPS (an alkaline agent) on the chemical and biological properties of acidic or slightly acidic soils. The work of Nunes et al. (Nunes et al., 2008) on secondary sludge showed that paper sludge is a good potential source of OM, nitrogen (N), phosphorus (P) and potassium (K), and is a potential liming agent for acidic soils, especially when an appropriate fertilizer is also used. The absence of studies evaluating CO₂ emissions and the effects of DPS as a source of OM for low fertility calcareous soils in Tunisia has led us to propose the present line of research. Much research is needed to provide data for determining the effects of DPS on soil properties under such conditions.

The objectives of this research were (1) to study the effects of increasing application rates of DPS (0, 30, and 60 Mg ha⁻¹) on the change in the physical (permeability and structural stability), chemical (particularly soil pH), biological (microbial biomass and microbial metabolic quotient [qCO₂]) and CO₂-C emissions of a calcareous soil

following two successive annual applications and (2) to determine whether the addition of N fertilizer induces changes in these agricultural parameters.

5.4 Material and methods

5.4.1 Experimental design

The study was conducted on a representative Mediterranean agricultural soil in Tunisia: a silty clay Calcaric Fluvisol (FLc) (Legrain *et al.*, 2018). The experiment was carried out over two years in an experimental field (819 m²) belonging to the National Agronomic Institute of Tunisia (INAT) located in the Mornag region of Ben Arous Governorate in northern Tunisia (36°41'33.09"N, 10°15'32.89"E). The soil used is calcareous, with little evolution of alluvial input, a silty-clayey texture, 1.08% OM and an apparent density of 1.43. The climate is of the upper semi-arid type, characterized by an irregular distribution of rainfall throughout the year, with an annual average of 500 mm. The average annual temperature is 18 °C (Bouajila *et al.*, 2014). The crop was durum wheat (Karim variety) amended with sewage sludge in November during two growing seasons (2013–2014 and 2014–2015) and then plowed and sown for harvesting in June 2014 and 2015. The present work will focus only on the effects on soil properties and CO₂ emissions. The DPS used was obtained from pulp and paper Tunisie Ouate paper company (Enfidha, Sousse, Tunisia). Three different doses of dry DPS (0, 30, and 60 Mg ha⁻¹) were used either with or without a 150-kg ha⁻¹ rate of N fertilizer applied as ammonium nitrate (NH₄NO₃) (34-0-0). Six treatments were used: control, DPS at 30 Mg ha⁻¹ (DPS30), DPS at 60 Mg ha⁻¹ (DPS60), control with fertilizer (controlF), DPS at 30 Mg ha⁻¹ with fertilizer (DPS30F), and DPS at 60 Mg ha⁻¹ with fertilizer (DPS60F). The application of raw DPS rates is followed by shallow tillage to incorporate the sludge into the soil. The study was conducted using four completely randomized blocks; each block was composed of six plots and each plot had a surface area of 4 m² and was 2.5 m separated from adjacent plots. Soil samples were collected at a 0-to-20-cm depth in June 2015 after the wheat harvest, air-dried, sieved, and ground (2 mm) for all the analyses

except the microbial content (for which fresh soil samples were used). For physical analyses, the preparation of soil samples includes air drying, crumbling of clods, and 2mm sieving. The reduction of aggregates into fragments using a mortar to obtain fine soil with a diameter of 2 mm or less is used for chemical analyses. For the four replicates of a treatment, each treatment was mixed into a composite sample for the analyses.

5.4.2 Characterization of DPS

The DPS amendment was generated at the deinking station of a Tunisian paper plant (Enfidha, Tunisia). Sampling of the DPS for analyses was carried out in accordance with the sampling protocol for residual materials used as fertilizer of the accredited Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ) and in accordance with the Bureau de normalisation du Québec (BNQ) standard for calcium (Ca) and magnesium (Mg) amendments (BNQ 0419-090), which covers liming residues, deinking residues, and composts. Most of these analyses were previously reported by Marouani et al. (2019). The moisture content of the DPS was calculated from weight loss after oven-drying to a constant weight at 105°C and OM content was determined by loss on ignition at 450°C for 4 h. The Na, Ca, and Mg contents were determined after dry-ashing at 500°C for 3 h (Richards, 1993). Total P was extracted using wet acid digestion according to the method of Parkinson and Allen (1975). Concentrations of P were measured in digests or extracts by the colorimetric blue method (Murphy et Riley, 1962a). Total trace elements were determined by inductively coupled plasma (ICP) spectrometry following acid digestion (Barnhisel et Bertsch, 1983).

Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy was used to identify the functional groups present in the DPS. The FTIR was conducted using a Shimadzu IRTracer-100 spectrometer (Kyoto, Japan) in diffuse reflectance infrared Fourier-transform spectroscopy (DRIFTS) mode at the Biomaterials Laboratory at the University of Quebec in Abitibi-Témiscamingue (Marouani *et al.*, 2019). The DRIFTS method has

been widely used in soil quantitative analysis and is especially useful for OM analysis (Du et Zhou, 2011). For each sample, spectra were recorded by collecting 128 scans in the range of 4000 to 400 cm^{-1} at a resolution of 4 cm^{-1} . For accurate analysis, the spectra were baseline-corrected and normalized in absorbance mode (Marouani et al., 2019).

5.4.3 Soil analyses

5.4.3.1 Soil physical and chemical analyses

All chemical and physical analyses were performed according to Pauwels et al., (Pauwels *et al.*, 1992). The soil pH values were measured at 25°C in a sample suspended in distilled water (1:2.5; w: w), using a Consort C860 multi-parameter analyzer (Global Test, Turnhout, Belgium). Total organic C was determined using the Walkley and Black method based on potassium dichromate oxidation. Total N was determined using the Kjeldahl method (Pauwels et al., 1992). Available P was extracted using the Olsen method (Olsen, 1954) and measured with the ascorbic acid–molybdate reaction (Murphy et Riley, 1962b). The determination of the content of exchangeable K, Ca, and Na in soil was based on the principle of extracting the exchangeable bases with a 1 N solution of ammonium acetate ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$). The extract was passed to the flame photometer to measure K, Ca, and Na concentrations (Pauwels et al., 1992). The determination of the percentage of clays and silts was based on the principle of sedimentation. The proportion of sand was determined by dry sifting (Pauwels et al., 1992). Structural stability was assessed according to Hénin (1976). To determine structural stability, Hénin (1976) proposed two complementary tests. The principle adopted consists of subjecting a soil sample to the degrading action of water under specific operating conditions. The first test, known as the aggregate analysis test, provides an index of structural instability "Is" which essentially considers the effects of organic matter. It varies from 0.1 for soils rich in organic matter, which are very stable, to over 100 for very unstable sodium soils. The second test, carried out on another part of the sample, consists of measuring the filtration rate "K". The important

disintegration of the aggregates during the water flow reduces the permeability. This test considers the action of cations, calcium, and sodium. "K" varies from zero for low-filtration soils to 60 for highly permeable soils (Hénin,1976).

Henin and Monnier (1956) estimated that by applying standard "aggregate" analyses in water to samples pretreated with alcohol, either benzene or untreated, the structural stability of several samples can be compared. After agitation in water, the fraction >0.2 mm is collected by sieving, and the fraction < 0.02 mm is determined by sedimentation. The permeability of soil noted K, it expresses the power of soil to allow the flow of any fluid. It depends on the structure and texture of the soil. Soil permeability is measured by Darcy's method.

Darcy's method is used to determine the amount of water that percolates through the soil during a time t. The soil is introduced into a tube of Henin. A constant load of water is applied to the surface of the tube. After one hour, the volume of water percolating through the tube, the height of the soil and the height of the water at the tube is measured. Permeability is determined in cm/hour according to Darcy's law (Henin., 1976).

$$K(\text{cm/h}) = \frac{V \times L}{H \times S} \quad (2)$$

where, V is the volume of water percolated from the tube in cm after one hour; H is: the water load in cm; L is the height of the sample in cm and S is the cross-section of the tube in cm².

5.4.3.2 Soil biological analysis

5.4.3.2.1 Determination of microbial biomass

The soil biological parameters described in this study were determined using fresh soil samples that had been sieved to 5 mm and stored for three days at 4°C; fresh soil

samples were stored at -4°C for three days after sampling. The results are presented on a soil dry-weight basis. The fumigation-extraction method was applied to estimate the microbial biomass C (MBC) and N (MBN) content of the different soil treatments. Microbial biomass determination consisted of cell lysis with chloroform (CHCl_3) and the subsequent release (potassium sulfate (K_2SO_4)–extractable) of C and N from microorganisms without other OM in the soil being solubilized.

Microbial biomass was determined by the difference in values between the fumigated and the non-fumigated soil samples (Vance *et al.*, 1987; Hamdi *et al.*, 2019). The amount of C was determined by the potassium dichromate oxidation method (Jenkinson et Powlson, 1976). The two extractable C (C_{ext}) of microbial origin were calculated on a 10-ml test sample of K_2SO_4 filtrate from fumigated and non-fumigated samples.

The amount of extractable C (C_{ext}) was converted to microbial biomass (expressed in mg C kg^{-1} soil) using a proportionality coefficient ($K_{C_{\text{ext}}}$) of 0.35 (Vance *et al.*, 1987). The MBC was calculated by dividing the C extraction of microbial biomass by $K_{C_{\text{ext}}}$, as follows:

$$\text{MBC} = C_{\text{ext}}/K_{C_{\text{ext}}} \quad (3)$$

Nitrogen in the microbial biomass was determined using a 10-ml test sample of the K_2SO_4 filtrate from fumigated and non-fumigated samples. After that, total N was quantified according to the Kjeldahl digestion method. The calculation of MBN was performed according to Equation (2) (Vance *et al.*, 1987):

$$\text{MBN} = [\text{NF} - \text{NNF}]/k_{\text{EN}} \quad (4)$$

where NF is total N in the K_2SO_4 filtrate from fumigated soil; NNF is total N in the K_2SO_4 filtrate from non-fumigated soil; and k_{EN} is the extraction efficiency coefficient

for microbial organic N and inorganic N from soil. A value of 0.68 was reported for k_{EN} by (Vance *et al.*, 1987).

5.4.3.2.2 Carbon mineralization of DPS-amended soil

At the end of the two agricultural years of wheat amended to DPS, the surface soil (0-20 cm) is taken for mineralization tests in the laboratory. Soil incubations were carried out under controlled conditions at humidity close to field capacity and at a constant temperature (30°C) in the dark for 95 days so that the soil respiration of the DPS-amended soil could be quantified and compared to that of the control. CO₂ emissions during the incubation period were trapped in 1 mol L⁻¹ NaOH and the excess NaOH was titrated with 0.1 mol L⁻¹ H₂SO₄ after addition of 2 ml of BaCl₂ (Shi *et al.*, 2006). The CO₂-C released by mineralization was expressed as mg CO₂ kg soil⁻¹ using equation (3) (Shi *et al.*, 2006):

$$\text{CO}_2\text{-C emission rate} = [(T - V) - (T - B) (NE/W) d] \quad (5)$$

Where T is the total volume (ml) of NaOH at the start of incubation; V is the volume (mL) of H₂SO₄ required to titrate the NaOH in treatments; B = volume of H₂SO₄ used to titrate NaOH in blanks; N is the normality of the H₂SO₄ to titrate NaOH; E (E = 6) is the equivalent weight of carbon; W is the soil weight and d is the days between every two sampling times. To study the kinetics of organic matter mineralization, the exponential model form was used (Shi *et al.*, 2006):

$$C_t = C_0 (1 - e^{-kt}) \quad (6)$$

Where C_t is cumulative carbon mineralized at time t expressed in mg C kg⁻¹; C_0 is mineralizable carbon potential expressed in mg C kg⁻¹; k is the mineralization constant expressed in day⁻¹ and t is incubation time expressed in days. The data was also tested using Curve Expert software and the kinetics parameters were calculated.

5.4.3.2.3 Microbial metabolic quotient

The $q\text{CO}_2$, which is used as an indicator of ecosystem and microbial stresses (Shi *et al.*, 2006), was calculated for each DPS dose according to the equation (Zhou *et al.*, 2017):

$$q\text{CO}_2 = \text{SR}/\text{MBC} \quad (7)$$

where SR is soil respiration in $\text{mg CO}_2\text{-C kg soil}^{-1}$ evolved over the 95 days of incubation; MBC is the microbial biomass C expressed in milligrams of C per kilogram of dry matter.

5.4.4 Statistical analyses

The soil chemical parameters (pH, OM, total N, available P, K, Na, and Ca), trace elements and soil physical parameters (permeability and structural stability) were subjected to variance analysis (ANOVA) using a mixed model approach. A two-way ANOVA was applied to determine the effect of the type of treatment (control, DPS30, DPS60, controlF, DPS30F, and DPS60F) and fertilization (a 150-kg ha^{-1} rate of N fertilizer applied as ammonium nitrate (NH_4NO_3)), and their interactions, on the chemical and physical properties of the soil. Statistical analyses were performed using the SAS statistical package, version 9.4 (SAS, 2008). The statistical significance was determined using F -tests at $p < 0.05$. The mean and the coefficient of variation for each parameter were calculated for each treatment. Least significant differences (LSD) were used to test significant statistical differences in soil chemical variables between the six treatments.

5.5 Results and discussion

5.5.1 Characterization of DPS

The DPS has an alkaline pH and contains large quantities of nutrients, especially C, P, Ca, and Mg which are derived from wood chips (rich in nutrients) and/or products used during the pulping process or pulp bleaching. Whereas the C: N was high, showing the importance of N supply in maintaining soil fertility (Table 5.1). Using FTIR analysis, Marouani et al., (2019) observed peaks at 3350, 2920, 2850, 1740, 1650, 1460, 1158, and 1030 cm^{-1} , indicating that the DPS is rich in aromatic, phenolic, aliphatic, and polysaccharide structures. Inorganic bands such as quartz (800–770 cm^{-1}), kaolinite and smectite (3620, 3650, and 3690 cm^{-1}), and carbonate (875 and 2520 cm^{-1}) are also present in the DPS (Fig. 5.1).

According to Table A1 and the results of Marouani et al., (2019), which compared the trace elements content of the same DPS used in this study with BNQ 0419-090 norms, there is no risk for soil contamination by trace elements, pathogens or organic pollutants and the DPS can be used as RFM (Hébert et al.,2015).

Tableau 5.1 Physical and chemical characteristics of the soil in the plots prior to amendment and the deinking paper sludge (DPS) used for this study.

	DPS	FLc soil
Texture	-	Clayey silt
Sand (%)	-	6.20
Clay (%)	-	51.60
Loam (%)	-	42.20
pH-water	7.92	7.78
EC ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	204.25	175.6
OM (%)	60.00	1.08
TOC (%)	31.50	0.62
Total nitrogen (%)	0.29	0.16
C/N	108.62	3.87
Potassium (mg kg^{-1})	400.91	1.38
Calcium (g kg^{-1})	270.00	5.11
Magnesium (g kg^{-1})	4.49	-
Total phosphorus (mg kg^{-1})	350.20	-
Available phosphorus (mg kg^{-1})	56.83	18.73
C:P	900.00	-
Ca:Mg	60.13	
θ_{cc}	-	26.06
Total CaCO_3	-	25.52

Abbreviations: FLc, Calcaric Fluvisols; EC, electrical conductivity; OM, organic matter; TOC, total organic carbon; "C/N", carbon-to-nitrogen ratio; "C:P", carbon-to-phosphorus ratio; "Ca:Mg", calcium-to-magnesium ratio, θ_{cc} , Moisture content at field capacity; CaCO_3 , calcium carbonate.

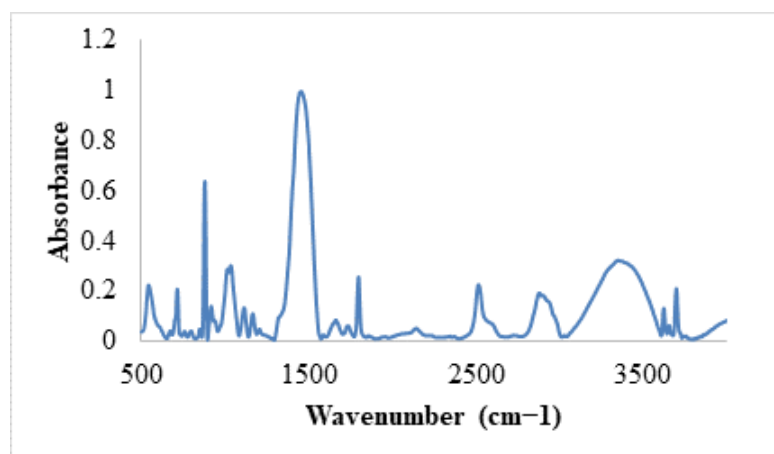


Figure 5.1 Fourier-transform infrared spectra of the deinking paper sludge

5.5.2 Effect of DPS application on soil chemical properties

5.5.2.1 Effect on soil pH

The DPS application rate and the presence of N fertilizer were closely related to the change in soil pH (F -value = 3.58; $p < 0.05$) (Table 5. 2). After two successive annual DPS amendments the pH of the control soil increased from 7.78 to 7.92 and the pH increased with the increase in DPS dosage rate, from 7.78 to 8.01 for unfertilized soil and from 7.70 to 7.90 for fertilized soil (Table 5.2). The addition of different rates (30 and 60 Mg ha⁻¹) of DPS to the FLc soil had a significant effect ($p < 0.05$) on soil pH, regardless of the presence or absence of ammonium nitrate fertilizer.

5.5.2.2 Effect on soil electrical conductivity

No significant effect on soil electrical conductivity (EC) was noted in comparison with the control following two successive annual amendments with different doses of DPS (Table 5. 2). However, when N fertilizer was added, EC increased significantly ($p < 0.001$) in all treatments in comparison with the control.

5.5.2.3 Effect on soil organic matter content

Soil amended with DPS (OM = 60%) had significantly greater ($p < 0.0001$) OM

content in the 0-to-20-cm layer. There was a significant difference between the DPS doses (Table 5.2). The OM content increased (+0.80%) after two years of DPS application from the control to DPS60 and increased (+0.35%) from controlF to DPS60F. The addition of fertilizer (ammonium nitrate at 150 kg ha^{-1}) to the control soil had no significant effect on OM. In contrast, for the soil amended with DPS, there was a decrease in OM in the presence of N fertilizer in comparison with the DPS-amended soil without fertilizer (Table 5.1).

5.5.2.4 Effect on the total soil N content

The DPS had a negative effect on the total N content in the soil owing to the amendment's high C/N ratio (Table 5. 2). Total soil N content decreased significantly ($p < 0.01$) with increasing DPS rate. The addition of fertilizer (ammonium nitrate at 150 kg ha^{-1}) significantly increased total N from 1.41 to 1.51 g kg^{-1} of soil, for 30 Mg ha^{-1} rate; and from 1.18 to 1.47 g kg^{-1} of soil for the 60-Mg ha^{-1} rate. The combination of DPS with ammonium nitrate as a source of mineral nitrogen made it possible to maintain and increase the total nitrogen content of the soil and avoid the deficiency that would occur if DPS were added alone (Table 5.2).

5.5.2.5 Effect on soil available P

Soil available P significantly increased ($p < 0.05$) with the addition of DPS both with N fertilizer ($+14.34 \text{ mg kg}^{-1}$: DPS60F vs. controlF) and without ($+23.14 \text{ mg kg}^{-1}$: control vs. DPS60) (Table 5.2).

5.5.2.6 Effect on soil exchangeable bases (K^+ , Ca^{2+} , and Na^+)

Soil amended with DPS in combination with N fertilizer significantly increased ($p < 0.001$) the exchangeable K content in comparison with the same treatments without N fertilizer ($+0.6 \text{ mg kg}^{-1}$: DPS30 vs. DPS30F) (Table 5.2). The application of different rates of DPS to the soil had a highly significant positive effect ($p < 0.001$) on the Ca^{2+} content in the soil, which was 5.11 g kg^{-1} of soil in the control, but was estimated at 5.30 and 5.40 g kg^{-1} for the DPS30 and DPS60 soils, respectively. The

effect of adding 150 kg ha^{-1} of ammonium nitrate with the DPS treatments was significant ($p < 0.001$) for both DPS rates. After two years of DPS amendment, no significant effect on the Na^+ content was observed in the soil for either dose of DPS (Table 5.2). The application of DPS with N fertilizer significantly ($p < 0.001$) increased Na^+ levels (Table 5.2).

Tableau 5.2 Means and standard deviations (italicized and in parentheses) for the analysis of variance of soil chemical properties as related to treatment with deinking paper sludge (DPS) at 0, 30, and 60 Mg ha⁻¹ after two annual DPS applications (with ammonium nitrate fertilizer F or without). For a single parameter (one column), averages that are not followed by the same letter are significantly different at the 5% risk threshold. EC, electrical conductivity; OM, organic matter; N, nitrogen; P, phosphorus; K⁺, potassium ion; Ca²⁺, calcium ion; Na⁺, sodium ion. Treatments: control, no DPS; DPS30, DPS at 30 Mg ha⁻¹; DPS60, DPS at 60 Mg ha⁻¹; controlF, control with fertilizer; DPS30F, DPS30 with fertilizer; DPS60F, DPS60 with fertilizer.

Treatments	pH	EC ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	OM (%)	Total N (g kg ⁻¹)	Available P (mg kg ⁻¹)	K ⁺ (g kg ⁻¹)	Ca ²⁺ (g kg ⁻¹)	Na ⁺ (mg kg ⁻¹)
Control	7.78 ^{bc} (0.12)	204.25 ^d (7.93)	1.08 ^c (0.2)	1.55 ^{ab} (0.06)	40.00 ^d (2.7)	1.38 ^a (0.01)	5.11 ^d (0.05)	620.00 ^a (20)
DPS30	7.89 ^{ab} (0.07)	209.50 ^d (2.65)	1.50 ^b (0.17)	1.41 ^b (0.11)	51.65 ^{bc} (3.41)	1.38 ^a (0.01)	5.3 ^b (0.02)	633.33 ^a (30.55)
DPS60	8.01 ^a (0.07)	217.25 ^d (3.59)	1.86 ^a (0.21)	1.18 ^c (0.12)	63.14 ^a (10.29)	1.38 ^a (0.01)	5.39 ^a (0.03)	640.00 ^a (34.64)
ControlF	7.70 ^c (0.16)	247.75 ^b (4.27)	1.10 ^c (0.12)	1.65 ^a (0.13)	40.72 ^{cd} (6.46)	1.38 ^a (0.04)	5.13 ^d (0.03)	213.33 ^c (11.55)
DPS30F	7.89 ^{ab} (0.01)	260.25 ^a (29.74)	1.33 ^{bc} (0.04)	1.51 ^{ab} (0.03)	49.88 ^{bc} (3.34)	1.44 ^b (0.01)	5.31 ^b (0.06)	293.33 ^b (3.05)
DPS60F	7.90 ^{ab} (0.03)	231.66 ^c (4.01)	1.45 ^b (0.07)	1.47 ^{ab} (0.04)	55.06 ^{ab} (1.25)	1.42 ^b (0.01)	5.22 ^c (0.02)	320.00 ^b (34.61)

For each sampling date, means (n=4) labeled with different letters are significantly different according to Tukey's test at $p < 0.05$. Bars show standard errors (\pm SE) of means. EC, electrical conductivity; OM, organic matter; N, nitrogen; P, phosphorus; K⁺, potassium ion; Ca²⁺, calcium ion; Na⁺, sodium ion. Treatments: control, no DPS; DPS30, DPS at 30 Mg ha⁻¹; DPS60, DPS at 60 Mg ha⁻¹; controlF, control with fertilizer; DPS30F, DPS30 with fertilizer; DPS60F, DPS60 with fertilizer.

Table 5.3 Analysis of variance (ANOVA) of the effects of the addition of deinking paper sludge on physical and chemical calcareic soil properties after two annual DPS applications Treatments: control, DPS at 30 Mg ha⁻¹ (DPS30), DPS at 60 Mg ha⁻¹ (DPS60), control with fertilizer (controlF), DPS at 30 Mg ha⁻¹ with fertilizer (DPS30F), and DPS at 60 Mg ha⁻¹ with fertilizer (DPS60F). ² Fertilization: a 150-kg ha⁻¹ rate of N fertilizer applied as ammonium nitrate (NH₄NO₃). ³ SS: Soil Stability.

Effect	P-value											
	DF	pH	CE	OM	Total		Na	Ca	K	AvailableP	Permeability	SS ³
					N	C						
Treatments ¹	2	0.09	0.0002	0.007	0.04	0.007	0.039	0.002	0.01	0.009	<.0001	0.001
Fertilization ₂	1	0.03	<.0001	0.029	0.03	0.029	<.0001	0.039	0.32	0.40	0.12	0.87
Treatment* Fertilization	2	0.33	<.0001	0.11	0.21	0.11	0.08	0.009	0.29	0.24	0.04	0.52

5.5.3 Effect of DPS on soil physical properties

5.5.3.1 Effect on soil permeability

Following two successive annual applications of different doses of DPS, a highly significant increase ($p < 0.001$) in permeability was noted, especially for the 60-Mg ha^{-1} rate, where permeability was more than four times higher than it was for the 30-Mg ha^{-1} rate (Fig. 5.2).

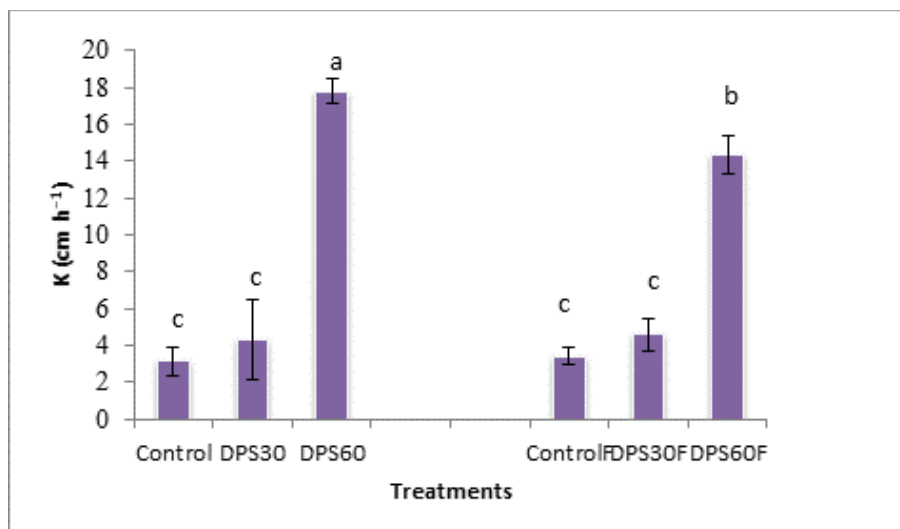


Figure 5.2 Effect of the application at different rates (0, 30, and 60 Mg ha^{-1}) of deinking paper sludge (DPS) on the permeability (K) of the calcareous soil (in the presence or absence of nitrogen fertilizer (ammonium nitrate at 150 kg ha^{-1})). Bars with different letters are statistically different at $p < 0.001$. Treatments: control, no DPS; DPS30, DPS at 30 Mg ha^{-1} ; DPS60, DPS at 60 Mg ha^{-1} ; controlF, control with fertilizer; DPS30F, DPS30 with fertilizer; DPS60F, DPS60 with fertilizer.

5.5.3.2 Effect on structural stability

To make an overall assessment of the effect of the DPS amendment on soil structural stability, we combined two parameters, instability index (Is) and permeability (k), as shown in Fig. 3. For the two soil controls and for the 30-Mg ha^{-1} rate, the structural

stability was satisfactory, since $1 < \log(10 I_s) < 1.3$. Therefore, the enrichment of the soil with the 30-Mg ha⁻¹ rate of DPS slightly increased the soil's structural stability, although stability remained in the satisfactory zone for the 60-Mg ha⁻¹ rate.

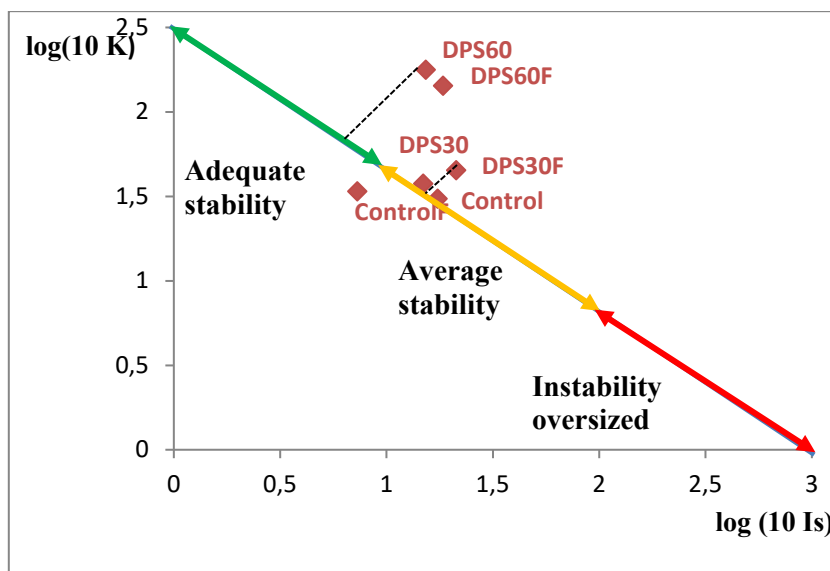


Figure 5.3 Effect of different rates of deinking paper sludge (DPS) on the structural stability of a Calcaric Fluvisol soil in the presence or absence of nitrogen fertilizer (ammonium nitrate at 150 kg ha⁻¹) after two successive annual amendments. Treatments: control, no DPS; DPS30, DPS at 30 Mg ha⁻¹; DPS60, DPS at 60 Mg ha⁻¹; controlF, control with fertilizer; DPS30F, DPS30 with fertilizer; DPS60F, DPS60 with fertilizer.

5.5.4 Effect on soil biological parameters

5.5.4.1 Effect on mineralization parameters

Following the addition of DPS, there was supplemental C mineralization for all the treatments in comparison with the control. For both doses of DPS (30 and 60 Mg ha⁻¹), the mineralization curves were almost the same during the first phase of mineralization, with a slight increase in CO₂ release for the 60 Mg ha⁻¹ dose. The second phase of

humification showed a net increase in CO₂ release for the 30 Mg ha⁻¹ dose in comparison with the 60-Mg ha⁻¹ dose (Fig.5. 4, Table 5.4). The kinetic study indicated that the exponential form used by Jedidi (1998): ($C_t = C_0 (1 - e^{-kt})$) was the suitable model for describing soil cumulative C mineralization after DPS application ($r=0.99$) (Table 5.4). The rate of DPS added affected the resulting parameters (Table 5.4).

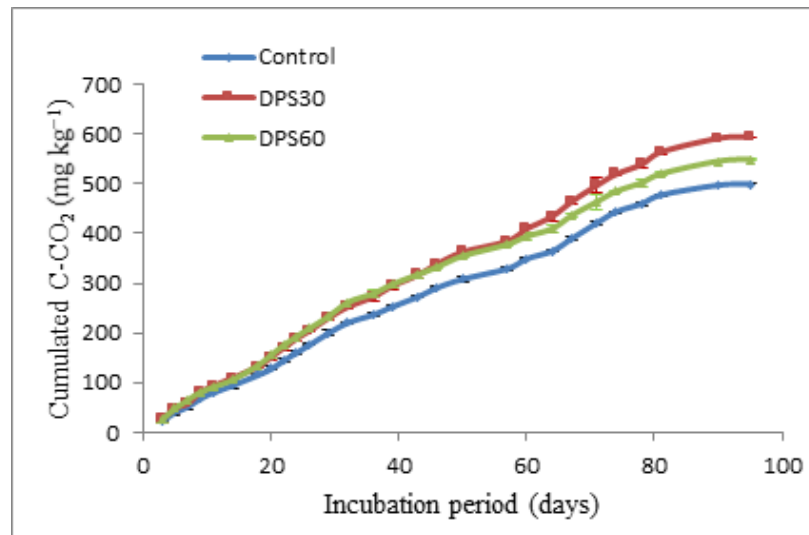


Figure 5.4 Cumulated carbon–carbon dioxide (C-CO₂) following two successive annual deinking paper sludge (DPS) amendments at two rates, 30 and 60 Mg ha⁻¹ (DPS30 and DPS60, respectively).

5.5.4.2 Effect on microbial biomass

The addition of DPS to the soil had a significant positive effect on microbial biomass, with DPS60 increasing MBC and MBN, but no significant difference occurred for DPS30 compared to the control. Furthermore, the addition of DPS decreased the qCO₂ for DPS60, but no significant difference was observed between DPS30 and the control (Table 5.5). The double rate of DPS leads to more microbial biomass production, consuming minerals, and decreasing CO₂ release in the soil. In this study, the responses of qCO₂ seemed to be strongly affected by the rate used.

Tableau 5.4 Kinetic parameters of carbon (C) mineralization according to the exponential model calculated as $C_t = C_0 (1 - e^{-kt})$ by the CurveExpert Professional software program.

Treatment ⁽¹⁾	C_0 ⁽²⁾ (mg C kg ⁻¹)	k ⁽³⁾ (day ⁻¹)	C_0*k	r	TMR ⁽⁴⁾
Control	1234.47	0.00578	7.14	0.998	4.30
DPS30	1774.09	0.00454	8.05	0.998	4.56
DPS60	985.35	0.00890	8.77	0.998	4.06

⁽¹⁾ Treatments: control, no deinking paper sludge (DPS); DPS30, DPS at 30 Mg kg⁻¹; DPS60, DPS at 60 Mg kg⁻¹; ⁽²⁾ Mineralizable C potential; ⁽³⁾ Mineralization coefficient; ⁽⁴⁾ Total mineralization rate.

Tableau 5.5 Effect of different deinking paper sludge (DPS) doses on microbial metabolic quotient (qCO_2), microbial biomass carbon (MBC) and nitrogen (MBN), and the MBC:MBN ratio in a calcareous soil after 95 days of incubation.

Treatment ¹	qCO_2 ²	MBC (mg kg ⁻¹)	MBN (mg kg ⁻¹)	MBC: MBN
Control	3.3 a	152.4 b	16.5 b	10.2 b
DPS30	3.5 a	167.6 b	19.1 b	8.9 b
DPS60	0.6 b	914.3 a	30.2 a	19.4 a

¹Treatments: control, no DPS; DPS30, DPS at 30 Mg ha⁻¹; DPS60, DPS at 60 Mg ha⁻¹.

² qCO_2 = mg CO₂-C/mg microbial biomass C. Averages that are not followed by the same letter are significantly different at the 5% risk threshold.

5.5.5 Soil trace elements content

Despite the relative abundance of trace elements (STE) in the soil (Table 5.6), no significant increases in STE were observed compared to the control, except for Cd at the 60 Mg ha⁻¹ rate, but the amount was still below acceptable standards (Table 5.6). According to Béjaoui et al. (2016), STE are not very available in calcareous soils due to their high pH. According to Béjaoui et al. (2016), STE are not very available in calcareous soils due to their high pH.

Tableau 5.6 Trace elements concentrations (mg/kg) after two annual DPS applications. Treatments: control, no deinking paper sludge (DPS); DPS30, DPS at 30 Mg ha⁻¹; DPS60, DPS at 60 Mg ha⁻¹.

Parameters	Control	DPS30	DPS60	Regulations
				CCME/EN13650*
Cd	2.2 b	2.2b	2.4 a	3
Co	10.2 a	10.1 a	9.9b	40
Cu	51.9 a	49.7 b	49.4b	63
Fe	16646a	16585 a	16317b	
Mn	293.2 a	287.8 a	284.9b	
Mo	85.7 a	85.0a	85.2a	
Pb	27.1a	25.6ab	26.1ab	180

5.6 Discussion

The DPS contained mainly lignocellulosic OM (cellulose, hemicellulose, and lignin) (Fig.5.1) and formed a clay-humic complex after incorporation into the soil. The presence of the typical lignin peaks at 1600 to 1650 cm⁻¹ and at 1460 cm⁻¹ is proof of the presence of lignin-derivative products in DPS (Fig.5.1) (Pandey et Pitman, 2003).

The C/N ratio was very high (Table 5.1), whereas the suitable C/N ratio had previously been established at between 20 and 30, and the C:P ratio had been established at between 40 and 50 (Nunes et al., 2008). The Ca:Mg ratio is another measure of the suitability of organic residues as a nutrient source for plant growth (Simard *et al.*, 1998; Nunes et al., 2008). This ratio was estimated at 60.13. Difficult mobilization of N, P, and Mg may be expected when DPS is added to the soil.

The addition of N fertilizer had a positive and highly significant effect ($p < 0.001$) on EC in comparison to the control. This salt enrichment of the soil would be due to the salts in the fertilizer. Comparing the two fertilized doses with the fertilized control, we noted a decrease in EC for the DPS60F treatment (247.75 to 231.66 $\mu\text{S cm}^{-1}$) and a significant increase in EC for DPS30F (from 247.75 to 260.25 $\mu\text{S cm}^{-1}$) (Table 5.2). It should be noted that the effect of ammonium nitrate on soil EC was greater in DPS30F than in DPS60F. This decrease in EC for the 60-Mg ha^{-1} treatment may be correlated with the effect of this rate on the improvement in soil permeability. In order to avoid an EC increase resulting from the salts in a chemical fertilizer, an organic N source can be recommended.

The DPS amendment significantly ($p < 0.05$) increased soil pH for the 30- and 60-Mg ha^{-1} doses (Table 5.2). But this soil pH change, either with an acidic or a basic amendment, is temporary, and the soil will return to its original pH after a certain period. This principle is very important when calculating the dose needed to be incorporated into acidic soils to correct pH. It can be concluded that the soil returned to its initial pH after a period longer than one year and that the pH remained unchanged until a new amendment was applied. These results are in accordance with other studies reporting a close relationship between paper sludge application rate and pH in Mediterranean soils (Cabral et Vasconcelos, 1993; Nunes *et al.*, 2008). Soils with high initial pHs are expected to be more strongly buffered than soils with low pHs (Tisdale *et al.*, 1985; Nunes *et al.*, 2008).

Indeed, following a limestone amendment, the Ca^{2+} ions replace the H^+ ions on the clay-humic complex and the acidity will thus decrease. After a period of time however, the soil buffering capacity plays a role in regulating the pH to reach values close to those before amendment (Xu *et al.*, 2006). A slight decrease in pH (-0.11 units) was observed in the 60-Mg ha^{-1} treatment without added ammonium nitrate in comparison with the same rate with fertilizer. This decrease highlights the acidifying effect of this fertilizer since it was characterized by an acidic pH. However, few studies have reported the effect of ammonium nitrate in combination with DPS on soil properties (Ziadi *et al.*, 2013). Buffer capacity of calcareous soil is mainly attributed to calcium carbonate. Then the buffering capacity potential of DPS is not expected to be effective in such soils.

The decrease in OM content for the soil amended with ammonium nitrate in combination with DPS (Table 5.2). is due to the acceleration of the mineralization process, which increased the availability of N to the plant; a positive effect on crop yield is expected (Camberato *et al.*, 2006; Ziadi *et al.*, 2013). Based on the results below, if the objective of adding DPS to the soil is to increase the soil organic C, the 60-Mg ha^{-1} rate is recommended for a calcareous soil.

Studies have reported that amending soils with high C/N paper sludge caused a net immobilization of soil N (Chantigny *et al.*, 2013) and reduced plant growth (Nunes *et al.*, 2008), whereas low C/N sludge increased plant available N and biomass production in N-limited ecosystems (Cabral et Vasconcelos, 1993). This effect can be explained by the rapid mineralization of organic N following the addition of mineral N in the form of chemical fertilizer (Chantigny *et al.*, 2013). This suggests that the mineral N could have been immobilized during the degradation of labile C constituents in the DPS and that the organic N mineralized very slowly when high levels of sludge were applied to the FLc soil. The DPS amendment improved acidic soil properties, but at the same time induced N immobilization, which was the major cause of yield loss in a barley

crop seeded shortly after DPS application (Simard *et al.*, 1998). This result highlights the importance of integrating organic N with DPS (i.e. sewage sludge, poultry manure or secondary sludge) in the future (Marouani *et al.*, 2019). Thus, the choice of N supplement is important; one could believe that an organic form of an N supplement would lead to slower OM mineralization compared to a mineral form because the OM creates humic complexes with soil clay (Masunga *et al.*, 2016).

The results for available P (Table 5.2) suggest that DPS with or without N fertilizer led to a better mobilization of available P. The use of DPS can constitute a valuable source for enhancing soil available P for crops (Camberato *et al.*, 2006).

As for the effect of ammonium nitrate, the dose effect persists in both cases, but P levels were lower in the soil amended with a combination of DPS and ammonium nitrate than in the soil without N supplementation, owing to OM mineralization. This result can be explained by the fixation of P on soil complexes via Ca^{2+} cations or by the few positive charges on the edges of the clay particles.

The DPS combined with N fertilizer increased K^+ and Ca^{2+} following two successive annual applications of DPS (Table 5.2).

In calcareous soils, Ca^{2+} cations are found in large quantities and there is thus the possibility of an antagonistic effect between P and Ca through the formation of insoluble compounds (Diehl et Carpentier, 1978). This effect could explain the slight decrease in Ca^{2+} content in the DPS60F treatment. According to our previous study Marouani *et al.*, (2019), the composted DPS does not contain high concentrations of Na^+ . No significant effect on soil Na^+ content was observed when the DPS dose increased ($p < 0.0001$), whereas the study of Sumner (1993) noted that the addition of ammonium nitrate at a rate of 150 kg ha^{-1} to the control or DPS-amended soil led to a significant decrease in Na^+ . However, few studies have considered the effect of ammonium nitrate in combination with DPS and more research is therefore needed to

confirm whether the Na^+ migrates to the plants and/or whether DPS can be used as an effective amendment to help desalinate soil.

As lignocellulosic matter, DPS incorporated into the soil is expected to form a clay-humic complex, which could explain the positive dose effect on soil permeability as well as the better soil structure, confirming the results of (Camberato *et al.*, 2006). The addition of ammonium nitrate at 150 kg ha^{-1} did not affect permeability in the control soil or the amended soil. However, there was a slight decrease in permeability, from 17.79 to 14.33 cm h^{-1} , for the DPS60F treatment in comparison with DPS60, but permeability was still very high. The 60-Mg ha^{-1} dose seems to be the recommended dose for ensuring better soil permeability. The presence of clay in the amendment could play a role in modifying the permeability and structural stability of soil by enhancing particle adhesion. Physical soil tests may invalidate or confirm the hypothesis that the clay in the DPS modifies soil physical properties.

Cations near the negatively charged clay surfaces are subject to electrostatic attraction towards the surface as well as a tendency to diffuse into bulk solution. As a result, the concentration of cations diminishes exponentially as the distance from the clay surfaces increases (Haynes et Naidu, 1998). Dispersion and flocculation phenomena are important factors determining the effects of liming on soil physical properties (Sumner, 1993).

The positive effects of direct liming on soil structure can be ascribed to the flocculating and cementing actions of calcium carbonate (CaCO_3) itself and of newly precipitated iron and aluminum oxides and hydroxides (Haynes et Naidu, 1998). However, for the 60-Mg ha^{-1} rate, structural stability was close to the adequate stability zone. Therefore, after two successive annual DPS applications, there was no significant effect in terms of improving soil stability. Applying a high dose of DPS ($>60 \text{ Mg ha}^{-1}$) may not improve soil stability. The studies of Trépanier et al. and Nemati et al. (Trepanier *et al.*, 1998; Nemati *et al.*, 2000) established that the addition of DPS did not significantly increase structural stability until two years later. Based on the results of the FTIR

spectra (Fig.5.1), which showed the richness in clay of the DPS, there may be settling and compaction problems in the soil, as well as a decrease in soil stability. In this case, 60 Mg ha^{-1} would be the recommended dose for ensuring better soil stability (Fig. 5.3).

A previous study also concluded that the application of high rates of DPS ($\geq 45 \text{ Mg ha}^{-1}$) should be avoided if the land is to be used for grain or cereal crops immediately afterwards because of the yield loss that will occur with such rates (Simard et al., 1998).

The short-term effects of DPS on soil biological properties following two successive annual DPS amendments were a decrease in the soil respiration rate (CO_2 evolution) and significant increases in MBN and in the MBC:MBN ratio for the DPS60 treatment in comparison with the control and DPS30. A significant effect on MBC was observed. A previous study of Chan and Heenan (1996) found that the beneficial effect of liming on aggregate stability was evident only after two successive annual DPS amendments. Whereas other authors reported that an increase in MBC content was observed in the first year after application (Haynes et Naidu, 1998). Soil treatment with de-inking sludge for durum wheat cultivation showed that the higher the rate is (data not shown, work in progress), the lower the yield in the absence of nitrogen fertilizer. The added DPS, due to its high carbon content, would not be sufficiently mineralized to be available and assimilated by the plant. Soil nitrogen would be consumed by the plant in the control treatment, whereas it would be used by soil microorganisms for DPS mineralization in the other treatments. Moreover, the addition of organic fertilizer (pig slurry) to the soil amended with paper sludge increased straw and ear yields (Chantigny et al., 2013; Gagnon & Ziadi, 2012; Ziadi et al., 2013). These results show that DPS amendment increases or decreases soil biological activity depending on the N content and form of the raw amendment and on the N soil content, which is a good index to mineralization process. It depends if the objective is soil sequestration or plant growth. The increase of soil respiration expresses less C sequestration but can traduce mineralization that leads to more nutrients for crops.

According to the literature, the short-term effects of liming, in terms of causing a flush of microbial activity, will affect soil aggregation by increasing aggregate stability. In fact, the microbial biomass produces gelatinous extracellular polysaccharides that act as binding agents in soils and fungal hyphae by forming a network that also promotes aggregation (Haynes et Naidu, 1998).

Soil fumigation by chloroform vapors denatures the cell membranes of microorganisms and releases MBN and organic C. Thanks to its high cellulose content, DPS is an important energy source for microorganisms (Chantigny et Angers, 2005). The $q\text{CO}_2$ was used as an indicator of ecosystem and microbial stresses (Lévesque et al., 2018). Therefore, for the 30 Mg ha^{-1} rate, there was no microbial stress in comparison with the control, whereas for 60 Mg ha^{-1} , there was a significant difference. The kinetics C_o parameter values in the model used were much higher in the DPS30 than in DPS60 or in the control. This could be explained by higher cumulative $\text{CO}_2\text{-C}$ emissions and thus higher microbial activity after mineralization of the fresh OM. Generally, increasing the application rate led to increases in the C_o values (Chantigny et Angers, 2005), whereas for DPS, there is a decrease (Table 5.4). The values of total mineralization rate and $q\text{CO}_2$ (Table 5.4 and Table 5.5) showed a reduction in CO_2 emissions when the 60 Mg ha^{-1} rate was used. In fact, the soil microbial community represents a sensitive indicator of the effect and changes produced by agricultural management practices on soil quality (Verdi et al., 2019).

Soils can act as a source of C during organic matter decomposition after organic matter amendment or as a sink of C by enhancing carbon sequestration into the soil (Verdi et al., 2019). Results showed that the application of 60 Mg ha^{-1} of DPS to calcareous soil is an effective strategy to reduce atmospheric C losses. According to Verdi et al. (2019), soil CO_2 emissions represent the main cause of soil C losses and may be used as an early indicator for the estimation of soil organic C level in a short-term.

Further research is needed to establish the exact relationship between the short-and long-term effects of DPS amendment on microbial activity and soil stability. Moreover,

studying the effects of repeated DPS amendments on the bioavailability of metallic trace elements would make it possible to assess one of the essential environmental impacts of such amendments in calcareous soils.

5.7 Conclusion

Significant improvements in soil permeability and structural stability were obtained when DPS was applied at a rate of 60 Mg ha^{-1} for two successive years. The application of DPS can play a role in soil restoration (i.e. mine or degraded soils).

Improvements in the contents of OM, nutrients, available P, K, and Ca and a decrease in total N in the soil were observed. There was also an increase in soil pH for both DPS doses. In terms of salinity, there was no significant effect on the EC of the soil following the application of the highest dose of DPS (60 Mg ha^{-1}), but an increase in salinity was observed after N fertilizer was applied. Short-term effects of DPS on soil biological properties were reported. A decrease in soil respiration (CO_2 evolution) and significant increases in MBN content and in the MBC:MBN ratio for the DPS60 treatment in comparison with DPS30 were shown.

Although DPS improves some physical, biological, and chemical properties of the soil, leading to better conservation of the soil and the environment, it is still necessary to assess the risk of plant contamination by various contaminants such as heavy metals or organic pollutants. It is important to evaluate the rate of sludge to be applied depending on soil texture and the application period to improve the physical and chemical properties of the soil. The 60 Mg ha^{-1} DPS rate could be used to enhance the permeability and stability of the soil and as a fertilizer for calcareous soil with a CO_2 mitigation potential. However, long-term studies must be carried out to assess the soil properties effect of different soil textures. The co-application of the DPS with N fertilizer increase the mobilization of the nutrients therefore we recommended compost or to mix DPS with N organic sources such as poultry manure or sewage sludge.

CHAPITRE VI

MITIGATION OF CO₂, CH₄ AND N₂O EMISSIONS FROM AGRICULTURAL
SOIL AMENDED WITH FERTILIZER PELLETS BASED ON PAPER MILL
SLUDGE AND DE-INKING, COMPOST AND WOOD ASH

*ATTÉNUATION DU POTENTIEL D'ÉMISSION DU CO₂, DU CH₄ ET DU N₂O
PROVENANT D'UN SOL AGRICOLE AMENDÉ AVEC DES GRANULES À BASE
DE BOUES DE DÉSENCRAGE, DE COMPOST ET DE CENDRES DE BOIS*

Emna Marouani, Noura Ziadi, Vicky Lévesque, Naima Ben Zina, Besma Bouslimi,
Ahmed Koubaa

Article publié le 4 octobre 2020 dans la revue Waste Biomass Valorization (2020).

6.1 Résumé

Les résidus organiques alcalins, tels que les cendres de bois (WA), les boues de désencrage (DPS) et les boues mixtes (MPS) pourraient avoir un potentiel important d'atténuation des gaz à effet de serre (GES) lorsqu'ils sont épandus directement au sol. Les boues de désencrage et leur compost ont été mélangées avec des boues mixtes, des cendres de bois pour former des granules. Une étude d'incubation de 56 jours a été réalisée pour étudier l'effet des granules de résidus organiques alcalins sur : (1) les propriétés biologiques et chimiques des sols argileux acides ; (2) le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4) et les émissions d'oxyde nitreux (N_2O) des sols. Le plan d'expérience comprenait huit traitements différents : contrôle non fertilisé (Control), contrôle fertilisé avec de l'azote minéral (controlF) et six amendements de résidus organiques alcalins en granulés (T1-T6) combinés avec un engrais à base d'azote minéral. Les six amendements étaient : (T1) 100 % DPS ; (T2) 100 % composté [50 % fumier de volaille et 50 % T1] ; (T3) 50 %WA+50 % T1 ; (T4) 50 % WA+50 % T2 ; (T5) 50 %T2 + 30 %WA+20 % MPS ; (T6) 50 % T1+ 30 %WA+ 20 % MPS. Les résultats ont montré que les résidus alcalins augmentaient sensiblement le pH du sol, la concentration de carbone organique extractible par l'eau et l'azote extractible par l'eau. Les traitements alcalins ont eu un effet positif sur l'activité microbienne du sol. L'efficacité d'atténuation la plus élevée du CO_2 cumulé a été obtenue avec le T4, qui a libéré 10 % de CO_2 en moins que les autres traitements. Aucun effet significatif sur les émissions cumulées de CH_4 n'a été observé. Les émissions cumulées totales de N_2O ont été réduites de 37 % avec le T5. Notre étude a également montré que les granules organiques à base de résidus alcalins améliorent les propriétés des sols et peuvent jouer un rôle dans l'atténuation des GES dans les sols argileux acides. Par conséquent, l'application conjointe de granules de résidus organiques alcalins avec des engrais minéraux pourrait être considérée comme une approche d'agriculture durable.

Mots clés : Amendement organique ; Boue papetière ; Cendre de bois; Effet priming ; Hydrolyse du diacétate de fluorescéine ; Émissions de gaz à effet de serre.

6.2 Abstract

Alkaline organic residues, such as wood ash (WA), deinking paper sludge (DPS), and mixed paper sludge (MPS) could have a significant potential for mitigating greenhouse gases (GHG) when they are used for land application. The DPS was mixed and then granulated with MPS, WA and/or composted DPS to form pellets. A 56-d incubation study was carried out to investigate the effect of alkaline organic residue pellets on: (1) the biological and chemical properties of acidic clayey soil; (2) on carbon dioxide (CO₂), on methane (CH₄) and on nitrous oxide (N₂O) soil emissions. The experimental design included eight different treatments: unfertilized control (Control), fertilized control with mineral nitrogen (controlF) and six pelleted alkaline organic residue amendments (T1 – T6) combined with mineral nitrogen fertilizer. The six amendments were: (T1) 100% DPS; (T2) 100 % composted [50% poultry manure and 50% T1]; (T3) 50%WA+50% T1; (T4) 50% WA+50% T2; (T5) 50%T2 + 30%WA+20% MPS; (T6) 50% T1+ 30%WA+ 20% MPS. The results showed that alkaline residues significantly increased soil pH, the concentration of water-extractable organic carbon and water-extractable nitrogen. Alkaline treatments had a positive effect on soil microbial activity. The highest mitigation efficiency of cumulative CO₂ was obtained with T4, which released 10% less CO₂ than other treatments. No significant effect on cumulative CH₄ emissions was observed. Total cumulative N₂O emissions were reduced by 37% with T5. Our study also showed that organic pellets based on alkaline residues improve soil properties and can play a role in mitigation of GHG in acidic clayey soil. Therefore, the co-application of alkaline organic residue pellets with chemical fertilizer might be considered as a sustainable approach in agriculture.

Keywords: Organic amendment; Paper sludge; Wood ash; Priming effect; Fluorescein diacetate hydrolysis; Greenhouse gas emissions.

6.3 Introduction

The forestry and pulp and paper industries produce large quantities of waste like mixed paper sludge (MPS) and deinking paper sludge (DPS), as well as wood ash (WA) from combustion, that can be used as fertilizing organic matter in agricultural soils or for liming applications in acid forest soils (Recyc-Québec, 2015). Most paper sludges are disposed landfilling or combustion for energy recovery, generating very high costs for industries and government, along with major environmental impacts such as the significant releases of toxic gases that contributes to the global warming (Amberg, 1984; Recyc-Québec, 2015). Indeed, landfilled sludge emits greenhouse gases (GHGs), particularly nitrous oxide (N_2O) while incineration can generate atmospheric pollution due to the combustion of halogenated products (Belkheir, 1996; Janzen et al., 1998; Sylvis., 2009; Faubert et al., 2016; Faubert et al., 2019). Canadian and provincial regulations promote the recovery of bio-based materials and prohibit their disposal with the goal of meeting provincial GHG emissions reduction targets. GHG emissions from paper sludge landfilling have been theoretically estimated (1 ton of landfilled paper sludge could release 2.69 tons of CO_2 and 0.24 tons of CH_4) (Faubert et al., 2016; Likon & Polonca, 2012). For example, Quebec has committed to reducing its GHG emissions by 37.5% by 2030 (NCASI, 2005; Faubert *et al.*, 2016). In Canada, about 10% of atmospheric GHG emissions (73 Mt CO_2 equivalent) are from agricultural soils, which are considered the largest source of global anthropogenic emissions (Chantigny et al., 2013; Smith et al., 2014; Environnement et Changement climatique Canada, 2020).

Several studies have shown that using biosolides as soil amendments can improve certain physicochemical properties of soil (pH, porosity and water retention) and increase microbial activity and nutrient availability (Tian et al., 2015; Abdi et al., 2016; Royer Tardif et al., 2019; Marouani et al., 2020; which promotes plant growth and development (Camberato et al., 2006; Rashid et al., 2006). The improvement of soil properties by these amendments can also help to mitigate CH_4 , CO_2 and N_2O emissions (Smith et al., 2014; Tian et al., 2015). A recent studies comparing different paper sludge recoveries found that using paper sludge for land application reduced by up to

three times GHG emissions compared to landfilling in a clay loamy soil (Faubert et al., 2017; Faubert et al., 2019).

In addition, Royer-Tardif et al., (2019) showed that the CO₂ and N₂O fluxes were lower after alkaline residue amendments (wood ash and lime mud) were used as liming agents in acidic soil from sugar maple forests. Previous study demonstrated that the use of encapsulated fertilizers (i.e., pellets) is more effective to release slowly nitrogen (N) into the soil compared to conventional fertilizers (Mozaffari and Hays, 2019).

Pelleted organic matter (OM) can limit the oxygen diffusion into the pellet and ensure a balanced supply of N in soil, and thus contributes to the mitigation of soil N₂O emissions because the nitrification process is inhibited (Mozaffari and Hays, 2019). The use of deinking paper sludge (DPS) as residual fertilizer materials (RFM) can also have other beneficial utilizations, such as for the restoration of degraded or mined sites by increasing crop growth and yield of certain tree species in the northern hemisphere due to the improvement of physicochemical soil properties (Camberato et al., 2006; Rashid et al., 2006; Larney et Angers, 2012). In Quebec, 96% of DPS are used for agricultural land applications and 4% for the restoration of degraded and mine sites (Recyc-Québec, 2015). However, DPSs are still not used in forestry owing to issues related to site accessibility, storage, transportation and handling (essentially during forest spreading). The use of pelleted DPS is to avoid rapid decomposition, to ensure slow nutrient release and to facilitate transport and handling (Hébert et al., 2015).

Although DPS is a promising source of OM that can be used as a liming agent to remedy soil acidity problems, this type of sludge has a high C/N ratio (C/N = 73-150) and C/P ratio (C/P = 900-1765) which can affect soil mineralization (Camberato et al., 2006; Marouani et al., 2019). Hence, the addition of others organic sources of N, P and K in the formulation were necessary to meet nutritional requirements of crops (Saarsalmi and Mälkönen, 2001; Hébert et al., 2015). For example, the amendment of wood ash, rich in nutrients (C, P, K, Ca and Mg) and having an alkaline pH (~ 12 of pH), showed a positive effect on the improvement of soil fertility allowing acidity adjustment (Royer-Tardif et al., 2019). Secondary and mixed paper sludge have also been used as a source of soil organic N (Nunes et al., 2008) and nutrients by

exploiting of its good adhesion properties during the granulation process (Koubaa and Migneault, 2013).

According to the literature, the effects of fertilizer pellet amendments derived from alkaline organic residues [DPS, mixed sludge (MPS) and wood ash (WA)] on soil properties and GHG emissions from agricultural soil are not well known. For a better understanding of these influence of those amendments, an incubation study was conducted to determine the potential of alkaline organic residue pellets on soil properties and GHG mitigation.

The CH₄, CO₂ and N₂O emissions from an acidic clay soil amended with different formulations of pelleted organic residues were measured and compared to mineral fertilizer.

We hypothesized that the form of N application (organic vs mineral) affects soil C and N mineralization in the base of a same added N rate. We also hypothesized that alkaline organic residue pellets influence differently soil CH₄, CO₂ and N₂O emissions according to their properties and the evolution of GHG emissions with time of incubation depend on the pelleted formulation.

6.4 Materials and methods

6.4.1 Soil sampling

Soil samples were collected from the upper layers (0–15 cm) in the spring of 2011 at a farm in St-Nicolas (46° 41'N, 71°28'W), near Quebec City, Canada (Luce et al., 2016). After air-drying and sieving to 2 mm, the soil was stored at room temperature (25 °C) until the start of the experiments. The soil is classified as a Gleyed Humo-Ferric Podzol (fr PZ) and the textural class is Silty-clay-loam with 0.385 and 0.187 g g⁻¹, respectively for clay and sand (Legrain et al., 2018). Table 1 presents the physicochemical properties of the amended soil.

6.4.2 Formulation and production of fertilizer pellets

The organic residue used in this study were obtained from pulp and paper and wood industries: Tunisie Ouate paper company (Enfidha, Sousse, Tunisia) for DPS; Eacom Timber Corporation (Val d'Or, QC, Canada) for WA; and Resolute Forest Products (Amos, QC, Canada) for MPS. The granulation process developed in a previous study of Belhadef (2016) was optimized in this study. The parameters used to obtain pellets with a diameter of 4 mm are as follows: the granulation temperature is between 90-100 °C, a humidity of 30% and a compression ratio of 8². The fertilizer pellet formulation was based mainly on composted DPS and DPS, which was developed in our previous study (Marouani et al., 2019). The WA was used for their neutralizing power (NP) and MPS as a binding agent. Compaction was the selected process to perform granulation (Nielsen et al., 2009; Belhadef, 2016).

Biosolids pellet characterization was carried out according to the RFM sampling protocol accredited by the *Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec* (CEAEQ), which is in accordance with a standard of the Bureau de normalisation du Québec (BNQ). The fertilizer pellets were ground before characterization. They were characterized and compared to the limits established in BNQ 0419-090 and BNQ 0419-200, which cover liming residues and composts (Hébert et al., 2015) (Tables 5.1). The six pelleted alkaline organic residue amendments (T1-T6) were: (T1) 100 % DPS; (T2) 100 % composted [50% poultry manure and 50% T1]; (T3) 50% T1 +50% WA; (T4) 50% T2 +50 %WA; (T5) 50% T2 + 30% WA+20% MPS; (T6) 50% T1+ 30%WA+ 20% MPS.

6.4.2 Fertilizer pellet characterization

A 10 g of pellets of each amendment was shaken with 20 mL of deionized water for 1 hour followed by a 30 min rest period to determine pH. Mineral concentration of N-NO₃ and exchangeable N-NH₄ were determined according to Maynard et al. (1993).

² Les détails du procédé de granulation sont présentés dans le Tableau 3.2 du chapitre 3.

Briefly, in a 50 mL centrifuge tube 20 mL of a 2.0 M KCl solution were added to 2.5 g of pellets. The tubes were shaken (Innova™ 4900, Multi-Tier Environmental Shaker, New Brunswick Scientific, New Jersey, USA) for 30 min at 160 strokes per minute at 30°C, centrifuged at $10,000 \times g$ for 10 min, and the supernatant was filtered through a filter paper (Whatman #42). The amendment extracts were stored at -20°C , and then NO_3^- and exchangeable NH_4^+ contents were quantified with a continuous-flow injection auto-analyzer (QuickChem 8000 FIA + analyzer, Lachat Instruments, Loveland, CO, USA) with the Cd-Cu reduction procedure (method 12-107-04-1-B) and the salicylate-nitroprusside method (method 12-107-06-2-A), respectively. Concentration of water-extractable organic C (WEOC) and water-extractable N (WEN) were determined, using the method described by (Chantigny et al., 2013). Briefly, in 50 mL centrifuge tube 20 mL of 0.005 M CaCl_2 solution were added to 6.5 g of pellets.

The tubes were shaken (Innova™ 4900, Multi-Tier Environmental Shaker, New Brunswick Scientific, New Jersey, USA) for 60 min at 160 strokes per minute at 30°C, centrifuged at $10,000 \times g$ for 10 min, and the supernatant was filtered through a Nynaflo™ disk filter (0.45 μm pore opening) using a suction funnel at -60 kPa. The pellets extracts were stored at -20°C , and then WEOC and WEN content were quantified by using a TOC analyzer (TOC-VCPH + TNM-1, Shimadzu Total Organic Carbon-Visionary Series; Columbia, MD, USA). To determine the concentration of total carbon (C_{tot}) and total nitrogen (N_{tot}), 0.2 g of previously air-dried and crushed amendment ($< 150 \mu\text{m}$) was encapsulated in a tin capsule (company Sercon, Cheshire, UK) and then quantified by dry combustion analysis (vario MACRO CNS, Elementar Analysensysteme GmbH, Hanau, DE).

The pellets density (PD) (5 g) was determined according to the ASTM B923-10 method (ASTM, 2010) with a helium pycnometer (AccuPyc™ 1330 Micromeritics, Georgia, USA).

6.4.3 Incubation study

The experimental units were established by placing 100 g of air-dried soil mixture in polyvinyl chloride (PVC) cylinders with a volume of 104.1 cm³ (Ø 4.7 cm, height 6.0 cm) (Lévesque et al., 2020). The dimensions used for the PVC tubes were those proposed by Guo et al. (2012) to ensure that gas emissions would reflect field-measured emissions as closely as possible (Lévesque et al., 2020). The soil treatments were prepared in a covered tube with a Nitex placed in a 500 mL mason glass jar (Lévesque et al., 2020). The water-filled pore space (WFPS) was calculated according to the following equation (Linn et Doran, 1984).

$$\text{WFPS (\%)} = \frac{\Theta v}{1 - \frac{BD}{SPD}} * 100 \quad (8)$$

where Θv (%) is the percent of volumetric water content; SPD is soil particle density—assumed to be 2.65 g.cm⁻³ and BD is soil bulk density (g cm⁻³), assumed to be 1 g cm⁻³ (Lévesque et al., 2020). The jars were covered with an aluminum lid holed in the middle (Ø 0.5 cm) to allow gas exchange (Lévesque et al., 2020). They were then placed in the dark and incubated at 50% relative humidity and at 30°C. This temperature was used to simulate the effect of increasing temperatures which may play a role in regulating or increasing the concentration of atmospheric greenhouse gases (CO₂, CH₄, and N₂O) concentrations (Chevallier et al., 2015). For all treatments, except controls, 1.5 g of alkaline organic residue pellets which is equivalent to 30 Mg ha⁻¹, the recommended dose in Quebec (Hébert et al., 2015) were mixed uniformly into PVC cylinder with the soil. Due to the different composition of the pellets (Table 6.1), additional fertilizers solutions (NH₄NO₃ and KH₂PO₄) were prepared and added to obtain the same amount of total nitrogen (120 kg N ha⁻¹) and to meet the needs of a maize crop (CRAAQ, 2010). Moisture content was adjusted weekly to 70 % WFPS

(to stimulate denitrification) with deionized water on the soil surface as needed by weighing each experimental unit (Lévesque et al., 2020).

The experimental design included eight different treatments: unfertilized control (Control), fertilized control with mineral nitrogen (controlF) and six pelleted alkaline organic residue amendments (T1–T6) combined with mineral nitrogen fertilizer. The experiment was laid out as a randomized complete block design with four replicates prepared for each sampling date (days 28 and 56) allowing for destructive sampling. A total of 64 experimental units (32 pots x 2 sampling dates) were used.

6.4.4 Chemical analysis of pellet amended soil

At each sampling date, a set of pots was removed from the experiment, and the soil in each pot was thoroughly mixed. Soil pH was measured using a ratio of 1:2 soil: deionized water (Hendershot et al., 1993). Soil NO_3 and exchangeable NH_4 contents were determined according to Maynard et al. (1993), as it was previously described earlier. The concentration of N- NO_3 and exchangeable N- NH_4 were quantified with continuous-flow injection auto analyzer (QuickChem® FIA+ 8000 Series, Lachat Instrument, Colorado, USA). Soil WEOC and WEN were also analyzed as previously described earlier. A 10-g sample of fresh soil was taken to determine gravimetric water content by oven drying at 105°C for 24h. A 2.5-g dry soil was taken to determine P, K, Ca, Mg, and S contents using Mehlich-3 solution (Mehlich, 1984).

6.4.5 Microbiological analysis

The fluorescein diacetate hydrolysis rate (FDA) was determined in order to estimate microbial activity in fresh soil according to Adam et Duncan (2001). In all treatments, sampling was carried out on two dates (days 28 and 56) during the incubation period.

6.4.6 Gas sampling

Gas measurements were performed weekly on the same set of experimental units (8 treatments x 4 repetitions), which were kept intact until the last soil sampling date (day 56). For each measurement, the lids were sealed 30 min before the first sampling, and the jars were kept closed 24 h. According to the preliminary testing of Lévesque et al.

[33], the gases were accumulating linearly well beyond 24 h. Air samples (20 mL) were taken through a rubber septum using a syringe at 0.5 and 24 h and transferred into pre-evacuated vials (12-mL Exetainer vials; Labco, High Wycombe, UK). After each gas sampling, the jars were aerated and covered with the holed silver lid. Gas samples were analyzed within 7 days of collection using a gas chromatograph (Model 450 GC; Bruker Ltd., Ontario, CA) with Ar/CH₄ (95/5) carrier gas through a 1.75-m-long Porapak Q 80/100 column (60 °C) equipped with an electron capture detector for N₂O, and He carrier gas through a 3.6-m-long Hayesep A 80/100 column equipped with a flame ionization detector for CH₄, and for CO₂ after passing through a methanizer (catalyst column, Ni Nitrate 10%, 400 °C) (Faubert et al., 2019). A headspace auto-injector (Combi Pal; CTC Analytics, Zurich, Switzerland) was also used. Gas emissions were determined assuming a linear increase in gas concentrations in the headspace (Rochette et al., 2008; Lévesque et al., 2020) and cumulative gas emissions were calculated by linear interpolations between two sampling dates. The gas chromatograph was equipped with an electron capture detector (ECD) for N₂O determination and a flame ionization detector (FID) for CH₄ and CO₂ determination. The transporter gas was helium for the FID and argon for the ECD. Raw gas fluxes were adjusted for air temperature and pressure as described by Rochette et al. (2008).

6.4.7 Statistical analyses

Statistical analyses were performed using the SAS statistical package, version 9.4 (SAS, 2008). All dependent variables were subjected to a variance analysis (ANOVA) using a mixed-model approach (Littell et al., 2006). A two-way ANOVA was applied to determine the effect of the alkaline organic residue pellet formulation, incubation time, and their interactions on pH, exchangeable NH₄⁺, NO₃⁻, WEOC, WEN and FDA hydrolysis. A repeated measure univariate ANOVA was also used to test the effect of the pellet formulations on the fluxes of CO₂, CH₄ and N₂O emissions. The fixed factors were formulation, incubation time, and their interaction and the random factor was block (incubation). One-way ANOVA was then performed to determine the effect of alkaline organic residue pellet formulation on total cumulative CO₂, CH₄, and N₂O emissions. The SAS mixed-model procedure (PROC MIXED) was used to fit the

models using restricted maximum likelihood (REML). Tukey's multiple range method was used to test significant statistical differences between means ($p < 0.05$). Homogeneity of variance was verified by graphical analysis of the residuals and no transformation was used. Pearson's product-moment correlation was performed to assess the linear relationship between two normally distributed interval variables. Pearson correlation coefficient ranged from 0.5 to 0.65.

6.5 Results and discussion

6.5.1 Soil and pellets properties

Data in Table 6.1 shows that the soil amended with alkaline residues was acidic with a low nutrients content. The pH of pellets ranged from 8.3 (T1) to 11.7 (T4). Concentrations of total C and N in pelleted alkaline organic residues ranged respectively from 11.8% (T4) and 22.7% (T1) for C and between 0.1% (T3) and 1.1% (T2) for N and the C/N ratio ranged from 17 (T2) and 115 (T3) (Table 5.1). In fact, the concentration of total N was higher in treatments containing compost and mixed sludges (T2, T5 and T4). The concentration of $\text{NO}_3\text{-N}$ was low in alkaline organic residue pellets ($<0.2 \text{ mg kg}^{-1}$) and exchangeable $\text{NH}_4\text{-N}$ was the main source of N. These results (Table 6.1) are in concordance with those of Camberato et al., (2006) which noted that DPS and MPS had good fertilizing potential (OM, C, exchangeable NH_4 and Ca) with low NO_3 content. The WA was used in the formulation because of its high P, K, Mg and Ca contents which are essential for plant growth, and its high pH which increase the soil pH, correct acidity and sequester C in the soil for a long period (Hébert et al., 2015).

In fact, NP (expressed in % CCE) was significantly higher in T3 and T4 (containing 50%WA) than in the other treatments. The treatments T3 and T4 had also the highest particle density (Table 6.1) showing a good contact of fine particles to larger elements. The size of the different components is a parameter to be taken into consideration to explain the density results. Pellets with small size components are denser than pellets with large size components for the same experimental pelletizing conditions. The

addition of more ash in T3 and T4 at micrometer sizes could explain the higher density (Table 6.1). For lignocellulosic materials, higher density means a larger contact area between the fibers and therefore a greater probability of formation of hydrogen bonds and other intermolecular interactions (Arous, 2019). In addition, contaminant contents from the alkaline organic residue pellet amendments were characterized and were compared to the standard and limits of the BNQ-04-900 (Table A1-A6). The concentrations of contaminants were lower than the allowable standard concentrations established by BNQ. DPSs can be applied according to the BNQ-04-090 and BNQ-04-200 standards as fertilizing residual materials for calcimagnesium soil improvers and composts: their content of strict and pathogenic chemical and microbiological contaminants were monitored during six production campaigns at intervals over the course of one year (Table A1-A3). In fact, the levels of these contaminants are well below the strictest standards of the MRF management guide established by the Quebec Ministry of Sustainable Development and Climate Change (Table A1). The results of the analyses of dioxins and furans are below the thresholds set by the standards (Table A4). Analyses of 26 polycyclic aromatic hydrocarbon compounds showed that the levels are below the detection limits (Table A5). Similarly, PCBs analyzed are below the detection limit except for chlorine epoxide (Table A6). These alkaline residue pellets can therefore be used as RFM (Hébert et al., 2015; Marouani et al., 2019).

Tableau 6.1 Physicochemical characteristics of alkaline organic residue pellets and the acidic clayey soil used for the incubation study (n=4)

Parameters	fr PZ soil	T1	T2	T3	T4	T5	T6
pH (H ₂ O)	5.5	8.3e	8.4d	11.5a	11.7a	10.3b	9.2c
Total C (%)	2.7	22.7a	18.4c	14.3e	11.8f	17.8d	20.5b
Total N (%)	0.26	0.2e	1.1a	0.1f	0.5c	0.8b	0.4d
N-NO ₃ (mg kg ⁻¹)	0.0	0.1a	0.0b	0.2a	0.0b	0.0b	0.01a
N-NH ₄ (mg kg ⁻¹)	11.95	11.9b	15.6ab	13.6b	14.4b	15.9ab	11.1bc
C/N ratio	10.4	107b	16.7e	115a	22.7d	23.6d	49.7c
WEN (mg kg ⁻¹)	157	364c	3751a	272d	2074b	2163b	2078b
WEOC (mg kg ⁻¹)	1610	6889c	7598bcd	5400d	8431b	1031b	15723a
CCE (%)	-	54.4b	55.9b	66.3a	67.4a	55.4b	50.7b
Ca (mg kg ⁻¹)	2587	7349d	12302a	7933c	8795b	7067d	7581cd
Mg (mg kg ⁻¹)	255	178 e	1444a	421d	615b	574bc	494c
K (mg kg ⁻¹)	121	276f	4144a	1991d	2964b	2445bc	1422e
P (mg kg ⁻¹)	22.7	16.0e	145a	61.4d	197b	196b	113c
Density (g cm ⁻³)	-	2.0d	2.1c	2.3a	2.4a	2.2b	2.0d

WEOC: water-extractable organic carbon; WEN: water-extractable nitrogen; CCE: carbonate equivalent. For each sampling date, means (n=4) labelled with different letters are significantly different according to Tukey's test at $p < 0.05$. Bars show standard errors (\pm SE) of means.

6.5.2 Effect of incubation time and pellet formulations on the chemical and biological properties of the amended soil

Soil pH, WEOC, WEN, NH₄-N, and NO₃-N were significantly influenced by the alkaline organic residue treatments and a significant time \times treatment interaction was obtained (Table 6.2). The WEN concentrations raised significantly between day 28 and 56 of the incubation (Fig.6.1a). The WEN concentration increased significantly during incubation (from 28 to 56 days) to reach a maximum level for controlF, T2, T4 and T5 (mostly compost-based) whereas for T1, T3 and T6 (mostly DPS-based), a smaller increase was observed (Fig.6.1a).

These results can be explained by the importance of N for microorganism's activity during the mineralization of OM (T1, T3 and T6) (Chantigny et al., 2020). The FDA hydrolysis results confirmed that microbial activity increased significantly in these treatments, especially in T1 and T6. This is due to the low availability of C in the composted DPS (T2) for microorganisms than in the raw DPS (T1) (Fig.5.1f) (Marouani et al., 2019). These results were in concordance with those of Chantigny et al. (2000a) which highlights the role of DPS in improving microbiological activity to the soil. At the same time, the NO_3^- concentration increased during the incubation, except in the controls. The highest NO_3^- concentration was obtained at 56 days in T1 followed by T3 and T6, showing that the source of N (organic or mineral) affected nitrification process. Extractable NH_4^+ -N concentration also depends on the treatment composition and decreased significantly between day 28 and 56 of the incubation, which may be explained by an enhancement of the nitrification activity, which was more pronounced in the acidic soil amended with alkaline organic residue treatments composed of raw DPS (Fig.6.1c). In fact, the treatments T1 and T3 containing respectively 100% and 50% of DPS presented the highest rise of extractable NO_3^- -N from 17 to 626 and from 26 to 358 mg N kg^{-1} .

The concentration of NO_3^- measured in T2, T4, T5, T6 was still significantly lower than the concentration in T1 and T3 at day 56 of incubation (Fig.6.1b). The characterization of T1 and T3 revealed that they presented the lowest total N content compared to other treatments (Table 6.1), and to maintain the same N rate, mineral N adjustments were then occurred at the beginning of the incubation.

Moreover, the composted DPS (T2) had a lower soil NO_3^- concentration compared to (T1) after 56 of incubation days, suggesting that composting of DPS decrease NO_3^- concentration. In the meanwhile, alkaline residues application may induce a release of dissolved cations through the soil solution accompanied by anions such as NO_3^- to maintain electrical neutrality or may also reduce N mineralization (Royer-Tardif et al., 2019).

The two treatments, T5 and T6, composed of MPS contained a higher concentration of NH_4^+ than the same treatments without MPS (T4 and T3) (Fig. 6.1c). This finding

suggests that MPS can be considered as a good source of organic N while further playing a role as a binding agent in granulation. At day 56, T5 showed the higher WEN concentration than the other treatments (Fig.6.1a), due to the composition of T5 which contained two sources of organic N (MPS and poultry manure from T2). There is a fractional release of N for T5 and a more pronounced augmentation was obtained at day 56 of incubation. In addition, our results showed that soil treatments containing MPS were biologically and chemically more interesting according to soil properties during incubation, which can be explained by the slow decomposition of OM from MPS. All soil treatments amended with alkaline organic residue pellets had higher WEOC than controlF (129.55 mg C kg⁻¹ dry soil) at day 28 (Fig. 6.1d). The highest concentration was observed in soil amended with T6 (532.25 mg C_{org} kg⁻¹ dry soil) followed with T5 (404.05 mg C_{org} kg⁻¹ dry soil) and the lowest WEOC was obtained with T4 (157.43 mg C_{org} kg⁻¹ dry soil) at day 28. The difference in WEOC content between soil amended with T4 and T5 at day 28 resides in the presence of MPS in T5. In this study, all alkaline organic residue pellets increased soil pH compared to the controls during the incubation (Table 6.2. Fig.6.1e).

The pH in the soil unamended with alkaline residues (control and controlF) decreased between day 28 and 56 showing soil acidification (Fig. 6.1e). At day 28, soil pH in all treatments amended with alkaline organic residue pellets were similar, but there was a fluctuation during the incubation. The soil pH was similar between day 28 and 56 in soil amended with T3 and T4, while decreased with time in T1, T2, T5 and T6. This decrease showed that the liming effect was not efficient in soil amended with T1, T2, T5 and T6 during the incubation and the results corroborate with the lower percentage of CCE in those treatments (Table 6. 1).

A long-term testing is necessary to evaluate the time interval that is required between two alkaline residue applications in order to maintain soil pH stability. The alkaline residues applied in this study increased the pH by more than 0.5 units. There is a liming effect due to the addition of pellets, but this increase is not persistent after 56 days (0.2 unit) due to the soil buffer capacity. Royer-Tardif et al., (2019) established that the

reduction in greenhouse gas emissions was related to the increase in soil pH and the change in soil pH was predicted from NP of the alkaline residue and the initial soil pH.

Royer Tardif et al., (2019) also explained that the liming power of the residues is not persistent over a long period, which is why periodic applications are necessary to raise the pH. However, if we compare the effect of chemical fertilizers with granulated alkaline residuals used in this study, we noted an acidifying effect of chemicals ones. to improve soil chemical and biological properties (pH, WEN, WEOC, and FDA) and reduce N₂O emissions in our study. According to a previous study by Marouani et al., (2000), DPS improved the soil pH, OM, P, Ca, Mg, soil permeability, and soil stability.

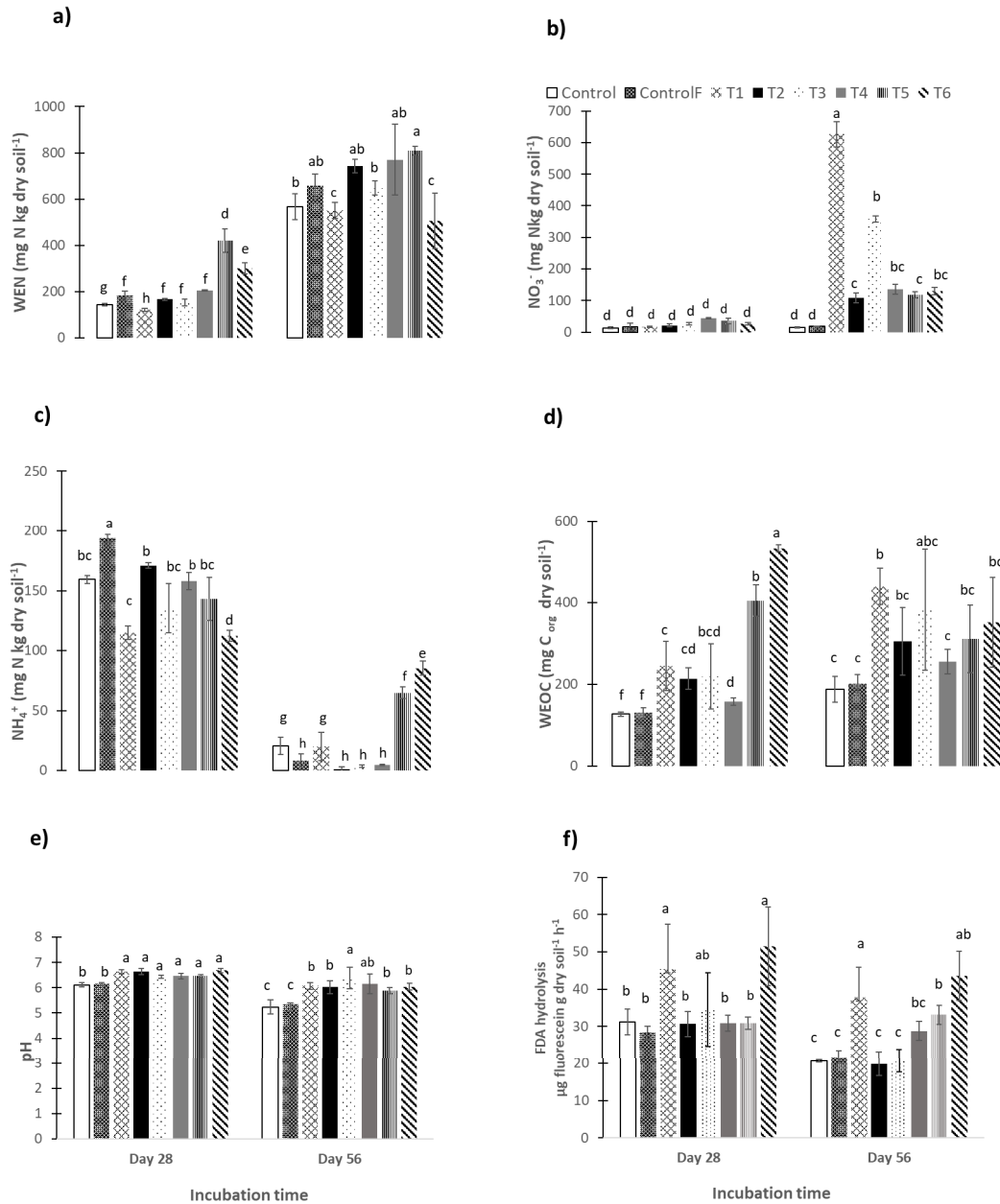


Figure 6.1 Effect of alkaline organic residue pellets on a) water-extractable nitrogen (WEN), b) nitrate (NO₃⁻), c) ammonia (NH₄⁺), d) Water-extractable organic C (WEOC), e) pH and f) FDA in an acidic clayey soil. For each sampling date, means (n=4) labelled with different letters are significantly different according to Tukey's test at p < 0.05. Bars show standard errors (±SE) of means

Tableau 6.2 Analysis of variance (ANOVA) of the effects of addition of alkaline organic residue pellets on acidic clayey soil chemical and biological properties and cumulative gas emissions on time (28 and 56-days incubation period). WEN, water-extractable nitrogen (mg N kg dry soil⁻¹); NO₃-N (mg N kg dry soil⁻¹); WEOC, water extractable carbon (mg C.org.kg dry soil⁻¹); FDA, fluorescein diacetate hydrolysis activity (μg fluorescein g dry soil⁻¹. h⁻¹); CO₂ (mg C kg dry soil⁻¹); CH₄ (mg C kg dry soil⁻¹); and N₂O (mg N.kg dry soil⁻¹). **p* = < 0.05, ***p* = < 0.01, *** *p* = < 0.001. Unfertilized control (Control); fertilized control (controlF); and six pelleted alkaline organic residue amendments fertilized. The six amendments were : (T1) 100% DPS ; (T2) 100 % composted [50% poultry manure (PM) and 50% T1]; (T3) 50%WA+50% T1; (T4) 50% WA+50% T2; (T5) 50%T2 + 30%WA+20% MPS; (T6) 50% T1+ 30%WA+ 20% MPS.

	Substrate analysis					Cumulative gas concentration			
Effect (<i>Pr</i> > <i>F</i>)	pH	FDA	NH ₄ -N	NO ₃ -N	WEOC	WEN	CO ₂	CH ₄	N ₂ O
Treatment	***	***	***	***	***	***	***	***	***
Time	***	***	***	***	**	***	***	***	***
Treatment × Time	**	1.58	***	***	***	***	***	***	***
Total cumulative gas concentration									
Effect (<i>Pr</i> > <i>F</i>)	CO ₂				CH ₄		N ₂ O		
Treatment	***				0.285		***		

6.5.3 Effect of incubation time on GHG emissions from different pellet formulations

According to Masunga et al. (2016), the amount of C and N released from the soil depends on the chemical parameters of OM added (pH, C/N ratio, N and C total concentration and cellulose, hemicellulose and lignin content) and soil properties (pH, texture, OM content, C/N). Chemical N fertilizers are a major source of N₂O emissions from soil due to nitrification or denitrification (Gagnon et al., 2011). Soil N₂O emissions are also influenced by the source of N fertilizer. For example, higher N₂O losses were found with NH₄NO₃ than with urea (Gagnon et al., 2011). During the incubation, N₂O emissions significantly increased at the first five days of incubation (Fig. 6.2a). This can be explained by the priming effect (first phase) due to the incorporation and mineralization of fresh OM to the soil. A slight increase of N₂O emissions was also observed between day 28 and 56 of incubation, especially in soil amended with T3 and T6, and this effect could be associated to a second phase of N mineralization (Kuzyakov, 2010). The total cumulative N₂O fluxes in controlF was seven times higher than the control (Table 6.3).

Among all treatments, the highest total cumulative N₂O emissions was observed in soil amended with T3. These high emissions in soil amended with T3 could be explained by the initial properties of T3 such as its pH, composition and NP expressed as the calcium carbonate equivalent (Table 6.1), which could activate denitrification process and N₂O production. The study of Royer-Tardif et al. (2019) associated the mitigation potential of alkaline residues was linked to their chemical composition, their capacity to neutralize acidity in soils which is a function of their NP and the soil pH. While the NP of the residues, measured by the quantity of acidity that can be buffered to pure calcium carbonate, is a good index to choose an alkaline residual on an equivalent basis (Royer-Tardif et al., 2019), the T3 might not be adequate to reduce N₂O emissions. Inversely, treatment T5 emitted around 37% less N₂O than controlF and total cumulative of this gas in T5 was significantly lower than that of T3 (Table

6.3). Compared to T3, T5 treatment had a lower pH and NP (Table 6.1) probably due to the lower N₂O emissions in T5 (Table 6.3). These results with T5 were in concordance with those of Chantigny et al. (2013) that have demonstrated how the application of paper sludge or biosolids to fine-textured soils reduced N₂O emissions compared to mineral N fertilizers.

The study of Chantigny et al. (2013) that assess the potential of the paper sludge on land application in N₂O mitigation, confirmed that mineral N applications induce higher N₂O emissions compared to organic N source (i.e. pig slurry), and this is due to NO₃⁻ availability in soil. Denitrification and nitrification regulate N₂O fluxes and are affected by NO₃⁻ and NH₄⁺ availability in soil (Faubert et al., 2019). Nitrogen content in soil treatments were however not correlated to the total cumulative N₂O emissions (Table A.9). This is in concordance with recent results which concluded that N content of organic amendment (OA) (in this case DPS pellets) does not always correspond to the amount of N released (Masunga et al., 2016). Indeed, the N dynamics from OA added to the soil are generally complex and depend on multiple factors such as temperature, time, moisture content and the microbial community. In addition, OA can play an important role in reducing the need for mineral fertilizers, and they restore soil fertility by slowly releasing of nutrients to support soil quality and plant needs (Masunga et al., 2016). On the other hand, according to Chantigny et al. (2013), N₂O emissions are negatively correlated to soil WEOC content which was used as a proxy for available C and this negative correlation could be related to the increase of N immobilization after the large inputs of organic C. However, no correlation between soil WEOC content and total cumulative of N₂O emissions was obtained in our study (Table A.9). Cumulative CO₂ emission rates increased with incubation time in all treatments (Fig. 6.2b) and as expected, the highest total cumulative emissions were obtained in soil amended with T1 and the lowest were obtained with T4 (Table 6.3). This effect is explained by the C availability for soil microbial activity and this result corroborates with the higher WEOC and FDA hydrolysis in T1 compared to T4 at day

56 of incubation (Fig. 6.1d, 6.1f). The treatment T4, which had the highest pH at day 56, presented the lower CO₂ emissions than both controls and other treatments. It can be explained by the increase of soil pH, which stimulates the activity of ammonia oxidizers (archaea and bacteria) (Royer-Tardif et al., 2019). In fact, many of them are chemolithoautotrophs that require C by consuming CO₂ rather than heterotrophic that release CO₂ (Royer-Tardif et al., 2019).

In the present study, the total cumulative CH₄ emissions were similar in all treatments, except that CH₄ was higher in the ControlF than the Control (Table 6.3) probably caused by the chemical fertilizer, which may stimulate methanogenic bacteria activity rather than organic ones. Although the CH₄ emissions were low in all soil treatments, our results showed that the alkaline organic residues did not present additional CH₄ emissions compared to the controlF. Alkaline residues application may induce a release of dissolved cations through the soil solution accompanied by anions such as NO₃⁻ to maintain electrical neutrality or may also reduce N mineralization rate by interfering with the activity of extracellular enzymes responsible for proteins degradation (Royer-Tardif et al., 2019). High CH₄ emissions was generally associated to the use of the secondary sludge which contains large quantities of bacteria, some of which may be methanogenic (Faubert et al., 2017 ; Faubert et al., 2019). Our results are in concordance with those of Faubert et al. (2019) who found that alkaline residues (such as primary paper sludge) can limit the activity of methanogenic bacteria and thereby limit CH₄ emissions. Alkaline organic residue pellets from biosolids (i.e. T4 and T5) provide a valuable source of organic N for soils. Co-application of DPS with an organic N supplement (MPS or poultry manure present in composted DPS) has been found to improve soil chemical and biological properties (pH, WEN, WEOC, and FDA) and reduce N₂O emissions in our study. According to a previous study by Marouani et al., (2020), DPS improved the soil pH, OM, P, Ca, Mg, soil permeability, and soil stability. Alkaline organic residues could be also incorporated to strategies to

manage climate change by reducing chemical N fertilizer in acidic clayey soil. This work is a pioneer study which compares pelleted alkaline residues made from paper mill sludge and deinking sludge, composted DPS and wood ash. While, the use of pellets made from DPS as soil amendment can prevent the application of excessive amount of chemical fertilizer and reduce N losses to the environment (Masunga et al., 2016). These pellets optimize waste management through the addition of RFM to soil and plants (Hébert et al., 2015). Pretreatment or composting DPS before pelleting is a good solution to reduce organic pollutants concentrations (Zhong et al., 2016; Marouani et al., 2019). According to Marouani et al., (2020), the fixation of the rate of DPS under 60 Mg ha⁻¹ avoid heavy metals accumulation on the soil.

6.6 Practical implications

Avoiding landfill and incineration of organic residues such as pulp and paper sludge contributes to reduce or even avoid GHG emissions. Pelletizing of these solid avoids their transportation to landfill sites, which also avoids the emission of large quantities of GHG. In addition to fertilization, organic residues in form of pellets or porous media have the potential for several other applications such energy as bioremediation and decontamination of heavily contaminated sites or mining sites (Camberato et al., 2006; Rashid et al., 2006; Fierro et al., 1999; Fierro et al., 2000; Larney and Angers, 2012; Reynier et al., 2014; Zhong et al., 2016; Liu et al., 2019; Guemiza et al., 2019; Wu *et al.*, 2020). Treatment of these residues will enhance their removal efficiency. For example, the use of surfactants enhances the removal of organic contaminants and metals from contaminated soils (Reynier et al., 2014; Zhong et al., 2016; Liu et al., 2019; Guemiza et al., 2019; Wu et al., 2020). Zhong et al., (2016) reported that a reduction in hydrophobic organic compounds (HOC) bioavailability may occur for the surfactant-mediated bioremediation process, likely due to the barrier effect of surfactants at the water-HOC interface. The decontamination of soils containing organic and inorganic contaminants was also studied in acidic and alkaline conditions

(Reynier et al., 2014; Guemiza et al., 2019). The alkaline conditions seem to be more favorable to the removal of both organic and inorganic contaminants (Guemiza et al., 2019).

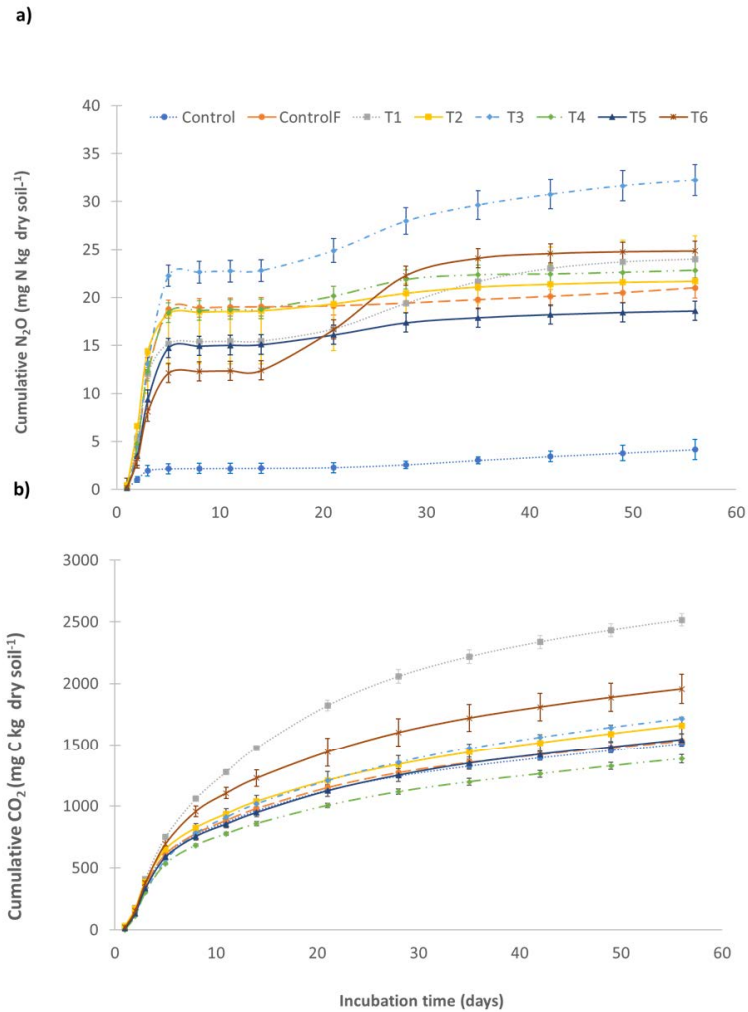


Figure 6.2 Effect of alkaline organic residue pellets on the cumulative emissions of a) N_2O and b) CO_2 from an acidic clayey soil during 56 days of incubation. For each sampling date, means ($n=4$) labelled with different letters are significantly different according to Tukey's test at $p < 0.05$. Bars show standard errors ($\pm SE$) of means.

Table 6.3 Effect of alkaline organic residue pellets (n=4) on total cumulative CO₂, CH₄ and N₂O emissions from acidic clayey soil during 56-days incubation. Unfertilized control (Control); fertilized control (controlF); and six pelleted alkaline organic residue amendments fertilized. The six amendments were : (T1) 100% DPS ; (T2) 100 % composted [50% poultry manure (PM) and 50% T1]; (T3) 50%WA+50% T1; (T4) 50% WA+50% T2; (T5) 50%T2 + 30%WA+20% MPS; (T6) 50% T1+ 30%WA+ 20% MPS. For each sampling date, means (n=4) labelled with different letters are significantly different according to Tukey's test at p < 0.05. Bars show standard errors (±SE) of means.

Treatment	CO ₂ mg C kg dry soil ⁻¹	N ₂ O mg N kg dry soil ⁻¹	CH ₄ mg C kg dry soil ⁻¹
Control	1512± 23 d	4.15± 1.05 e	0.04±0.02 b
ControlF	1532± 16 d	29.36± 3.19 ab	0.09±0.06 a
T1	2516± 49 a	24.00± 2.59 c	0.05±0.02 ab
T2	1658± 10 c	21.69±1.37 cd	0.05±0.01 ab
T3	1716± 71 c	32.25±5.96 a	0.06±0.04 ab
T4	1383± 34 e	22.84±2.43 cd	0.05±0.01 ab
T5	1542± 50 d	18.61±3.91 d	0.05±0.02 ab
T6	1957± 118 b	24.85±3.00 bc	0.07±0.03 ab

6.7 Conclusion

This 56-d incubation study revealed that carbon and nitrogen mineralization, microbial activity, and greenhouse gas emissions varied according to the chemical properties of the organic alkaline residue pellets and incubation time. Overall, the addition of the equivalent of 30 Mg ha⁻¹ rate of alkaline organic residue pellets in acidic clayey soil made from composted deinking paper sludge, wood ash and mixed paper sludge had a positive effect on microbial activity and showed good potential to mitigate GHG emissions, especially for formulations containing MPS.

The soil amended with T5, which contained 50 % composted DPS, 30% WA and 20% MPS was the most efficient in the reduction of N₂O and the total cumulative emissions was 37 % lower than in the chemical fertilized control. Therefore, incorporation of alkaline organic residue pellets represents an effective practice for reducing GHG emissions, particularly those of N₂O. In addition, composted DPS could be beneficial to increase soil quality by reducing C/N ratio in soil and organic pollutants. Pretreatment or composting DPS before pelleting is a good solution to reduce organic pollutants. Biosolids pellets could also be used as an attractive source of organic N and other nutrients for agricultural soils. The co-application of an N supplement, especially organic N source like MPS, to biosolid pellet fertilizers can be incorporated to strategies to manage climate change by reducing the use of chemical N fertilizer in agriculture. Further work is however required to determine the effect of different rates of alkaline organic residue pellets on yields of different crops and on their environmental risks such as the accumulation of heavy metals in soil and GHG emissions. Long-term field trials under different conditions such as temperature and soil texture, are also crucial.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

7.1 Récapitulatif

Les principales conclusions du présent travail seront présentées selon les volets suivants : la caractérisation bio physico-chimique complète des boues de désencrage, qui a été effectuée pendant six campagnes de production. Le compostage des boues de désencrage et de la fiente de volailles a été mise en place afin de suivre certains paramètres chimiques lors du compostage et caractérisation des deux composts matures. L'étude de l'effet d'un amendement répété (après deux ans) de boue de désencrage sur les propriétés bio physico chimiques d'un sol calcaire et les émissions de CO₂ a été évaluée. La granulation des boues de désencrage et leur compost avec les boues secondaires et cendres de bois a été optimisé en vue de l'évaluation du potentiel de ces granules fertilisantes dans l'atténuation du CO₂, du CH₄ et du N₂O dans le cas d'un sol argileux acide.

Les résultats de caractérisation ont démontré que les BDD de Tunisie Ouate ne représentent pas de risque de pollution par les métaux mais plutôt organique mais qui reste en dessous des normes. Les BDD peuvent être épandues suivant la norme BNQ-04-090 et BNQ-04-200 en tant que matières résiduelles fertilisantes relative aux amendements calcimagnésiens et composts: leur teneur en contaminants stricts et pathogènes a été suivi pendant six campagnes de production à des intervalles identiques pendant une année. En effet, les teneurs de ces contaminants sont largement inférieures aux normes les plus strictes du guide de gestion des MRF mise en place par le Ministère de Développement Durable, de l'environnement et de lutte contre les changements climatiques du Québec. Les résultats des analyses de dioxines et de furannes restent inférieurs aux seuils fixés par les normes. Les analyses de 26 composés d'hydrocarbures aromatiques polycycliques ont démontré que les teneurs sont

inférieures aux seuils de détection. De même, la majorité des PCB analysés ont des teneurs inférieures au seuil de détection sauf pour l'époxyde chlorure.

Le premier objectif de la thèse et l'hypothèse relative retenue, les résultats ont effectivement démontré que le compostage favorisait la formation de substances humiques et diminuait les concentrations des polluants organiques comme les PCB. Le suivi des paramètres physico-chimiques (pH, C/N, concentrations et nature des substances humiques et la concentration des polluants organiques, etc) sur une période de (0, 3, 6, 10 et 14 mois) nous a permis de vérifier cette hypothèse. Le compost C2 avec une proportion (50% DPS/50% FV) est plus stable, mature et riche en acides humiques que le compost C1 (70% DPS/30% FV) en raison de son plus grand pourcentage en FV. Dans ce contexte, il existe deux théories qui peuvent expliquer la formation de substances humiques : la première est celle de Waksman et Hutchings qui associent la formation d'acide humique à la teneur en lignine des composés organiques et précisent qu'elle se déroule dans un seul sens; la deuxième théorie stipule que toute matière organique (lignine, cellulose, etc.) est en perpétuel mouvement entre des phases de minéralisation et d'humification, c'est un certain équilibre qui s'établit entre la complexation et la dégradation de la matière.

La teneur des polychlorobiphényles (PCB) contenus dans les BDD a diminué de 0,2 à 0,1 mg kg⁻¹ et de 0,6 à 0,2 mg kg⁻¹ pour C1 et C2, respectivement. Toutefois la dégradation des PCB doit être étudiée d'une manière plus poussée afin de déterminer si ces composés vont évoluer vers des molécules plus simples ou plus compliquées et moins toxiques ou plus toxiques. Mais d'après les résultats du premier axe, les dioxines se sont décomposées en PCB de types dioxines à la fin de 14 mois de compostage. De même, les analyses thermogravimétriques (TGA/DTA) ont pu déterminer que les composts C1 et C2 matures (après 14 mois) ne renferment presque plus de composés complexes identifiés initialement dans les boues de désencrage avant compostage et dont les pics ont été identifiés d'après la littérature aux dioxines. Le compostage des

BDD en système fermé pourrait être dans ce cas une excellente alternative pour améliorer la valeur fertilisante des BDD tout en diminuant les concentrations en organochlorés.

En ce qui concerne le deuxième objectif, l'ajout d'une matière organique lignocellulosique a amélioré les propriétés biophysico chimiques du sol calcaire étudié. L'application des BDD a un effet positif sur le taux de MO et la stabilité structurale du sol après deux ans d'application. En absence de fertilisation azotée, l'application des BDD a diminué les émissions de CO₂. En effet, des améliorations significatives de la perméabilité du sol et de la stabilité structurale ont été obtenues lorsque les BDD ont été appliquées à un taux de 60 Mg ha⁻¹ pendant deux années consécutives. Cela peut être expliqué par le rôle de liant de ces matières organiques lignocellulosiques, les BDD avec les particules du sol formant ainsi un complexe argilo-humique qui assure une meilleure aggrégation et structuration du sol. En effet, l'application de BDD peut jouer un rôle dans la restauration des sols (comme dans les sols miniers ou les sols dégradés).

Des améliorations dans les teneurs en MO, et en nutriments (P, K et Ca²⁺), et une diminution de l'azote total dans le sol ont aussi été observées. On a également constaté une augmentation du pH du sol pour les deux doses de BDD. En termes de salinité, il n'y a pas eu d'effet significatif sur la CE du sol à la suite de l'application de la dose la plus élevée de BDD (60 Mg ha⁻¹), mais en revanche une augmentation de la salinité a été observée après l'application d'engrais azotés. Des effets à court terme de l'application des BDD sur les propriétés biologiques du sol ont été signalés. Donc la substitution des engrais minéraux par les engrais organiques apparaît comme une alternative de diminution de la salinité dans les sols. Une diminution de la respiration du sol (CO₂) et des augmentations significatives de la teneur de la biomasse microbienne N (MBN) et du rapport MBC: MBN pour le traitement au BDD60 par rapport au BDD30 ont été démontrées. Bien que les BDD améliorent certaines propriétés physiques, biologiques et chimiques du sol, entraînant une meilleure

conservation du sol et de l'environnement, il est encore nécessaire d'évaluer le risque de contamination du sol et de la plante par divers contaminants tels que les métaux lourds ou les polluants organiques à long terme. Il est important d'évaluer le taux de boues à épandre en fonction de la texture du sol et de la période d'application afin d'améliorer les propriétés physiques et chimiques du sol. Le taux de 60 Mg ha⁻¹ BDD pourrait être utilisé pour améliorer la perméabilité et la stabilité du sol et comme amendement pour les sols calcaires ayant un potentiel d'atténuation du CO₂. Toutefois, des études à long terme doivent être menées en faisant varier les textures de sol et le type de plantation.

Le troisième objectif qui est scindé en deux sections : la première consistait à produire des granules fertilisants à base de BDD et de son compost avec d'autres résidus du bois (boues mixtes, cendre des bois) et la deuxième consistait à évaluer les effets des granules fertilisants sur les propriétés bio-physico-chimiques d'un sol acide et sur les émissions de GES en comparaison à une fertilisation chimique. L'hypothèse associée à la première partie a été validée, dans la mesure où l'effet de la variation des paramètres de procédés (humidité, taux de compression, composition du mélange, etc.) sur les propriétés des granules fertilisants en vue d'une meilleure optimisation a été observé. En effet, la composition du mélange avant granulation a un effet significatif sur la densité des granules. Par exemple, les mélanges T3 (50% BDD et 50% cendres) et T4 (50% compost de BDD et 50% cendres) ont une meilleure densité que tous les autres mélanges démontrant un bon contact des particules fines avec les éléments plus grands. La taille des différents éléments est un paramètre à prendre en considération pour expliquer les résultats de la densité. Les granules avec des composants de petite taille sont plus denses que les granules avec des composants de grande taille pour les mêmes conditions expérimentales de granulation. L'ajout de plus de cendres dans T3 et T4 à des tailles micrométriques pourrait expliquer la densité la plus élevée. L'autre hypothèse stipule que les granules de fertilisation à base de BDD émettent moins de GES en comparaison avec une fertilisation chimique a été retenue partiellement.

En effet, les émissions varient en fonction de la composition du mélange et de la teneur en azote organique. Par ailleurs, les granules fertilisants ont amélioré la fertilité d'un sol acide tout en augmentant son pH. Par conséquent, ces essais d'incubation de 56 jours ont révélé que la minéralisation du carbone et de l'azote, l'activité microbienne et les émissions de GES variaient en fonction de la composition chimique des granules de résidus organiques, du pH, du pouvoir neutralisant et du temps d'incubation. Dans l'ensemble, l'ajout dans un sol argileux acide de l'équivalent de 30 Mg ha⁻¹ de granules de résidus organiques alcalins fabriqués à partir de boues de désencrage compostées, de cendres de bois et de boues mixtes a eu un effet positif sur l'activité microbienne et a montré un bon potentiel d'atténuation des émissions de GES, en particulier pour les formulations contenant des boues mixtes. Les sols amendés au T5, qui contenaient 50% de BDD composté, 30% de cendres et 20% de boues mixtes, étaient les plus efficaces pour réduire le N₂O et les émissions cumulées totales étaient inférieures de 37% à celles du contrôle par fertilisation minérale. Ces résultats sont expliqués par un certain équilibre entre les deux processus de dénitrification et de fixation biologique. En effet, un amendement ayant un C/N élevé et avec un taux de carbone organique important va favoriser la fixation biologique du N₂ puis induire une minéralisation de l'N organique en N minéral dans le sol ce qui induit moins d'émissions de N₂O. Cependant, si ce même amendement est associé à une source azotée chimique plutôt qu'organique, les émissions de CO₂ et de N₂O vont être plus importantes. D'où la nécessité de coupler les boues de désencrage avec une source azotée organique comme les boues papetières mixtes et fientes de volailles.

Par conséquent, l'incorporation de granules de résidus organiques alcalins représente une pratique efficace pour réduire les émissions de GES, en particulier celles de N₂O. En outre, la BDD compostée pourrait être bénéfique pour améliorer la qualité du sol en réduisant le rapport C/N dans le sol et les polluants organiques. Les granulés de biosolides pourraient également être utilisés comme une source intéressante d'azote organique et d'autres éléments nutritifs pour les sols agricoles. L'application conjointe

d'un supplément d'azote, en particulier d'une source d'azote organique comme les boues mixtes, aux engrais à base de granules de biosolides peut être intégrée aux stratégies de gestion du changement climatique en réduisant l'utilisation d'engrais minéraux azotés dans l'agriculture. Des travaux supplémentaires sont toutefois nécessaires pour déterminer l'effet de différents taux de granules de résidus organiques alcalins sur les rendements de différentes cultures et sur leurs risques environnementaux tels que l'accumulation de métaux lourds dans le sol et les émissions de GES. Il est également crucial de procéder à des essais de terrain de long terme dans différentes conditions, telles que la température et la texture du sol.

7.2 Recommandations et applications pratiques

Ce projet de recherche a pu démontrer que les boues de désencrage peuvent être valorisées pour diverses applications. La composition de la boue de désencrage de Tunisie Ouate respecte les normes canadiennes les plus strictes en termes de contaminants chimiques, et contaminants biologiques. Ainsi une valorisation en tant que matière résiduelle fertilisante pour les sols est possible. Cependant, l'optimisation de la valeur fertilisante de la BDD nécessite plus de recherche pour l'ajout de nouveaux éléments fertilisants. En tenant compte de ces résultats, nous recommandons d'examiner de près deux pistes de valorisation des boues de désencrage :

1. Fabrication de granules fertilisants destinés à la fertilisation agricole. Une telle application est facile à implanter industriellement et peut réduire ou même éliminer les coûts liés au séchage et au transport des matières résiduelles. En outre, les granules peuvent assurer une fertilisation localisée et qui assure moins de lessivage des nutriments. Par ailleurs, l'épandage aérien ou par épandeur de granules peut constituer une solution pour le problème d'inaccessibilité des terres de certains des sites.
2. Certaines pratiques agricoles peuvent pallier les émissions de GES parmi elles : l'épandage agricole et le compostage. La valorisation de la boue de désencrage en

agriculture ou encore en sylviculture traite sur le plan environnemental de deux axes importants : la gestion des déchets en tant qu'alternative à l'enfouissement et la lutte contre le changement climatique par l'atténuation des émissions GES provenant des sites d'enfouissement. Sur le plan industriel, la valorisation des BDD en MRF aboutirait à une diminution des coûts du stockage et de l'enfouissement. Cette piste de valorisation permettrait de créer de l'emploi et de voir émerger de nouvelles entreprises innovantes en lien avec la gestion et la valorisation des matières résiduelles en tant que MRF. Ce qui permettrait de créer de la synergie entre les industries : le rejet d'une industrie peut être exploité comme ressource pour une nouvelle entreprise innovante qui se spécialiserait dans la gestion et la valorisation des résidus dont les BDD. Cependant, il serait judicieux de faire une analyse du cycle de vie (ACV) pour les granules fertilisants organiques produits en intégrant toutes les étapes de prétraitements, de compostage, fabrication et transport (en évaluant la consommation d'énergie et les émissions de GES) et de la comparer avec les engrais minéraux présent sur le marché

Par ailleurs, les résultats de ce travail de recherche vont être utilisés comme support scientifique et technique pour apporter des changements objectifs au niveau de la réglementation en Tunisie et de la législation relative à la gestion et la disposition des BDD, qui les classe encore à ce jour comme déchets dangereux. Une convention avec l'Agence Nationale de Gestion des déchets (ANGed) sous la tutelle du ministère de l'Environnement a été signée dans ce sens. Les résultats de ce projet serviront donc d'outils d'aide à la décision visant à adapter la législation en Tunisie.

7.3 Perspectives

Cette étude renferme d'importantes connaissances par rapport à l'utilisation des boues de désencrage en tant qu'amendement et leurs effets sur les propriétés bio physicochimiques d'un sol acide et d'un sol calcaire. On a pu évaluer dans certaines parties les émissions des gaz à effet de serre soient le CH₄, CO₂ et le N₂O. Le sol nu

émet plus qu'un sol cultivé; pour ces raisons il serait judicieux d'intégrer la composante plante/culture (en agriculture) ou essence (en foresterie) dans les prochains travaux. En effet, le choix de la culture en tant que telle est un paramètre primordial à prendre en considération (culture annuelle ou culture pérenne). Les granules fertilisants qu'on propose dans ce travail peuvent avoir plusieurs champs d'application (en foresterie ou en agriculture ou en horticulture). Cependant, des études du risque de contamination de la chaîne alimentaire par la fertilisation des cultures par ces amendements restent à évaluer. Mais, la connaissance de l'objectif d'application des boues de désencrage au préalable est un paramètre clé pour un calcul des doses et afin d'en évaluer les risques environnementaux.

Les boues de désencrage peuvent être utilisées pour plusieurs objectifs et dans plusieurs contextes (la restauration des sites miniers et dégradés et l'enrichissement des sols peu fertiles ou appauvris en matières organiques). Au Québec, les BDD ne sont pas encore appliquées en sylviculture. Il se pourrait donc que la granulation des BDD faciliterait l'épandage et l'accès aux sites sylvicoles. L'utilisation des biosolides papetiers sous forme de granules pourrait être intégrée dans la gestion durable des forêts en rendant ainsi aux forêts une partie de la biomasse qu'elles sont en train de perdre. Ces applications favoriseraient la sequestration de carbone dans un contexte forestier ou agricole. L'association des biosolides papetiers avec le semis direct, pilier de l'agriculture de conservation peut aboutir à une nouvelle piste de recherche qui maximise la sequestration du carbone. Une utilisation de ces produits peut aussi agir en restauration des sites miniers et contaminés.

ANNEXES

Les tables de A à F présentent la caractérisation bio physico-chimique des BDD et des granules fertilisants. Les tables de G à J sont des compléments de données du sixième chapitre qui illustrent les effets des granules à base de BDD sur les propriétés du sol et les émissions de GES. La table K met en évidence les paramètres de granulation et constitue un complément de données du sixième chapitre.

Annexe A. Trace element content (mg kg^{-1}) of alkaline organic residue pellets ($n=4$) in comparison with the limits of Bureau de normalisation du Québec (BNQ); BNQ 0419-090 and 0419-200, which cover liming residues and composts; (T1) 100% DPS; (T2) 100 % composted [50% poultry manure (PM) and 50% T1]; (T3) 50%WA+50% T1; (T4) 50% WA+50% T2; (T5) 50%T2 + 30%WA+20% MPS; (T6) 50% T1+ 30%WA+ 20% MPS.

Element	T1	T2	T3	T4	T5	T6	Compost Standards*	
							C1-P1	C2-P2
As	1,70	18,01	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	13	41
Pb	<10	25	<10	11	12	<10	120	300
Cd	0,07	0,07	0,02	0,03	0,03	0,04	3	10
Cr	11	27	40	47	41	48	210	1000
Hg	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,8	4
Ni	<10	12	25	27	23	29	62	180
Co	<10	<10	<10	<10	<10	<10	34	150
Cu	0,83	2,87	1,62	2,34	1,62	1,71	400	1000
Mo	<1,5	3,1	1,8	2,8	2,8	2,7	10	20
Zn	13,21	76,58	11,1	17,19	16,33	15,4	700	1850

Annexe B. Caractérisation chimique pour des échantillons de boue de désencrage de Tunisie Ouate prélevés pendant 6 campagnes de production (sur une durée de 12 mois)

Analyses chimiques	Échantillonnage en 2018						Limites MDDELCC	
	Janvier	Février	Mai	Juin	Juillet	Août	C1	C2
COT (%)		26,3	22,8			29,9		
Total N (mg/kg)		1770	1330			2280		
C/N		148,5	171,4			131,1		
Phosphore (mg/kg)	144	130	169	157	148	140		
Potassium (mg/kg)	92	65	118	107	148	116		
Arsenic (mg/kg)	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	13	41
Bore (mg/kg)	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
Cadmium (mg/kg)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	3	10
Cobalt (mg/kg)	<10	<10	<10	<10	<10	<10	34	150
Chrome (mg/kg)	<10	<10	26	<10	<10	<10	210	1000
Cuivre (mg/kg)	29	35	36	32	59	29	400	1000
Nickel (mg/kg)	<10	<10	<10	<10	<10	8,2	62	180
Plomb (mg/kg)	<10	<10	<10	<10	<10	<10	120	300
Selenium (mg/kg)	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	2	14
Zinc (mg/kg)	102	64	806	108	661	89	700	1850
Mercure (mg/kg)	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	0,8	4
Molybdène (mg/kg)	<1,5	<1,5	1,8	<1,5	<1,5	<1,5	10	20
Dioxines et furanes ng EQT/kg b.s.		1,5	5,2			3,3	17	50

* masse sèche

Annexe C. Caractérisation microbiologique des boues de désencrage (Échantillonnage durant 6 campagnes de production en 2018)

Pathogènes	<i>Salmonella</i>	<i>Escherchia coli (E.colli)</i>
Unité	Présence/ absence	UFC/g sec
Échantillons (mois)		
Janvier	Absence pour 10g	42
Février	Absence pour 10g	<10
Mai	Absence pour 10g	41
Juin	Absence pour 10g	62
Juillet	Absence pour 10g	<10
Août	Absence pour 10g	<10
Limites MDDELCC	Salmonella < 3 NPP	Strictement inférieur à 1000 E. colli/ g

Annexe D. Teneurs en dioxines et en furanes des boues de désencrage

Dioxines	unité	FET (OTAN)	TEQ(OLD)
2,3,7,8-tetra CDD*	pg/g	1	0
1,2,3,7,8-Penta CDD*	pg/g	0,5	0
1,2,3,4,7,8-Hexa CDD*	pg/g	0,1	0
1,2,3,7,8-Hepta CDD*	pg/g	0,1	0,53
Octachlorodibenzo-p-dioxines total	pg/g	0,1	0,21
Tétrachlorodibenzo-p dioxines total	pg/g	0,01	0,47
Pentachlorodibenzo-p dioxines total	pg/g	0,001	0,61
Hexachlorodibenzo-p dioxines total	pg/g	N/A	N/A
Heptachlorodibenzo-p dioxines total	pg/g	N/A	N/A
Chlorodibenzo-p-dioxines total	pg/g	N/A	N/A
2,3,7,8-Tetra CDF**	pg/g	N/A	N/A
1,3,7,8-Penta CDF**	pg/g	N/A	N/A
2,3,4,7,8-Tetra CDF**	pg/g	0,1	1,3
2,3,7,8-Penta CDF*	pg/g	0,05	0
1,2,3,4,7,8-Hexa CDF**	pg/g	0,5	0
1,2,3,6,7,8-Hexa CDF**	pg/g	0,1	0,094
2,3,4,6,7,8-Hexa CDF**	pg/g	0,1	0
1,2,3,7,8,9-Hexa CDF**	pg/g	0,1	0
1,2,3,4,6,7,8-Hepta CDF**	pg/g	0,1	0
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF**	pg/g	0,01	0,045
Octachlorodibenzofuranne	pg/g	0,001	0,016
Tetrachlorodibenzofuranne total	pg/g	N/A	N/A
Pentachlorodibenzofuranne	pg/g	N/A	N/A
Hexachlorodibenzofurannes total	pg/g	N/A	N/A
Heptachlorodibenzofurannes total	pg/g	N/A	N/A
Chlorodibenzofurannes total	pg/g	N/A	N/A

*CDD: Chloro Dibenzo-p-Dioxine; **CDF: Chloro Dibenzo-p-Furanne; N/A=Non applicable

Annexe E. Teneurs des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les boues de désencrage

	Mai 2014	Décembre 2015
*Phénanthrène	<0,1	<0,001
*Anthracène	<0,1	<0,001
*Fluoranthrène	<0,1	<0,001
*Pyrène	<0,1	<0,001
*Triphenylène	<0,1	<0,001
*Benzo(a)anthracène	<0,1	<0,001
*Pérylène	<0,1	<0,001
*Benzo(e) pyrène	<0,1	<0,001
*Benzo(a) pyrène	<0,1	<0,001
Naphtalène	<0,1	<0,001
2-Méthyl Naphtalène	<0,1	<0,001
Biphényl	<0,1	<0,001
2,6-diméthyl Naphtalène	<0,1	<0,001
Acénaphtylène	<0,1	<0,001
Acénaphène	<0,1	<0,001
2,3,5-triméthyl Naphtalène		0,144
Fluorène		<0,001
1-Méthyl phénanthrène		<0,001
Chrysène		<0,001
*Benzo(b) fluoranthène		<0,001
*Benzo(k) fluoranthène		<0,001
*Benzo(j) fluoranthène		<0,001
Dibenz (a,c) anthracène		<0,001
Dibenz (a,h) anthracène		<0,001
Indeno (1,2,3-cd) pyrène		<0,001
Benzo (ghi) pérylène		<0,001

Annexe F. Analyse des PCB dans les boues de désencrage

PCB	
* α - HCH	<4,68
* γ - HCH	<4,86
* β - HCH	<13,90
* δ - HCH	<22,92
*Heptachlore	<21,97
*Aldrin	<29,50
* Heptachlore epoxide	29,64
*Endosulfane I	<21,33
*p,p'-DDE	<35,52
*Diéldrin	<25,49
* Endosulfane II	<33,91
* p,p'-DDD	<33,83
*Endrin Aldéhyde	<21,88
* Endosulfane sulfate	<24,11
* p,p'-DDT	<29,88

Annexe G. Pearson correlation coefficients between soil properties and total cumulative GHG emissions at day 56 of incubation total cumulative GHG emissions.

	Total cumulative GHG					
	N ₂ O		CO ₂		CH ₄	
	<i>r</i>	<i>p value</i>	<i>r</i>	<i>p value</i>	<i>r</i>	<i>p value</i>
<i>Properties in soil amended</i>						
pH	0,460	**	0,237	0,192	0,080	0,662
FDA	0,095	0,604	0,540	***	0,062	0,734
WEOC	0,241	0,185	0,624	***	-0,004	0,982
WEN	0,018	0,920	-0,499	**	-0,013	0,945
Total C	0,282	0,118	0,094	0,609	-0,039	0,831
Total N	-0,040	0,829	-0,076	0,680	-0,130	0,478
C/N ratio	0,338	0,058	0,152	0,406	0,010	0,955
N-NO ₃	0,334	0,061	0,654	***	-0,096	0,603
N-NH ₄	-0,111	0,546	0,188	0,302	0,042	0,819

Annexe H. Effect of alkaline organic residue pellets (n=4) on WEN, FDA hydrolysis, P and K at 28 and 56 days of incubation. Unfertilized control (Control); fertilized control (controlF); and six pelleted alkaline organic residue amendments fertilized.

	WEN (mg kg ⁻¹)		FDA (µg fluo g dry soil ⁻¹ h ⁻¹)		P (mg g ⁻¹)		K (mg g ⁻¹)	
	Day 28	Day 56	Day 28	Day 56	Day 28	Day 56	Day 28	Day 56
Control	145±6	568±56	31±4	20,7±0	19±1	18±1	125±5	120±2
ControlF	183±9	657±52	28±2	21,6±2	26±3	23±2	139±4	132±11
T1	122±7	551±35	45±12	37,8±8	20±10	23±1	115±58	135±4
T2	167±4	744±29	31±3	19,9±3	35±1	31±8	238±6	204±11
T3	153±9	648±31	35±10	20,7±3	28±2	26±2	220±4	227±12
T4	205±2	771±99	31±2	28,8±3	34±8	31±8	260±13	263±20
T5	421±8	809±19	31±2	33,1±3	29±2	27±6	239±14	232±13
T6	300±9	505±98	52±11	43,5±7	30±2	27±3	194±8	194±4

Annexe I. Effect of alkaline organic residue pellets (n=4) on pH, N-NO₃, exchangeable N-NH₄, C/N ratio, WEOC at 28 and 56 days of incubation.

	pH		N-NO ₃ (mg kg ⁻¹)		N-NH ₄ (mg kg ⁻¹)		C/N ratio		WEOC (mg kg ⁻¹)	
	Day 28	Day 56	Day 28	Day 56	Day 28	Day 56	Day 28	Day 56	Day 28	Day 56
Control	6,1±0,1	5,2±0,3	14±3	15±1	159±3	20±7	9,9±0,2	9,8±0,3	127±5	188±31
ControlF	6,2±0,1	5,4±0,1	17±11	18±1	194±3	8±6	9,7±0,2	10,2±0,5	130±13	200±23
T1	6,6±0,1	6,1±0,1	17±3	626 ±44	115±6	20±12	10±0,3	10,4±0,7	245±60	439±44
T2	6,6±0,1	6,0±0,3	21±5	108±95	171±2	1±2	9,7±0,2	9,6±0,3	214±26	305±83
T3	6,4±0,1	6,4±0,4	26±4	358±9	135±20	4±1	10,6±0,5	10,2±0,6	219±80	382±97
T4	6,5±0,1	6,2±0,4	44±2	135±99	157±7	5±1	9,97±0,2	10,7±0,7	157±9	255±30
T5	6,5±0,1	5,9±0,1	35±8	118±10	143±18	65±5	10,2±0,4	10,3±0,7	404±38	311±83
T6	6,7±0,1	6,0±0,1	27±3	130±11	112±5	85±6	11,1±1,0	11,0±0,8	532±9	351±95

Annexe J. Effect of alkaline organic residue pellets (n=4) on macronutrients, micronutrients and heavy metals at 28 and 56 days in a clayey acidic soil expressed in mg kg⁻¹

Treatment	Fe (mg kg ⁻¹)		Cu (mg kg ⁻¹)		Zn (mg kg ⁻¹)		Mn (mg kg ⁻¹)		S (mg kg ⁻¹)	
	Day 28	Day 56	Day 28	Day 56	Day 28	Day 56	Day 28	Day 56	Day 28	Day 56
Control	223±10	229±23	1,5±0,1	1,3±0,0	0,8±0,1	0,9±0,0	26,5±1	18,2±2	24,7±6	21,6±3
ControlF	238±42	201±9	1,6±0,2	1,2±0,1	0,9±0,1	0,9±0,1	27,7±4	18,2±1	25,1±4	22,7±3
T1	176±89	190±15	1,2±0,6	1,3±0,1	1,0±0,5	1,1±0,3	24,9±9	19,1±2	22,6±2	26,4±2
T2	235±26	195±11	1,6±0,1	1,5±0,1	1,2±0,1	1,0±0,3	27,6±2	15,5±1	31,9±6	30,7±5
T3	200±12	172±10	1,5±0,0	1,3±0,1	1,2±0,3	1,5±0,3	35,5±5	22,2±3	24,6±3	26,8±4
T4	191±20	174±18	1,5±0,0	1,3±0,1	1,5±0,5	1,4±0,6	34,5±9	26,5±8	31,6±8	34,4±7
T5	224±11	216±50	1,6±0,1	1,3±0,1	1,2±0,2	1,1±0,3	33,0±3	20,9±4	29,1±4	27,8±6
T6	201±18	181±9	1,6±0,1	1,4±0,1	1,6±0,2	1,4±0,6	38,2±0,8	26,7±3	25,7±4	28,5±1

Annexe K. Granulation parameters

Feed rate	10-15 kg/h
Distance between roller and die	0-2 mm
Rotational speed of die-roller	1,6m/s
Motor power	5,5Kw (60 hertz)
Roller footprint Rollers	Toothed surfaces
Material particle size	>2mm
Binding agent	Mixed paper sludge
Temperature	80-90°C
Humidity	20-25%
Compression ratio(r) = channel diameter (L) / channel length (d)	L/d=6-8

BIBLIOGRAPHIE

- Adam, G., et Duncan, H. (2001). Development of a sensitive and rapid method for the measurement of total microbial activity using fluorescein diacetate (FDA) in a range of soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 33(7-8): 943-951.
- Adeyinka G.C., et Moodley, B. (2018). Effect of aqueous concentration of humic acid on the sorption of polychlorinated biphenyls onto soil particle grain sizes. *Journal of Soils and Sediments*: 19: 1543–1553.
- Aitken, M.N., Evans, B., et Lewis, J.G. (1998). Effect of applying paper mill sludge to arable land on soil fertility and crop yields. *Soil use and management*, 14(4): 215-222.
- Alemi, H., Kianmehr, M.H., and Borghae, A.M. (2010). Effect of pellet processing of fertilizer on slow-release nitrogen in soil. *Asian Journal of Plant Sciences*, 9(2): 74-80.
- Ali-Akbari, G., Hossein-Kianmehr, M., Sarvastani, Z.A.T., et Hamzekhanlu, M.Y. (2011). The effect of pellet fertilizer application on corn yield and its components. *African Journal of Agricultural Research*, 6(10): 2364-2371.
- Amberg, H.R. (1984). Sludge dewatering and disposal in the pulp and paper industry. *Journal Water Pollution Control Federation*: 56(8): 962-969.
- Annabi, M., Bahri, H., et Latiri, K. (2009). Statut organique et respiration microbienne des sols du nord de la Tunisie. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, 3 : 401-408.
- Arous, S. (2019). Traitements thermo-chimiques des copeaux de bois pour la production des granules énergétiques. Mémoire de maîtrise, Université du Québec en Abitibi-

- Témiscamingue. 148 p. Disponible en ligne : <https://depositum.ugat.ca/id/eprint/847/> (Consulté le 20 Janvier 2020).
- Baddi, G.A., Hafidi, M., Gilard, V., et Revel, J.C. (2003). Characterization of humic acids produced during composting of olive mill wastes: Elemental and spectroscopic analyses (FTIR and ^{13}C -NMR). *Agronomie*, 23: 661–666.
- Barnhisel, R., et Bertsch, P.M. (1983). Aluminum. *Methods of Soil Analysis: Part 2 Chemical and Microbiological Properties*, 9: 275-300.
- Barriga, S., Méndez, A., Cámara, J., Guerrero, F., et Gascó, G. (2010). Agricultural valorisation of de-inking paper sludge as organic amendment in different soils. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 99: 981-986.
- Baziramakenga, R., et Simard, R.R. (2001). Effect of deinking paper sludge compost on nutrient uptake and yields of snap bean and potatoes grown in rotation. *Compost science & utilization*, 9(2): 115-126.
- Baziramakenga, R., Lalande, R.R., et Lalande, R. (2001). Effect of de-inking paper sludge compost application on soil chemical and biological properties. *Canadian Journal of Soil Science*, 81(5): 561-575.
- Beauchamp, C. J., Charest, M.-H. et Gosselin, A. (2002). Examination of environmental quality of raw and composting de-inking paper sludge. *Chemosphere*, 46: 887-895.
- Beauchamp, C.J., Simao-Beauvoir, A.M., Beaulieu, C., et Chalifour, F.P. (2006). Confirmation of *E. coli* among other thermotolerant coliform bacteria in paper mill effluents, wood chips screening rejects and paper sludges. *Water Research* 40: 2452-2462.
- Béjaoui, I., Kolsi-Benzina, N., Sappin-Didier, V., et Munoz, M. (2016). Health risk assessment in calcareous agricultural soils contaminated by metallic mining activity under Mediterranean Climate. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 44: 1385-1395.

- Belhadeh, W. (2016). Développement de granules améliorés à base de bouleau blanc et de graines de canola. Mémoire de maîtrise, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, 232 p. Disponible en ligne : <https://depositum.uqat.ca/id/eprint/670/1/Belhadeh,%20Williams.pdf> (Consulté le 20 Janvier 2020).
- Belkheir, Z., 1996. Recherche d'un consortium microbien pour composter des boues papetières secondaires. Mémoire de maîtrise, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique. 169 p. Disponible en ligne : <http://espace.inrs.ca/id/eprint/6310/1/Belkheir.pdf> (Consulté le 20 Janvier 2020).
- Bernal, M.P., Albuquerque, J., et Moral, R. (2009). Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review. *Bioresource Technology*, 100: 5444–5453.
- Bispo, A., Andersen, L., Angers, D.A., Bernoux, M., Brossard, M., Cécillon, L., et Lhuillery, C. (2017). Accounting for carbon stocks in soils and measuring GHGs emission fluxes from soils: do we have the necessary standards? *Frontiers in Environmental Science*. Disponible en ligne : <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fenvs.2017.00041/full> (Consulté le 20 Janvier 2020).
- Bolan, N.S., et Duraisamy, V.P. (2003). Role of inorganic and organic soil amendments on immobilisation and phytoavailability of heavy metals: a review involving specific case studies. *Soil Research*, 41(3): 533-555.
- Bouajila, K., Jeddi, F.B., et Sanaa, M. (2014). Effet de la décomposition des résidus de sulla (*Hedysarum coronarium* L.) sur l'évolution des caractéristiques chimiques de deux types de sol en climat aride Tunisien (Decomposition's Effect of sulla residues (*Hedysarum coronarium* L.) on the chemical evolution characteristics of

two soil's types under Tunisian arid climate). *Journal of Materials and Environmental Science*, 5: 723-730.

Bourdages, J.L. (1993). Paper recycling in Canada: A new reality. Parliamentary Research Branch, Library of Parliament, Ottawa, ON, Canada. Disponible en ligne: <http://publications.gc.ca/Collection-R/LoPBdP/BP/bp356-f.htm> (Consulté le 24 October 2018).

Brebu M., et Vasile C. (2010). Thermal degradation of lignin—a review. *Cellulose Chemistry & Technology*, 44: 353-365.

Breton, M.H.E.B. (2008). Recyclage agricole des cendres de bois au Québec—État de la situation, impacts et bonnes pratiques agro-environnementales. *Agrosolutions*, 19 (2) : 18-33.

Brookes, P.C., Landman, A., Pruden, G., et Jenkinson, D. (1985). Chloroform fumigation and the release of soil nitrogen: a rapid direct extraction method to measure microbial biomass nitrogen in soil. *Soil biology and biochemistry*, 17: 837-842.

Brouillette, F. (1996). Valorisation des boues de désencrage par combustion. Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, Canada. 81 p Disponible en ligne : <http://depot-e.uqtr.ca/id/eprint/4981/1/000623588.pdf> (Consulté le 20 January 2020).

Brouillette, M., Trepanier, L., Gallichand, J., et Beaucham, C. (1996). Composting of deinking sludge with forced aeration. *Canadian Agricultural Engineering*, 38 (2): 115.

Cabral, F., et Vasconcelos, E. (1993). Agricultural use of combined primary/secondary pulpmill sludge. *Agrochimica*, 37: 409-417.

- Camberato, J., Gagnon, B., Angers, D., Chantigny, M., et Pan, W. (2006). Pulp and paper mill by-products as soil amendments and plant nutrient sources. *Canadian journal of soil science*, 86: 641-653.
- Campbell, A. G., Zhang, X., et Tripepi, R.R. (1995). Composting and evaluating a pulp and paper sludge for use as a soil amendment/mulch. *Compost Science & Utilization*, 3(1): 84-95.
- Campitelli, P., et Ceppi, S. (2008). Effects of composting technologies on the chemical and physicochemical properties of humic acids. *Geoderma*, 144: 325-333.
- CEAEQ. (2015). Détermination des dibenzo-para-dioxines polychlorés et dibenzofuranes polychlorés: Dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. *MA. 400-DF 1.1, Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs, Gouvernement du Québec*, 33 p.
- Centre D'expertise En Analyse Environnementale Du Québec (CEAEQ). (2014) Détermination de l'azote ammoniacal : méthode colorimétrique automatisée avec le salicylate de sodium, MA. 300 – N 2.0, Rév. 2, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, Gouvernement du Québec, 14 p.
- Chan, K., et Heenan, D. (1996). The influence of crop rotation on soil structure and soil physical properties under conventional tillage. *Soil and Tillage Research*, 37: 113-125.
- Chantigny, M.H., Pelster, D.E., Perron, M.H., Rochette, P., Angers, D.A., Parent, L.-É., Massé, D., et Ziadi, N. (2013). Nitrous oxide emissions from clayey soils amended with paper sludges and biosolids of separated pig slurry. *Journal of environmental quality*, 42(1): 30-39.

- Chantigny, M., et Angers, D. (2005). Activités microbiologiques et qualité des sols: quoi de neuf sous nos pieds. Colloque en environnement: « des outils d'intervention à notre échelle », Centre de Référence en Agriculture et Agroalimentaire du Québec. 10 p. Disponible en ligne : https://www.agrireseau.net/agroenvironnement/documents/Chantigny_Angers.pdf (Consulté le 20 Janvier 2020).
- Chantigny, M.H., Angers, D.A., et Beauchamp, C.J. (2000a). Active carbon pools and enzyme activities in soils amended with de-inking paper sludge. *Canadian Journal of Soil Science*, 80: 99-105.
- Chantigny, M.H., Angers, D.A., et Beauchamp, C.J. (2000b). Decomposition of de-inking paper sludge in agricultural soils as characterized by carbohydrate analysis. *Soil Biology and Biochemistry*, 32(11-12): 1561-1570.
- Charbonneau, H., Hébert, M., et Jaouich, A. (2001). Portrait de la valorisation agricole des matières résiduelles fertilisantes au Québec, partie 2: Contenu en éléments fertilisants et qualité environnementale. *Vecteur environnement*, 34: 56-60.
- Charest, M.H., et Beauchamp, C.J. (2002). Composting of de-inking paper sludge with poultry manure at three nitrogen levels using mechanical turning: behavior of physico-chemical parameters. *Bioresource technology*, 81: 7-17.
- Charest, M.H., Antoun, H., et Beauchamp, C.J. (2004). Dynamics of water-soluble carbon substances and microbial populations during the composting of de-inking paper sludge. *Bioresource Technology*, 91(1): 53-67.
- Cheng, J., Zhou, F., Si, T., Zhou, J., et Cen, K. (2018). Mechanical strength and combustion properties of biomass pellets prepared with coal tar residue as a binder. *Fuel Processing Technology*, 179: 229-237.

- Chevallier, T., Hmaidi, K., Kouakoua, E., Bernoux, M., Gallali, T., Toucet, J., Jolivet, C., Deleporte, P., et Barthès, B.G. (2015). Physical protection of soil carbon in macroaggregates does not reduce the temperature dependence of soil CO₂ emissions. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 178: 592-600.
- Clemente, R., Hartley, W., Riby, P., Dickinson, N.M., et Lepp, N.W. (2010). Trace element mobility in a contaminated soil two years after field-amendment with a greenwaste compost mulch. *Environmental pollution*, 158(5) : 1644-1651.
- CRAAQ, (2010). Guide de référence en fertilisation, 2e édition. Centre de Référence en Agriculture et Agroalimentaire du Québec.473 p.
- Diehl, R., et Carpentier, C.D. 1978. The structural chemistry of indium phosphorus chalcogenides. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 34(4): 1097-1105.
- Djerroud, L. (2017). Valorisation de la boue de désencrage pour la production de composites bois-polymère, Mémoire de maîtrise, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue. 156 p. Disponible en ligne : <https://depositum.uqat.ca/id/eprint/700/1/Djerroud%2C%20Lila.pdf> (Consulté le 20 Janvier 2020).
- Du C., et Zhou J. (2011). Application of infrared photoacoustic spectroscopy in soil analysis. *Applied Spectroscopy Reviews*, 46 (5): 405–422.
- Duff, S. J., and Murray, W.D. (1996). Bioconversion of forest products industry waste cellulose to fuel ethanol: a review. *Bioresource technology*: 55(1), 1-33.
- El Ouagoudi, El Fels, L., Winterton, P., Lemée, L., Amblès, A., et Hafidi, M. (2014). Study of humic acids during composting of ligno-cellulose waste by Infra-red spectroscopic and thermogravimetric/thermal differential analysis. *Compost science & utilization*, 22(3): 188-198.

- El Ouaquoudi, F.Z., El Fels, L., Lemée, L., Amblès, A., and Hafidi, M. (2015). Evaluation of lignocelullose compost stability and maturity using spectroscopic (FTIR) and thermal (TGA/TDA) analysis. *Ecological Engineering*, 75: 217-222.
- El Ouazzani, D.C., Mansouri, K., et Fokam, C.B. (2013). Etude préliminaire de la valorisation des boues de papeterie comme matières premières secondaires dans les mortiers de ciment Portland. *Revue Nature & Technology*, 9: 13
- Faubert, P., Barnabé, S., Bouchard, S., Côté, R., et Villeneuve, C. (2016). Pulp and paper mill sludge management practices: What are the challenges to assess the impacts on greenhouse gas emissions? *Resources, Conservation and Recycling*, 108: 107-133.
- Faubert, P., Bélisle, C.L., Bertrand, N., Bouchard, S., Chantigny, M.H., Paré, M.C., Rochette, P., Ziadi, N., et Villeneuve, C. (2019). Land application of pulp and paper mill sludge may reduce greenhouse gas emissions compared to landfilling. *Resources, Conservation and Recycling*, 150: 104415.
- Faubert, P., Lemay-Bélisle, C., Bertrand, N., Bouchard, S., Chantigny, M.H., Durocher, S., Pare, M.C., Rochette, P., Tremblay, P., et Ziadi, N. (2017). Greenhouse gas emissions following land application of pulp and paper mill sludge on a clay loam soil. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 250: 102-112.
- Fierro, A., Angers, D.A., et Beauchamp, C.J. (1999). Restoration of ecosystem function in an abandoned sandpit: Plant and soil responses to paper de-inking sludge. *Journal of applied ecology*, 36: 244–253.
- Fierro, A., Angers, D., et Beauchamp, C. (2000). Decomposition of paper de-inking sludge in a sandpit minesoil during its revegetation. *Soil Biology Biochemistry*. 32: 143–150.

- Fierro, A., Norrie, J., Gosselin, A., et Beauchamp, C.J. (1997). Deinking sludge influences biomass, nitrogen and phosphorus status of several grass and legume species. *Canadian journal of soil science*, 77(4): 693-702.
- Filiatrault, P., Camiré, C., Norrie, J.P., et Beauchamp, C.J. (2006). Effects of de-inking paper sludge on growth and nutritional status of alder and aspen. *Resources Conservation Recycling*, 48(3): 209–226.
- Föhr, J., Ranta, T., Suikki, J., et Soininen, H. (2017). Manufacturing of torrefied pellets without a binder from different raw wood materials in the pilot plant. *Wood Research*, 62(3): 481-494.
- Fukushima, M., et Tatsumi, K. (2001). Degradation pathways of pentachlorophenol by photo-Fenton systems in the presence of iron (III), humic acid, and hydrogen peroxide. *Environmental science & technology*, 47 (21): 12391-12399.
- Fukushima, M., Sawada, A., Kawasaki, M., Ichikawa, H., Morimoto, K., Tatsumi, K., et Aoyama, M. (2003). Influence of humic substances on the removal of pentachlorophenol by a biomimetic catalytic system with a water-soluble iron (III)–porphyrin complex. *Environmental Science & Technology*, 37 (5): 1031–1036.
- Fukushima, M., Yamamoto, M., Komai, T., et Yamamoto, K. (2009). Studies of structural alterations of humic acids from conifer bark residue during composting by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry using tetramethylammonium hydroxide (TMAH-py-GC/MS). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 86: 200–206.
- Gagnon, B., Ziadi, N., Côte, C., et Foisy, M. (2010). Environmental impact of repeated applications of combined paper mill biosolids in silage corn production. *Canadian Journal of Soil Science*, 90(1): 215-227.
- Gagnon, B., Ziadi, N., et Lafond, J. (2004). Valorisation des boues mixtes de papeteries en grandes cultures et en productions horticoles: leur impact sur le rendement, les propriétés du sol et l'environnement. Agriculture et agroalimentaire Canada. *Agrosol*, 15: 4-9.

- Gagnon, B., Ziadi, N., Rochette, P., Chantigny, M.H., et Angers, D.A. (2011). Fertilizer source influenced nitrous oxide emissions from a clay soil under corn. *Soil Science Society of America Journal*, 75(2): 595-604.
- Gea, T., Artola, A., et Sánchez, A. (2005). Composting of de-inking sludge from the recycled paper manufacturing industry. *Bioresource Technology*, 96: 1161-1167.
- Golueke, C.G. (1972). Composting: a study of the process and its principles. Emmaus Rodale Press, Pennsylvania, 110 p.
- Gopinathan, M., et Thirumurthy, M. (2012). Evaluation of phytotoxicity for compost from organic fraction of municipal solid waste and paper & pulp mill sludge. *Environmental research, engineering and management*, 59(1): 47-51.
- Guemiza, K., Coudert, L., Mercier, G., Tran, L.H., Metahni, S., Blais, J.F., et Mercier, G. (2019). Removal of Potential Toxic Inorganic and Organic Compounds from Contaminated Soils by Alkaline Leaching with Surfactant. *Soil and Sediment Contamination*, 28: 513-527.
- Guo, Q., Cui, H., Lei, J., Kang, M., Wang, X., Li, Y., Chen, J., et Wang, H. (2012). Enhanced optical angular momentum in cylinder waveguides with negative-index metamaterials. *Journal of Optics*, 14(4): 45-70.
- Haddar, M., Elloumi, A., Koubaa, A., Bradai, C., Migneault, S., et Elhalouani, F. (2018). Synergetic effect of *Posidonia oceanica* fibres and deinking paper sludge on the thermo-mechanical properties of high-density polyethylene composites. *Industrial Crops and Products*, 121: 26-35.
- Haddar, M., Elloumi, A., Koubaa, A., Bradai, C., Migneault, S., et Elhalouani, F. (2017). Effect of High Content of Deinking Paper Sludge (DPS) on the Reinforcement of HDPE. *Journal of Polymers and the Environment*, 25: 617-627.

- Halsall, D.M., et Gibson, A.H. (1989). Nitrogenase activity of a range of diazotrophic bacteria on straw, straw breakdown products and related compounds. *Soil Biology and Biochemistry*, 21(2): 291-298.
- Hamdi, H., Hechmi, S., Khelil, M.N., Zoghalmi, I.R., Benzarti, S., Mokni-Tlili, S., Hassen, A., et Jedidi, N. (2019). Repetitive land application of urban sewage sludge: Effect of amendment rates and soil texture on fertility and degradation parameters. *Catena*, 172: 11-20.
- Havlin, J.L. (2014). Soil: Fertility and Nutrient Management. In *Encyclopedia of Natural Resources Land*: 460-469.
- Haynes, R.J., et Naidu, R. (1998). Influence of lime, fertilizer and manure applications on soil organic matter content and soil physical conditions: a review. *Nutrient cycling in agroecosystems*, 51: 123-137.
- Hébert, M. (2015). Guide sur le recyclage des matières résiduelles fertilisantes: critères de référence et normes réglementaires—Édition 2015. Québec. ISBN- 978-2-550-72954-9, 216 p.
- Hendershot, W., Lalande, H., Duquette, M. (1993). Soil reaction and exchangeable acidity. Soil sampling and methods of analysis 2. *Canadian Society of Soil Science*, M.R. Carter, E.G. Gregorich, 1234 p.
- Hénin, S. (1976). Cours de physique du sol. I. Texture, structure aération. Document Technique, O.R.S.T.O.M, France, 28: 1-159.
- Hernández-Apaolaza, L., Gasco, J.M., et Guerrero, F. (2000). Initial organic matter transformation of soil amended with composted sewage sludge. *Biology and fertility of soils*, 32(5): 421-426.
- Houot, S., Pons, M.N., Pradel, M., Caillaud, M.A., Savini, I., et Tibi, A. (2014). Valorisation des matières fertilisantes d'origine résiduares sur les sols à

usage agricole et forestiers. Impacts agronomiques, environnementaux, socio-économiques. Résumé de l'expertise scientifique collective. Irstea; INRA, 8 p.

Janzen, H.H. (2004). Carbon cycling in earth systems—a soil science perspective. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 104(3): 399-417.

Janzen, H.H., Desjardins H.R.L., Asselin J.M.R. et Grace B. (1998). The health of our air: Toward sustainable agriculture in Canada. Agriculture & Agri Food Canada. 109 p.

Jemai, I., Aissa, N.B., Guirat, S.B., Ben-Hammouda, M., et Gallali, T. (2013). Impact of three and seven years of no-tillage on the soil water storage, in the plant root zone, under a dry subhumid Tunisian climate. *Soil and tillage research*, 126: 26-33.

Jenkinson, D.S., et Rayner, J.H. (1977). The turnover of soil organic matter in some of the Rothamsted classical experiments. *Soil science*, 123(5): 298-305.

Jenkinson, D., et Powlson, D. (1976). The effects of biocidal treatments on metabolism in soil—I. Fumigation with chloroform. *Soil Biology and Biochemistry*, 8: 167-177.

Kabata-Pendias, A. (2010). Trace elements in soils and plants. CRC press. 4e edition, 520 p.

Kaliyan, N., Morey, R.V., White, M.D., et Doering, A. (2009). Roll press briquetting and pelleting of corn stover and switchgrass. *Transactions of the ASABE*, 52(2): 543-555.

Karim, M., Daryaei, M.G., Torkaman, J., Oladi, R., Ghanbary, M.A.T., et Bari, E (2016). In vivo investigation of chemical alteration in oak wood decayed by *Pleurotus ostreatus*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 108: 127-132.

- Kechaou, M. (2019). Valorisation de la boue de désencrage pour la fabrication des panneaux de fibres à basse densité. Mémoire de maîtrise, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue. 160 p. Disponible en ligne : <https://depositum.uqat.ca/id/eprint/850/>
- Kissel, D.E., Bidwell, O.W., et Kientz, J.F. (1982). Leaching classes of Kansas soils [Nitrogen fertilizer, nitrate, soil permeability to water]. Bulletin-Kansas Agricultural Experiment Station (USA). no. 641.
- Kissel, J.C., Henry, C.L. et Harrison, R.B. (1992) Potential emissions of volatile and odorous organic compounds from municipal solid waste composting facilities. *Biomass and Bioenergy*, 3(3-4): 181-194
- Kleber, M., et Johnson, M.G. (2010). Advances in understanding the molecular structure of soil organic matter: implications for interactions in the environment. *In Advances in agronomy*, 106: 77-142.
- Kolb, S., et Horn, M.A. (2012). Microbial CH₄ and N₂O consumption in acidic wetlands. *Frontiers in microbiology*, 3: 78-89.
- Koubaa, A., et Migneault, S. (2013). Potentiel des cendres issues de la combustion de la biomasse forestière pour la production de granules pour la fertilisation sylvicole. Rapport, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, p 27.
- Kuzyakov, Y., (2010). Priming effects: interactions between living and dead organic matter. *Soil Biology and Biochemistry*, 42: 1363-1371.
- Laganière, J., Angers, D.A., Paré, D., Bergeron, Y., et Chen, H.Y. (2011). Black spruce soils accumulate more uncomplexed organic matter than aspen soils. *Soil Science Society of America Journal*, 75(3): 1125-1132.
- Laganière, J., Cavard, X., Brassard, B.W., Paré, D., Bergeron, Y., et Chen, H.Y. (2015). The influence of boreal tree species mixtures on ecosystem carbon storage and fluxes. *Forest Ecology and Management*, 354: 119-129.

- Lal, R. (2004). Soil carbon sequestration impacts on global climate change and food security. *Science*, 304(5677): 1623-1627.
- Lal, R., et Kimble, J.M. (1997). Conservation tillage for carbon sequestration. *Nutrient cycling in agroecosystems*, 49(1-3): 243-253.
- Larney, F.J., et Angers, D.A. (2012). The role of organic amendments in soil reclamation: a review. *Canadian Journal of Soil Science*, 92: 19-38.
- Lebourg, A., Sterckeman, T., Ciesielski, H., et Proix, N. (1996). Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces du sol. *Agronomie*, EDP Sciences : 201-215. Disponible en ligne : <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00885788/document> (Consulté le 20 Janvier 2020).
- Legrain, X., Berding, F., Dondeyne, S., Schad, P., et Chapelle, J. (2018). Base de référence mondiale pour les ressources en sols 2014. Système international de classification des sols pour nommer les sols et élaborer des légendes de cartes pédologiques. Mise à jour 2015. Rapport sur les ressources en sols du monde N° 106. FAO, Rome. 216 p. Disponible en ligne : <http://www.fao.org/3/i3794fr/I3794FR.pdf> (Consulté le 20 Janvier 2020).
- Lévesque, V., Rochette, P., Hogue, R., Jeanne, T., Ziadi, N., Chantigny, M.H., Dorais, M., et Antoun, H. (2020). Greenhouse gas emissions and soil bacterial community as affected by biochar amendments after periodic mineral fertilizer applications. *Biology and Fertility of Soils*, 56: 907-925.
- Lévesque, V., Rochette, P., Ziadi, N., Dorais, M., et Antoun, H. (2018). Mitigation of CO₂, CH₄ and N₂O from a fertigated horticultural growing medium amended with biochars and a compost. *Applied Soil Ecology*, 126: 129-139.

- Lim, S.L., Lee, L.H., et Wu, T.Y. (2016). Sustainability of using composting and vermicomposting technologies for organic solid waste biotransformation: recent overview, greenhouse gases emissions and economic analysis. *Journal of Cleaner Production*, 111: 262-278.
- Lim, S.S., Kwak, J.H., Lee, S.I., Lee, D.S., Park, H.J., Hao, X., et Choi, W.J. (2010). Compost type effects on nitrogen leaching from Inceptisol, Ultisol, and Andisol in a column experiment. *Journal of soils and sediments*, 10: 1517-1526.
- Linn, D.M., Doran, J.W., (1984). Effect of water-filled pore space on carbon dioxide and nitrous oxide production in tilled and nontilled soils 1. *Soil Science Society of America Journal*, 48: 1267-1272.
- Littell, R.C., Milliken, G.A., Stroup, W.W., Wolfinger, R.D., et Oliver, S., (2006). SAS for mixed models. SAS Institute. Inc., Cary, NC, 814 p.
- Liu, Z., Jiang, Y., Liu, X., Zeng, G., Shao, B., Liu, Y., et He, X. (2019). Silver chromate modified sulfur doped graphitic carbon nitride microrod composites with enhanced visible-light photoactivity towards organic pollutants degradation. *Composites Part B: Engineering*, 173: 91-106.
- Lorenz, K., et Lal, R. (2014). Soil organic carbon sequestration in agroforestry systems. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 34(2): 443-454.
- Luce, M.S., Grant, C.A., Ziadi, N., Zebarth, B.J., O'Donovan, J.T., Blackshaw, R.E., Harker, K.N., Johnson, E.N., Gan, Y., et Lafond, G.P. (2016). Preceding crops and nitrogen fertilization influence soil nitrogen cycling in no-till canola and wheat cropping systems. *Field crops research*, 191: 20-32.
- Majumder, R., Livesley, S.J., Gregory, D., et Arndt, S.K. (2015). Storage management influences greenhouse gas emissions from biosolids. *Journal of environmental management*, 151: 361-368.

- Marouani, E., Benzina, N.K., Ziadi, N., Bouslimi, B., Abouda, A., et Koubaa, A., (2019). Deinking sludge compost stability and maturity assessment using Fourier transform infrared spectroscopy and thermal analysis. *Waste Management & Research*, 37: 1043-1057.
- Martin, M.J., Serra, E., Ros, A., Balaguer, M.D., et Rigola, M. (2004). Carbonaceous adsorbents from sewage sludge and their application in a combined activated sludge-powdered activated carbon (AS-PAC) treatment. *Carbon*, 42(7): 1389-1394.
- Masunga, R.H., Uzokwe, V.N., Mlay, P.D., Odeh, I., Singh, A., Buchan, D., et De Neve, S. (2016). Nitrogen mineralization dynamics of different valuable organic amendments commonly used in agriculture. *Applied Soil Ecology*, 101: 185-193.
- Maynard, D., Kalra, Y., et Crumbaugh, J. (1993). Nitrate and exchangeable ammonium nitrogen. Soil sampling and methods of analysis 1. *Canadian Society of Soil Science*, 92: 385-583.
- Mehlich, A. (1984). Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. *Communications in soil science and plant analysis*, 15: 1409-1416.
- Michel, F.C., Quensen, J., et Reddy, C.A. (2001). Bioremediation of a PCB-contaminated soil via composting. *Compost science & utilization*, 9(4): 274-284.
- Migneault, S., Koubaa, A., Perré, P., et Riedl, B. (2015). Effects of wood fiber surface chemistry on strength of wood-plastic composites. *Applied Surface Science*, 343: 11-18.
- Migneault, S., Koubaa, A., Riedl, B., Nadji, H., Deng, J., et Zhang, S.T. (2011). Binderless fiberboard made from primary and secondary pulp and paper sludge. *Wood and fiber Science*, 43(2): 180-193.

- Montagnini, F., et Nair, P.K.R. (2004). Carbon sequestration: an underexploited environmental benefit of agroforestry systems. In *New vistas in agroforestry*, Dordrecht: 281-295.
- Monte, M.C., Fuente, E., Blanco, A., et Negro, C. (2009). Waste management from pulp and paper production in the European Union. *Waste Management*, 29: 293–308.
- Mozaffari, M., et Hays, H.C. 2019. Effect of a Newly Developed Pelleted Papermill Biosolids on Crop and Soil. *Journal of Agricultural Chemistry and Environment*, 9: 1-3.
- Murphy, J., et Riley, J.P. (1962), A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica chimica acta*, 27: 31-36.
- Mustin, M. (1987). Le compost : Gestion de la matière organique, Paris (France) Eds. Francois Dubusc, 954 p.
- Nabuurs, G.J., et Sikkema, R. (2001). International Trade in Wood Products: Its Role in the Land Use Change and Forestry Carbon Cycle. *Climatic Change*, 49(4), 377-395.
- Nabuurs, G.J., Pussinen, A., Van Brusselen, J., et Schelhaas, M.J. (2007). Future harvesting pressure on European forests. *European Journal of Forest Research*, 126(3), 391-400.
- Nakanishi, K., Goto, T., et Ohashi, M. (1957). Infrared spectra of organic ammonium compounds. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 30: 403-408.
- NCASI, 2005. International Council of Forests and Paper Associations by the National Council for Air and Stream Improvement, Inc. Calculation Tools for Estimating Greenhouse Gas Emissions from Pulp and Paper Mills. Version 11. 140 p.

- Nelson, D.W., et Sommers L. (1982). Total carbon, organic carbon, and organic matter
1. Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties,
(methodsofsoilan2). Purdue University; Zesr Lafayette, Indiana: 539–579.
- Nemati, M., Caron, J., et Gallichand, J. (2000). Using Paper Deinking Sludge to
Maintain Soil Structural Form Field Measurements. *Soil Science Society of
America Journal*, 64: 275-285.
- Nielsen, N.P.K., Holm, J.K., et Felby, C. (2009). Effect of fiber orientation on
compression and frictional properties of sawdust particles in fuel pellet
production. *Energy & Fuels*, 23 : 3211-3216.
- Nunes, J.R., Cabral, F., et López-Piñeiro, A. (2008). Short-term effects on soil
properties and wheat production from secondary paper sludge application on two
Mediterranean agricultural soils. *Bioresource Technology*, 99: 4935-4942.
- Öhlinger, R. (1996). Dehydrogenase activity with the substrate TTC. *Methods in soil
biology*: 241-243.
- Olsen, S.R. (1954). Estimation of available phosphorus in soils by extraction with
sodium bicarbonate. United States Department of Agriculture; Washington, 939:
1-20.
- Pandey, K., et Pitman, A. (2003). FTIR studies of the changes in wood chemistry
following decay by brown-rot and white-rot fungi. *International biodeterioration
& biodegradation*, 52: 151-160.
- Parkinson, J., et Allen, S. (1975). A wet oxidation procedure suitable for the
determination of nitrogen and mineral nutrients in biological material.
Communications in soil science and plant analysis, 6: 1-11.
- Pauwels, J., Van Ranst, E., Verloo, M., et Mvondo Ze, A. 1992. Manuel de laboratoire
de pedologie: methodes d'analyses de sols et de plantes, equipement, gestion de

- stocks de verrerie et de produits chimiques. Publications Agricoles, A.G.C.D., Bruxelles, Belgium, 180 p.
- Perrono, P. (1999). Les micropolluants métalliques des boues de stations d'épuration urbaine et l'épandage agricole. Mémoire DEP, Université de Picardie, Amiens, 62 p.
- Phinney, R. (2003). U.S. Washington, DC: U.S. *Patent and Trademark Office*, 6: 582-637.
- Quevauviller, P., Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Rubio, R., Ure, A., et Muntau, H. (1997). Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. *Science of the Total Environment*, 205(2-3): 223-234.
- Rashid, M., Barry, D., et Goss, M. (2006). Paper mill biosolids application to agricultural lands: benefits and environmental concerns with special reference to situation in Canada. *Soil Environment*, 25: 85-98.
- Recyc-Québec, (2015). Bilan 2015 de la gestion des matières résiduelles au Québec. Disponible en ligne : <https://www.recyc-quebec.gouv.qc.ca/sites/default/files/documents/bilan-gmr-2015.pdf> (Consulté le 20 janvier 2020).
- Reynier, N., J.F. Blais, G. Mercier, et S. Besner. (2014). Decontamination of metals, pentachlorophenol, and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans polluted soil in alkaline conditions using an amphoteric biosurfactant. *Environmental Technology*, 35: 177–86.
- Richards, J.E. (1993). Chemical characterization of plant tissue. Soil sampling and methods of analysis: 115-139.

- Rochette, P., Bertrand, N., Carter, M., et Gregorich, E. (2008). Soil-surface gas emissions. Soil sampling and methods of analysis. CRC Press, Boca Raton, FL: 851-861.
- Royer-Tardif, S., Whalen, J., and Rivist, D. (2019). Can alkaline residuals from the pulp and paper industry neutralize acidity in forest soils without increasing greenhouse gas emissions? *Science of the Total Environment*, 663: 537-547.
- Rymar, V.T., Udzhukhu, A.C., Parkhomenko, V.D., Pivovarov, A.A., Steba, V.K., et Smirnova, E. S. (1989). Effect of different forms of nitrogen fertilizers on rice productivity. *Fiziologiya i biokhimiya kul'turnykh rastenii= Physiology and biochemistry of cultivated plants*, 21: 97-101.
- Saarsalmi, A., et Mälkönen, E. (2001). Forest fertilization research in Finland: a literature review. *Scandinavian Journal of Forest Research*, 16: 514-535.
- SAS Institute Inc. 2008. Using SAS to Parse External Data Cary, NC, USA, Ateliers de travaux pratiques, 14 p. Disponible en ligne: <https://support.sas.com/resources/papers/proceedings/pdfs/sgf2008/190-2008.pdf> (accessed on 20 June 2020).
- Scott, G.M., et Smith, A. (1995). Sludge characteristics and disposal alternatives for the pulp and paper industry. In *Tappi International Environmental Conference*. Tappi Press: 269-270.
- SCP/RAC, (2017). Persistent organic pollutants (POPs). Regional Activity Centre for Sustainable Consumption and Production, Barcelona, Spain. Diponible en ligne : <http://www.cprac.org/en/projects/persistent-organic-pollutants-pops> (accessed 20 April 2018).
- Senesi N. (1989). Composted materials as organic fertilizers. *Science of the Total Environment*, 81: 521–542.

- Sheela, N.R, Muthu S., et Krishnan S.S. (2010). FTIR, FT Raman and UV-Visible Spectroscopic analysis on Metformin hydrochloride. *Asian Journal of Chemistry* 22: 49-50.
- Shi, W., Yao, H., et Bowman, D. (2006). Soil microbial biomass, activity and nitrogen transformations in a turfgrass chronosequence. *Soil Biology and Biochemistry*, 38: 311-319.
- Simard, R.R., Baziramakenga, R., Yelle, S., et Coulombe, J. (1998). Effects of de-inking paper sludges on soil properties and crop yields. *Canadian Journal of Soil Science*, 78: 689-697.
- Smidt, E., et Tintner, J. (2007). Application of differential scanning calorimetry (DSC) to evaluate the quality of compost organic matter. *Thermochimica acta*, 459(1-2): 87-93.
- Smith, P., Bustamante, M., Ahammad, H., Clark, H., Dong, H., Elsiddig, E.A., Haberl, H., Harper, R., House, J., et Jafari, M. (2014). Agriculture, forestry and other land use (AFOLU). Climate change 2014: mitigation of climate change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press: 811-922.
- Smook, G.A. (2002). Handbook for pulp & paper technologists. 3rd edition. Angus Wilde publications, Vancouver BC, Canada. 419 p.
- Som, M.P., Lemée, L., et Amblès, A. (2009). Stability and maturity of a green waste and biowaste compost assessed on the basis of a molecular study using spectroscopy, thermal analysis, thermodesorption and thermochemolysis. *Bioresource technology*, 100: 4404-4416.
- Soucy, J., Koubaa, A., Migneault, S., et Riedl, B. (2016). Chemical composition and surface properties of paper mill sludge and their impact on high density

polyethylene (HDPE) composites. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 36: 77-93.

Stelte, W., Sanadi, A.R., Shang, L., Holm, J.K., Ahrenfeldt, J., et Henriksen, U.B. (2012). Recent developments in biomass pelletization—A review. *BioResources*, 7(3): 4451-4490.

Sumner, M.E., 1993. Sodic soils-New perspectives. *Soil Research*, 31: 683-750.

Sylvis, (2009). The biosolids emissions assessment model (BEAM): a method for determining greenhouse gas emissions from Canadian biosolids management practices. Canadian Council of Ministers of the Environment. Rapport, 200 p. Disponible en ligne: https://www.ccme.ca/files/Resources/waste/biosolids/beam_final_report_1432.pdf (Consulté le 24 Mai 2020).

Tard, A., Gallotti, S., Leblanc, J.C., et Volatier, J. L. (2006). Exposition de la population française aux dioxines, furanes et PCB de type dioxines. *Bulletin epidemiologique-afssa*, 1: 3-5.

Tessier, A., Campbell, P.G., et Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 51(7): 844-851.

Tian, G., Chiu, C.Y., Franzluebbers, A.J., Oladeji, O.O., Granato, T.C., et Cox, A.E. (2015). Biosolids amendment dramatically increases sequestration of crop residue-carbon in agricultural soils in western Illinois. *Applied Soil Ecology*, 85: 86-93.

Tisdale, S.L., Nelson, W.L., et Beaton, J.D. (1985). Soil fertility and fertilizers. Collier Macmillan Publishers Company, New York, 754 p.

- Trepanier, L., Gallichand, J., Caron, J., et Theriault, G. (1998). Environmental effects of deinking sludge application on soil and soilwater quality. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 41: 62-79.
- USEPA, A. (1994). Plain English Guide to the EPA Part 503 Biosolids Rule US EPA/832/r-93/003. *Environmental Protection Agency Office of Wastewater Management, Washington DC*. Disponible en ligne: <https://www.epa.gov/biosolids/plain-english-guide-epa-part-503-biosolids-rule> (Consulté le 20 Janvier 2020).
- Van der Perre, R., Jonard, M., André, F., Nys, C., Legout, A., et Ponette, Q. (2012). Liming effect on radial growth depends on time since application and on climate in Norway spruce stands. *Forest ecology and management*, 281: 59-67.
- Van Soest, P.J., et Wine R.H. (1968). Determination of lignin and cellulose in acid-detergent fiber with permanganate. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 51: 780-785.
- Vance, E., Brookes, P., et Jenkinson, D. (1987). An extraction method for measuring soil microbial biomass C. *Soil biology and Biochemistry*, 19: 703-707.
- Verdi, L., Napoli, M., Santoni, M., Dalla Marta, A., et Ceccherini, M.T. (2019). Soil carbon dioxide emission flux from organic and conventional farming in a long-term experiment in Tuscany. 2019 IEEE International Workshop on Metrology for Agriculture and Forestry (MetroAgriFor). *Journal of Microelectromechanical Systems*, 7: 85-89.
- Vikman, M., Karjomaa, S., Kapanen, A., Wallenius, K., et Itävaara, M. (2002). The influence of lignin content and temperature on the biodegradation of lignocellulose in composting conditions. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 59: 591-598.
- Waksman, S.A., et Hutchings I.J. (1936). Decomposition of lignin by microorganisms. *Soil Science*, 42: 119-130.

- Wang, Q.W., Zhou, P., et Zhou, D.Q. (2010). Research on dynamic carbon dioxide emissions performance, regional disparity and affecting factors in China. *China Industrial Economics*, 1(1): 45-54.
- Watkins, N., et Barraclough, D. (1996). Gross rates of N mineralization associated with the decomposition of plant residues. *Soil Biology and Biochemistry*, 28(2): 169-175.
- Wei, W., Isobe, K., Shiratori, Y., Nishizawa, T., Ohte, N., Otsuka, S., et Senoo, K. (2014). N₂O emission from cropland field soil through fungal denitrification after surface applications of organic fertilizer. *Soil Biology and Biochemistry*, 69: 157-167.
- Wu, G.L., Liu, Z.H., Zhang, L., Chen, J.M., et Hu, T.M. (2010). Long-term fencing improved soil properties and soil organic carbon storage in an alpine swamp meadow of western China. *Plant and Soil*, 332(1-2): 331-337.
- Wu, P., Zhang, Q., Dai, Y., Zhu, N., Dang, Z., Li, P., et Wang, X. (2011). Adsorption of Cu (II), Cd (II) and Cr (III) ions from aqueous solutions on humic acid modified Ca-montmorillonite. *Geoderma*, 164(3-4): 215-219.
- Wu, T., Liu, X., Liu, Y., Cheng, M., Liu, Z., Zeng, G., et He, Q. (2020). Application of QD-MOF composites for photocatalysis: *Energy production and environmental remediation. Coordination Chemistry Reviews*, 403: 97-130.
- Xu, J., Tang, C., et Chen, Z.L. (2006). The role of plant residues in pH change of acid soils differing in initial pH. *Soil Biology and Biochemistry*, 38: 709-719.
- Yu, H.Q., Fang, H.H.P., et Tay, J.H. (2001). Enhanced sludge granulation in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors by aluminum chloride. *Chemosphere*, 44(1): 31-36.

- Zalba, P., Amiotti, N.M., Galantini, J.A., et Pistola, S. (2016). Soil humic and fulvic acids from different land-use systems evaluated by E4/E6 ratios. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 47: 1675-1679.
- Zeghdani, R. (2014). Déshydratation et valorisation énergétique des boues papetières. MS Thésis, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue. 143 p.
- Zhang, L., LeBoeuf, E.J., et Xing, B. (2007). Thermal analytical investigation of biopolymers and humic- and carbonaceous-based soil and sediment organic matter. *Environmental Science Technology*, 41: 4888–4894.
- Zhou, H., Zhang, D., Wang, P., Liu, X., Cheng, K., Li, L., Zheng, J., Zhang, X., Zheng, J., et Crowley, D. (2017). Changes in microbial biomass and the metabolic quotient with biochar addition to agricultural soils: A Meta-analysis. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 239: 80-89.
- Ziadi, N., Gagnon, B., et Nyiraneza, J., (2013). Crop yield and soil fertility as affected by papermill biosolids and liming by-products. *Canadian Journal of Soil Science*, 93: 319-328.