

Titre: Caractérisation d'un milieu filtrant pour le traitement par
Title: biofiltration d'un effluent gazeux industriel contaminé aux DCB

Auteur: Marie-Julie Gravel
Author:

Date: 1998

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Gravel, M.-J. (1998). Caractérisation d'un milieu filtrant pour le traitement par
Citation: biofiltration d'un effluent gazeux industriel contaminé aux DCB [Master's thesis,
École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
<https://publications.polymtl.ca/6772/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/6772/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Réjean Samson, & Christophe Guy
Advisors:

Programme: Unspecified
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CARACTÉRISATION D'UN MILIEU FILTRANT POUR LE TRAITEMENT PAR
BIOFILTRATION D'UN EFFLUENT GAZEUX INDUSTRIEL CONTAMINÉ AUX
DCB

MARIE-JULIE GRAVEL

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)

AOÛT 1998



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-37445-9

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

CARACTÉRISATION D'UN MILIEU FILTRANT POUR LE TRAITEMENT PAR
BIOFILTRATION D'UN EFFLUENT GAZEUX INDUSTRIEL CONTAMINÉ AUX
DCB

présenté par : GRAVEL Marie-Julie

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. PERRIER, Michel, Ph.D., président

M. SAMSON, Réjean, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. GUY, Christophe, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. KLVANA, Danilo, Ph.D., membre

À Louis

REMERCIEMENTS

La réalisation de ce projet n'aurait pu être possible sans la collaboration de plusieurs personnes. Je tiens tout d'abord à remercier M. Réjean Samson pour la confiance qu'il a investie en moi dès le début. Il a su me transmettre son enthousiasme, sa vision et son souci de rigueur et d'efficacité. Je désire également remercier M. Christophe Guy pour son support scientifique et la pertinence de ses conseils.

Je tiens également à souligner la participation de Madame Sandra Estrela, qui à travers les nombreuses heures passées au laboratoire, a su me conseiller avec une générosité sans borne et une grande pédagogie. Sa rigueur, sa sensibilité et la qualité de son travail resteront pour moi un exemple à suivre. Je me dois de remercier Madame Manon Leduc dont l'aide précieuse et généreuse est toujours accompagnée de bonne humeur.

J'aimerais également remercier de tout cœur M. François Roberge pour son support scientifique, son aide précieuse et surtout son amitié. Je désire de même souligner la collaboration de M. Frédéric Shooner. Son esprit critique et son souci de cohérence ont beaucoup apporté à ce projet.

De plus, je remercie le *Conseil de recherche en sciences naturelles et en génie du Canada* ainsi que toutes les entreprises partenaires de la Chaire pour leur appui financier.

Je tiens à témoigner ma plus profonde reconnaissance à Louis et à ma famille pour leurs encouragements, leurs conseils, leur patience et leur amour sans limite. Un merci tout spécial à Julie pour sa rousseur. Je tiens finalement à remercier tous les étudiants et le personnel de la Chaire qui ont su faire de cette équipe une source de motivation et de ressources inestimable.

RÉSUMÉ

La biofiltration est une technologie de contrôle de la pollution utilisée depuis plusieurs années comme procédé de traitement des effluents gazeux contaminés. Elle a été choisie pour traiter un effluent gazeux contaminé aux dichlorobenzènes (DCB) provenant d'une unité de traitement par désorption d'eaux souterraines contaminées.

Ce projet est le fruit d'une collaboration entre une raffinerie de la région de Montréal et la Chaire industrielle CRSNG en bioprocédés d'assainissement des sites de l'École Polytechnique de Montréal. Les objectifs généraux du projet sont de sélectionner et caractériser un milieu filtrant ainsi que de valider la technologie de biofiltration pour le traitement des DCB en phase gazeuse.

La méthodologie proposée pour répondre à ces objectifs est divisée en trois parties : la sélection de l'inoculum et du milieu filtrant, la caractérisation physique, chimique et microbiologique du milieu sélectionné et finalement, une démonstration à l'échelle pilote avec un courant d'air artificiellement contaminé aux DCB. La sélection de l'inoculum et du milieu filtrant ainsi que la caractérisation microbiologique sont réalisées à l'aide d'essais de minéralisation. Afin d'optimiser à la fois le temps et les ressources disponibles, des plans expérimentaux statistiques ont été utilisés pour la majorité de ces études. Les étapes de caractérisation physique et chimique ont été effectuées en parallèle

par des laboratoires externes et ceux de la Chaire. Le biofiltre pilote est une unité de 1,80 m de hauteur et de 0,57 m de diamètre, remplie de 0,4 m³ de milieu filtrant. Le montage comprend également une tour d'humidification, des ports d'échantillonnage (pour la phase gazeuse et le milieu filtrant) et différents appareils de mesure (rotamètre, manomètre et thermomètre) pour suivre l'évolution des conditions opératoires. La contamination de l'air acheminé au biofiltre est assurée par bullage d'un courant secondaire dans du 1,2-DCB liquide maintenu à température constante.

Les micro-organismes qui sont responsables de la biodégradation des DCB dans le biofiltre proviennent des sols contaminés aux DCB prélevés sur le site de la raffinerie. Cet inoculum est un des constituants du milieu filtrant, qui contient par ailleurs de la tourbe horticole dépoussiérée, du fumier de poulet composté et des copeaux d'érable. La caractérisation physique et chimique de ce milieu filtrant a démontré qu'il possède des propriétés avantageuses; il présente en effet des caractéristiques physiques (contenu en eau, densité et porosité) de nature à assurer un écoulement gazeux homogène et sans trop de perte de charge et une composition chimique favorable à la croissance et à l'activité microbiennes(quantité et variété des nutriments, pH).

La caractérisation microbiologique du milieu filtrant a porté sur trois aspects. Premièrement, une étude statistique de l'influence des caractéristiques physico-chimiques du milieu filtrant révèle que le pH et la température ont une influence majeure sur la minéralisation des contaminants. La capacité de minéralisation du 1,2-DCB

diminue de façon substantielle dans un milieu filtrant acide (pH de 6,0). Cette influence du pH a des conséquences majeures pour le cas étudié ici, étant donné le risque d'acidification du milieu associé au traitement biologique de contaminants chlorés. Cette étude suggère également qu'une température de 25°C est optimale pour la minéralisation du 1,2-DCB.

Une deuxième étude statistique dévoile la présence d'interactions entre les DCB et le naphthalène, ce dernier contaminant présentant un effet inhibiteur sur la minéralisation des DCB en induisant une augmentation de la période de latence ainsi qu'une diminution des taux de minéralisation des DCB. Cette étude révèle par ailleurs que les interactions entre les deux DCB ne sont pas significatives.

La dernière étude concerne l'influence de la concentration des contaminants en phase gazeuse sur leur minéralisation. Cette étude démontre l'effet toxique potentiel des contaminants sur la population bactérienne du milieu filtrant, particulièrement en ce qui a trait aux DCB, qui, à partir de 10 ppmv, induisent une augmentation de la durée de la période de latence et une diminution des taux de minéralisation et de croissance bactérienne.

La démonstration à l'échelle pilote permet de montrer l'excellent potentiel du procédé de biofiltration pour le traitement des DCB en phase gazeuse. L'unité pilote de 0,4 m³ peut traiter des charges allant jusqu'à 52,1 g DCB/m³milieu filtrant•h avec une efficacité

d'enlèvement maximale de 90%. La première phase de l'opération (jours 0-35) est caractérisée par une adaptation des micro-organismes à la charge organique alimentée, un assèchement progressif du milieu filtrant et de piètres performances d'enlèvement. La deuxième phase de l'opération (jours 35-67) consiste en diverses mesures de rémediation destinées à l'amélioration des performances. Ces mesures démontrent l'influence du contenu en eau du milieu filtrant et du temps de résidence sur les performances d'enlèvement dans l'unité. En effet, un contenu en eau trop faible ($< 50\%$ massique) et un temps de résidence trop court (< 2 minutes) diminuent la capacité d'élimination et l'efficacité d'enlèvement. Finalement, une étude de l'écoulement gazeux dans le biofiltre permet de caractériser l'hydrodynamique dans le milieu filtrant. Cette étude révèle d'une part, que les temps de séjours dans le milieu filtrant sont plus courts que prévu et d'autre part, qu'un rebrassage du milieu filtrant pourrait être nécessaire à moyen terme afin de réuniformiser l'écoulement.

also included a pre-humidification system, sampling ports (for the gas phase and the media), and several measurement tools (rotameter, manometer and thermometer) for the monitoring of operating conditions. Contamination of the influent stream was accomplished by bubbling a secondary airstream in liquid 1,2-DCB that was maintained at a constant temperature.

The microorganisms responsible for the DCBs biodegradation in the biofilter were collected from the contaminated soils located at refinery site. In addition to the inoculum, the filtering media consisted of peat moss, composted chicken manure and maple chips. The determination of the physical and chemical characterization of the selected media served to demonstrate its favorable properties, namely to insure homogeneous gas flow without a high head loss, and a chemical composition that allows for good microbial growth and activity.

The microbiological characterization of the filtering media covered three aspects. First, a statistical study of the physical and chemical characteristics of the media revealed that pH and temperature have a major influence on the mineralization of the contaminants. The mineralisation of 1,2-DCB decreases significantly in an acid environment (pH=6.0). Keeping in mind the risk of acidification of the filtering media in the biological treatment of chlorinated contaminants, the influence of pH has major consequences for the present study. A temperature of 25°C was observed to be optimal for the mineralisation of 1,2-DCB.

A second statistical study demonstrated the presence of interactions between DCB and naphthalene. The latter acts as an inhibitor for the mineralisation of DCB. More specifically, it increases the lag period, and reduces the mineralisation rate of DCB. Furthermore, the study showed that the interactions between the two DCB are insignificant.

The effect of the contaminant concentration in the gas phase on their mineralisation was the object of the last study. This study demonstrated the potential toxic effects of the contaminants on the media's bacterial population, particularly for the DCBs. From 10 ppmv, an increase in the lag period and a decrease in both the mineralization and microbial growth rates were observed.

The pilot scale biofilter studies served to demonstrate excellent potential of this technology for the treatment of DCB contaminated effluents. The 0,4 m³ pilot biofilter was able to treat mass loadings of up to 52.1 g DCB/m³ media•h with a maximum efficiency of 90%. An adaptation of the microorganisms to the contaminant loading, a progressive drying of the media, as well as low and highly variable levels of performance were observed in the first phase of operation (day 0-35). Modifications to operating conditions were undertaken in the second phase (day 35-67) in order to increase the performance level. The modifications to the operating conditions demonstrated the influence of the media water content and the residence time in the biofilter on the elimination capacity. Namely, a decrease in the water content (below 50

wt%) and in the residence time (below 2 minutes) was shown to alter elimination capacity and removal efficiency.

A qualitative characterization of the hydrodynamics of the filtering media was the object of the last study, which showed that the residence time in the filtering media are less than anticipated. Furthermore, mixing could be necessary in order to restore a homogeneous distribution of the gas flow in the filtering media.

TABLES DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	iv
REMERCIEMENTS.....	v
RÉSUMÉ.....	vii
ABSTRACT.....	xi
TABLE DES MATIÈRES.....	xv
LISTE DES TABLEAUX.....	xxi
LISTE DES FIGURES.....	xxiii
LISTE DES SIGLES ET ABBRÉVIATIONS.....	xxvii
LISTE DES ANNEXES.....	xxviii
PARTIE I INTRODUCTION.....	1
1. INTRODUCTION.....	2
1.1 CONTEXTE DU PROJET.....	2
1.2 PROBLÉMATIQUE DU PROJET.....	5
1.3 HYPOTHÈSE DE RECHERCHE ET OBJECTIFS.....	6
1.4 MÉTHODOLOGIE.....	8

2. REVUE DE LITTÉRATURE.....	11
2.1 LES DICHLOROBENZÈNES	11
2.1.1 PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES.....	13
2.1.2 DEVENIR DANS L'ENVIRONNEMENT.....	14
2.2 TRAITEMENTS DES EFFLUENTS GAZEUX.....	15
2.2.1 TECHNOLOGIES DE TRAITEMENT	16
2.2.2 TRAITEMENT DES PRODUITS CHLORÉS PAR BIOFILTRATION	17
2.3 LA BIOFILTRATION	20
2.3.1 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT	20
2.3.2 APPLICATIONS	21
2.3.3 MILIEU FILTRANT.....	22
2.3.3.1 Composition du milieu filtrant	23
2.3.3.2 Micro-organismes.....	23
2.3.3.3 Propriétés physico-chimiques du milieu filtrant.....	25
2.3.4 PARAMÈTRES OPÉRATOIRES.....	33
2.3.4.1 Charge organique.....	33
2.3.4.2 Débit et temps de résidence	36
2.3.4.3 Complexité de l'alimentation	36
2.3.4.4 Hydrodynamique.....	39
2.3.4.5 Pertes de charge.....	39
2.3.5 CARACTÉRISATION DES PERFORMANCES.....	42

3. MATÉRIEL ET MÉTHODES	43
3.1 CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU MILIEU FILTRANT	43
3.1.1 <i>Composition du milieu filtrant</i>	43
3.1.2 <i>Caractérisation physique et chimique du milieu filtrant</i>	44
3.1.2.1 Propriétés physiques.....	44
3.1.2.2 Composition chimique.....	45
3.1.2.3 Caractéristiques physico-chimiques.....	46
3.2 CARACTÉRISATION MICROBIOLOGIQUE DU MILIEU FILTRANT	47
3.2.1 <i>Dénombrements bactériens</i>	47
3.2.2 <i>Essais de minéralisation</i>	49
3.2.2.1 Développement d'un microcosme en phase gazeuse.....	49
3.3 ÉTUDES EN MODE STATIQUE	55
3.3.1 <i>Influence des caractéristiques physico-chimiques du milieu filtrant sur la minéralisation des contaminants</i>	55
3.3.2 <i>Interactions entre les contaminants</i>	57
3.3.3 <i>Influence de la concentration des contaminants sur leur minéralisation</i>	59
3.4 ÉTUDES À L'ÉCHELLE PILOTE	61
3.4.1 <i>Description du montage</i>	61
3.4.1.1 Analyse des échantillons gazeux	63
3.4.1.2 Analyses des échantillons de milieu filtrant	64
3.4.2 <i>Méthodologie employée pour les études à l'échelle pilote</i>	65
3.4.2.1 Phase de démarrage	65
3.4.2.2 Phase de rémédiation	68

PARTIE II PRÉSENTATION ET DISCUSSION DES RÉSULTATS	74
4. SÉLECTION ET CARACTÉRISATION DU MILIEU FILTRANT	75
4.1 SÉLECTION DU MILIEU FILTRANT.....	76
4.1.1 <i>Sélection de l'inoculum</i>	77
4.1.1.1 Minéralisation des DCB dans le sol.....	77
4.1.1.2 Caractéristiques de l'inoculum sélectionné	79
4.1.1.3 Minéralisation des contaminants dans le milieu filtrant	81
4.2 INFLUENCE DES CONSTITUANTS DU MILIEU FILTRANT SUR LA MINÉRALISATION DES CONTAMINANTS.....	86
4.2.1 <i>Influence des constituants du milieu filtrant</i>	86
4.2.2 <i>Influence de la proportion d'inoculum dans le milieu filtrant</i>	88
4.3 CARACTÉRISATION PHYSIQUE ET CHIMIQUE DU MILIEU FILTRANT SÉLECTIONNÉ	91
4.3.1 <i>Propriétés physiques</i>	91
4.3.2 <i>Composition chimique</i>	93
5. CARACTÉRISATION MICROBIOLOGIQUE DU MILIEU FILTRANT	96
5.1 INFLUENCE DES CARACTÉRISTIQUES DU MILIEU FILTRANT SUR LA MINÉRALISATION DES DCB	97
5.1.1 <i>Choix des caractéristiques étudiées</i>	97
5.1.2 <i>Choix des modalités pour le plan statistique</i>	99
5.1.3 <i>Influence des caractéristiques du milieu filtrant</i>	100
5.1.3.1 Influence de la température.....	102
5.1.3.2 Influence du pH.....	104
5.1.3.3 Influence du temps.....	107
5.1.3.4 Influence du contenu en eau	108

5.2 INTERACTIONS ENTRE LES CONTAMINANTS.....	110
5.2.1 Influence de la présence de 1,4-DCB et de naphthalène sur la minéralisation du 1,2-DCB....	114
5.2.2 Influence de la présence de 1,2-DCB et de naphthalène sur la minéralisation du 1,4-DCB....	118
5.2.3 Influence de la présence de 1,2-DCB et de 1,4-DCB sur la minéralisation du naphthalène....	123
5.2.4 Implications technologiques de la présence d'interactions entre les contaminants	128
5.3 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DES CONTAMINANTS SUR LEUR MINÉRALISATION	129
5.3.1 Influence de la concentration du 1,2-DCB sur sa minéralisation	130
5.3.2 Influence de la concentration du 1,4-DCB sur sa minéralisation	133
5.3.3 Influence de la concentration du naphthalène sur sa minéralisation.....	136
5.3.4 Quantification de l'influence de la concentration.....	138
6. ÉTUDE À L'ÉCHELLE PILOTE.....	140
6.1 PHASE DE DÉMARRAGE	141
6.1.1 Évolution des paramètres opératoires	142
6.1.2 Évolution des propriétés physico-chimiques du milieu filtrant.....	144
6.1.3 Évolution de l'activité microbienne.....	148
6.2 PHASE DE RÉMÉDIATION.....	151
6.2.1 Augmentation du contenu en eau.....	151
6.2.2 Diminution du débit gazeux.....	153
6.2.3 Étude de l'écoulement gazeux dans le milieu filtrant	154
6.2.4 Évolution des caractéristiques physico-chimiques du milieu filtrant pendant la phase de rémédiation.....	157
6.2.5 Comparaison des résultats avec les données recueillies sur le procédé industriel.....	157
6.2.6 Comparaison des performances avec les données rapportées dans la littérature.....	160

PARTIE III CONCLUSION 162

7. CONCLUSION..... 163

8. RECOMMANDATIONS 167

9. BIBLIOGRAPHIE 170

Tableau 5.2 Importance relative des effets étudiés sur la minéralisation du 1,2-DCB...	115
Tableau 5.3 Importance relative des effets étudiés sur la minéralisation du 1,4-DCB...	120
Tableau 5.4 Importance relative des effets étudiés sur la minéralisation du naphtalène	125
Tableau 5.5 Paramètres caractéristiques de la minéralisation du 1,2-DCB à différentes concentrations.....	131
Tableau 5.6 Effet de la concentration de 1,2-DCB sur le taux de croissance microbienne.....	132
Tableau 5.7 Paramètres caractéristiques de la minéralisation du 1,4-DCB pour différentes concentrations.....	134
Tableau 5.8 Effet de la concentration en 1,4-DCB sur le taux de croissance microbienne.....	135
Tableau 5.9 Paramètres caractéristiques de la minéralisation du naphtalène à différentes concentrations.....	137
Tableau 6.1 Performances d'enlèvement rapportées dans la littérature.....	161

Figure 5.1 Résultats de suivi du procédé à pleine échelle et choix des valeurs pour l'étude de l'influence des propriétés physico-chimiques.....	99
Figure 5.2 Influence de la température sur la minéralisation du 1,2-DCB (pour un contenu en eau de 55% massique et un pH de 7,5).....	103
Figure 5.3 Influence du pH sur la minéralisation du 1,2-DCB (pour un contenu en eau de 55% massique et une température de 25°C).....	106
Figure 5.4 Influence du temps sur la minéralisation du 1,2-DCB	108
Figure 5.5 Influence du contenu en eau sur la minéralisation du 1,2-DCB (pour un pH de 7,5 et une température de 25°C).....	109
Figure 5.6 Paramètres caractéristiques des courbes de minéralisation (tiré de Millette <i>et al.</i> , 1995)	112
Figure 5.7 Interactions avec le 1,2-DCB.....	114
Figure 5.8 Influence de la présence de naphthalène et de 1,4-DCB sur les paramètres caractéristiques de la minéralisation du 1,2-DCB	117
Figure 5.9 Interactions avec le 1,4-DCB.....	119

Figure 5.10 Influence de la présence de naphthalène et de 1,2-DCB sur les paramètres caractéristiques de la minéralisation du 1,4-DCB	122
Figure 5.11 Interactions avec le naphthalène	124
Figure 5.12 Influence de la présence des DCB sur les paramètres caractéristiques de la minéralisation du naphthalène.....	127
Figure 5.13 Influence de la concentration de 1,2-DCB sur sa minéralisation	130
Figure 5.14 Influence de la concentration de 1,4-DCB sur sa minéralisation	133
Figure 5.15 Influence de la concentration de naphthalène sur sa minéralisation	136
Figure 6.1 Performances d'enlèvement pendant la phase de démarrage (o charge organique en g DCB/m ³ h; □ capacité d'élimination en g DCB/m ³ h; ▲ efficacité d'enlèvement en %)	144
Figure 6.2 Évolution du contenu en eau du milieu filtrant pendant la phase de démarrage.....	145
Figure 6.3 Évolution du pH du milieu filtrant pendant la phase de démarrage	146
Figure 6.4 Évolution de la température du milieu filtrant pendant la phase de démarrage	147

Figure 6.5 Évolution de la capacité de minéralisation au port d'échantillonnage 1.....	149
Figure 6.6 Évolution de la capacité de minéralisation au port d'échantillonnage 2.....	149
Figure 6.7 Performances d'enlèvement pendant la phase de rémédiation (o charge organique en g DCB/m ³ h; □ capacité d'élimination en g DCB/m ³ h; ▲ efficacité d'enlèvement en %)	152
Figure 6.8 Distribution des temps de séjour dans l'unité pilote (236 ± 16 l/min)	156
Figure 6.9 Distribution des temps de séjour dans le biofiltre (170 ± 11 l/min).....	156

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A Protocoles expérimentaux

ANNEXE B Résultats des analyses par STATISTICA

PARTIE I

Introduction

1. INTRODUCTION

1.1 CONTEXTE DU PROJET

Le projet présenté dans ce mémoire de maîtrise s'inscrit dans le cadre d'un projet industriel issu d'une collaboration entre une raffinerie de la région de Montréal et la Chaire industrielle CRSNG sur les bioprocédés d'assainissement des sites de l'École Polytechnique de Montréal. Le projet industriel portait sur un cas de contamination d'un sol et d'une eau souterraine suite à un déversement accidentel de dichlorobenzènes (DCB). L'eau souterraine, utilisée comme eau de refroidissement dans le procédé de fabrication de l'usine, était pompée et, après utilisation, rejetée à la rivière. C'est après avoir détecté des concentrations allant jusqu'à 2 ppm de DCB dans les eaux rejetées que la compagnie a fait appel aux spécialistes de la Chaire pour concevoir un procédé de traitement pour ces eaux contaminées.

À cause de la nature très volatile des DCB, l'option d'une unité de traitement biologique des eaux a été rejetée. L'efficacité d'un tel traitement aurait en effet été diminuée par un risque élevé de volatilisation des contaminants. La seconde option utilise en quelque sorte à son avantage cette propriété du contaminant et propose un procédé de traitement en trois étapes :

- l'excavation du sol contaminé (source de la contamination des eaux souterraines) et sa mise en biopiles;
- la volatilisation des DCB dans une tour de désorption;
- le traitement par biofiltration en phase gazeuse de l'effluent gazeux contaminé ainsi obtenu.

Le schéma de procédé est présenté à la figure 1.1. Le procédé a été conçu pour traiter l'effluent liquide de l'entreprise à un débit de 90 m³/h et une concentration en DCB totaux allant jusqu'à 2 ppm. Il est également possible d'ajouter au courant d'alimentation de l'unité de biofiltration les émissions gazeuses des différents bâtiments de l'usine, lesquelles contiennent principalement du naphthalène. Ces émissions sont en effet une source de nuisance pour la population avoisinante étant donné leur forte odeur et ce, malgré leur concentration relativement faible en naphthalène (le seuil de détection olfactive de ce contaminant est de 9,4 ppb).

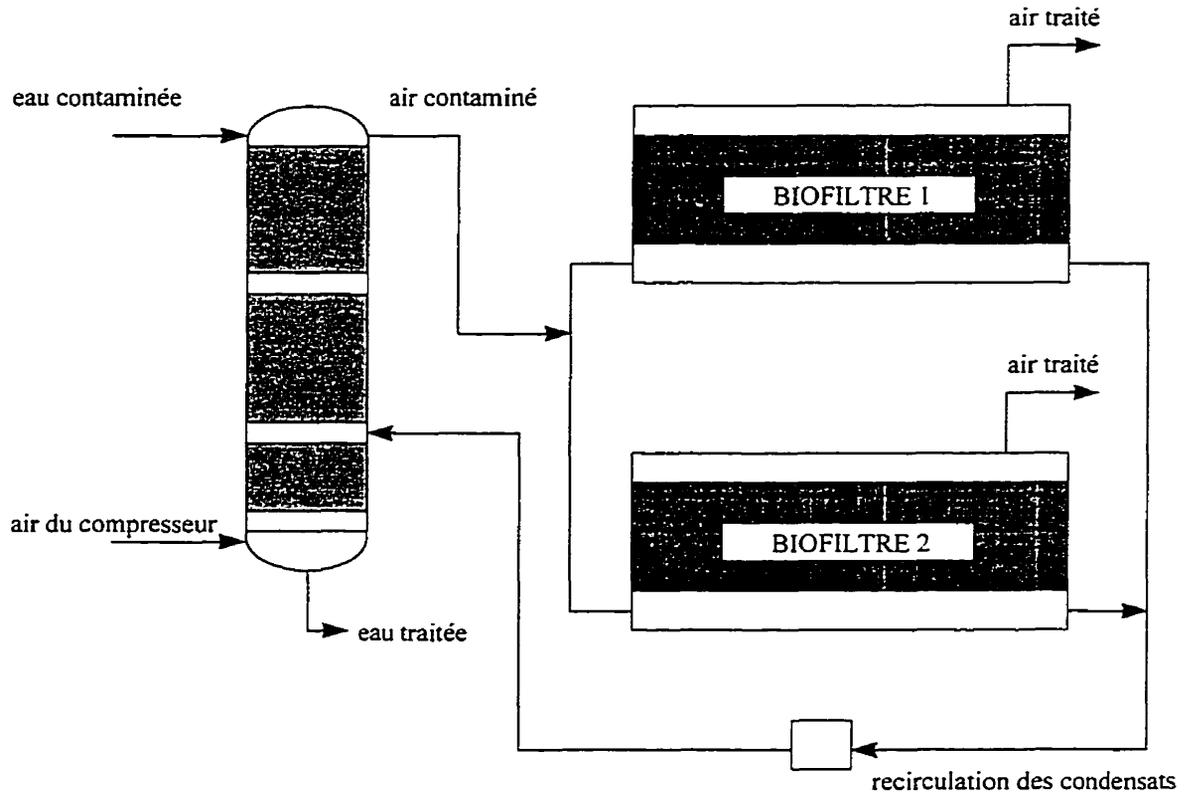


Figure 1.1 Schéma du procédé de traitement des eaux souterraines contaminées aux DCB

Le procédé a été implanté directement à pleine échelle sur le site de la raffinerie. Il a ainsi pu faire l'objet d'un suivi sur une période de quatre mois. Les débits et concentrations de l'effluent à l'entrée et à la sortie de l'unité ont permis de calculer l'efficacité d'enlèvement et le suivi de certaines propriétés du milieu filtrant, de caractériser l'évolution des conditions opératoires dans l'unité.

Cette étude préliminaire du procédé a permis d'obtenir des efficacités de traitement variant de 0 à 79 % pour les DCB et de 0 à 94 % pour le naphtalène (Roberge *et al.*, 1997). Ces résultats indiquent deux choses :

- le procédé de traitement proposé présente un bon potentiel pour cette application;
- les conditions opératoires ne sont toutefois pas optimisées.

1.2 PROBLÉMATIQUE DU PROJET

Un volet recherche a été ajouté au volet "Implantation d'un procédé de biofiltration à pleine échelle" afin de pouvoir d'une part, répondre aux questions soulevées suite au suivi du procédé implanté et d'autre part, pousser plus loin la recherche sur cette nouvelle application d'un procédé de biofiltration.

La problématique du projet de maîtrise touche donc les deux aspects fondamentaux caractérisant les procédés de biofiltration, soit l'aspect microbiologique et le comportement dynamique. L'optimisation du procédé doit se faire sur les deux fronts simultanément pour assurer une performance globale élevée.

En ce qui concerne l'aspect microbiologique, il est important de s'assurer que des conditions environnementales adéquates sont en place pour une activité microbienne optimale. Différents aspects sont à considérer : le choix de l'inoculum, sa capacité à minéraliser les contaminants visés par le traitement (soit ici les deux DCB et le naphthalène), les caractéristiques physico-chimiques (température, contenu en eau, pH), la présence d'interactions entre les contaminants, les limitations d'ordre diffusionnel et réactionnel dans le milieu filtrant.

- sélectionner et caractériser un milieu filtrant adéquat pour le traitement des dichlorobenzènes;
- démontrer la faisabilité de la technologie de biofiltration pour cette nouvelle application.

Les sous-objectifs de recherche sont divisés en trois catégories. Premièrement, les objectifs méthodologiques visent globalement le développement de techniques et de méthodologies expérimentales. Ils sont au nombre de trois :

- concevoir des plans expérimentaux adéquats pour répondre efficacement aux problématiques expérimentales rencontrées;
- développer un essai de minéralisation en phase gazeuse;
- développer des outils d'analyse des courbes de minéralisation.

La deuxième catégorie regroupe les objectifs visant la caractérisation du milieu filtrant. Il s'agit ici de parvenir à démontrer le potentiel de dégradation des contaminants par les micro-organismes du milieu filtrant et à identifier les conditions optimales ainsi que les limites de fonctionnement. Ces objectifs spécifiques sont les suivants :

- caractériser le milieu filtrant d'un point de vue physico-chimique ;
- caractériser le milieu filtrant d'un point de vue microbiologique.

Finalement, les objectifs relatifs à la validation visent à démontrer à l'échelle pilote le potentiel de l'application de la technologie de biofiltration pour le traitement des dichlorobenzènes en phase gazeuse. Ces objectifs sont au nombre de trois :

- caractériser le comportement hydrodynamique du milieu filtrant;
- caractériser la période de démarrage;
- étudier l'influence des conditions opératoires sur l'efficacité du traitement.

1.4 MÉTHODOLOGIE

La méthodologie proposée pour répondre aux objectifs énoncés à la section précédente est présentée schématiquement à la figure 1.2. Elle est divisée en trois parties : la sélection du milieu filtrant, les études en mode statique et les études en mode dynamique.

La première partie couvre essentiellement les études préliminaires nécessaires pour sélectionner un milieu filtrant performant pour cette nouvelle application du procédé de biofiltration. Elle présente la sélection de l'inoculum et du milieu filtrant, discute de l'influence des constituants sur les performances du milieu filtrant et finalement, procède à la caractérisation physique et chimique du milieu filtrant sélectionné.

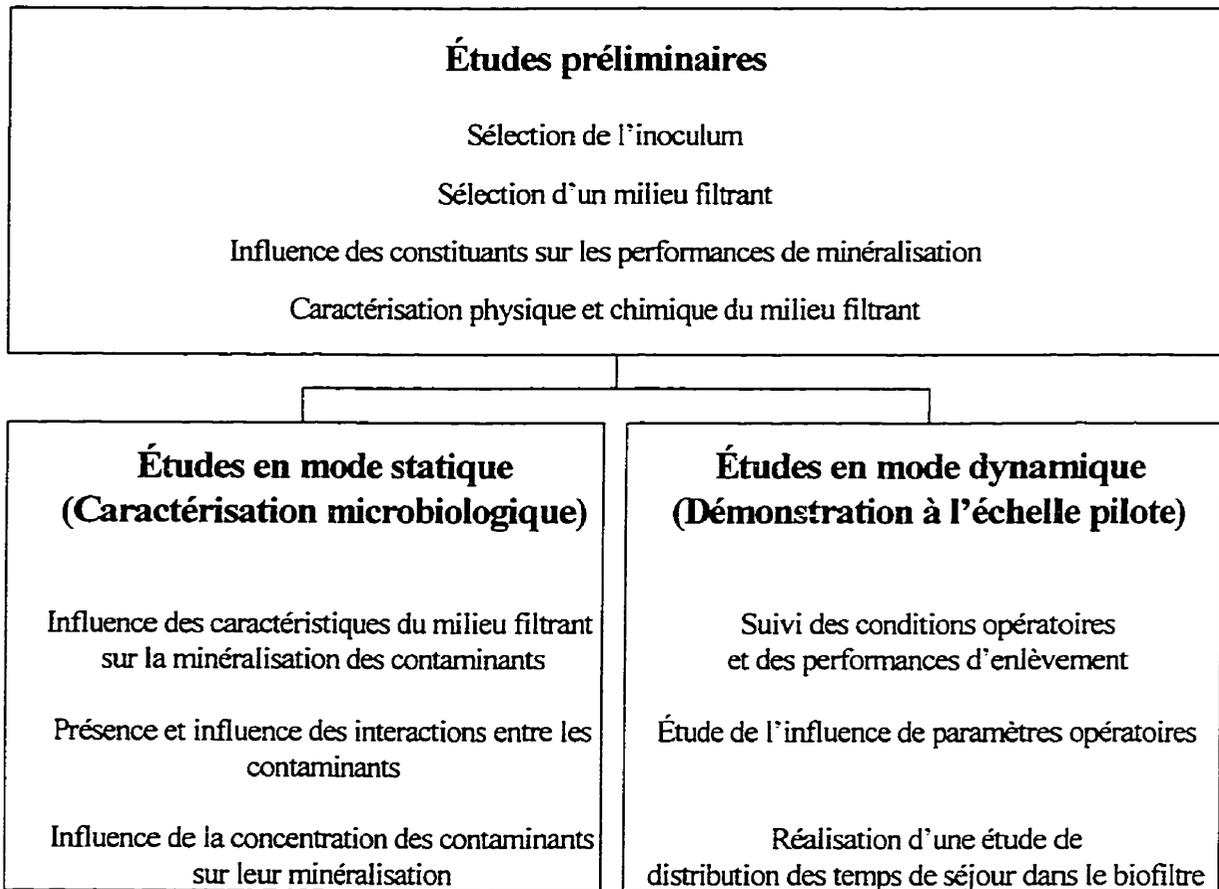


Figure 1.2 Méthodologie de recherche

La deuxième partie vise une caractérisation microbiologique du milieu filtrant. Au moyen d'essais en mode statique, les paramètres les plus susceptibles d'influencer l'activité microbienne sont étudiés de manière à pouvoir estimer les conditions opératoires optimales. Ces études portent sur l'influence des caractéristiques physico-chimiques du milieu filtrant, la présence et l'influence d'interactions entre les contaminants à traiter ainsi que sur l'influence de la concentration des contaminants en phase gazeuse.

2. REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 LES DICHLOROBENZÈNES

Depuis quelques décennies, les dichlorobenzènes (dont les structures moléculaires sont présentées à la figure 2.1) sont utilisés comme solvants, agents de transfert de chaleur, insecticides, déodorants, dégraisseurs et intermédiaires dans la synthèse de teintures et de pesticides, nettoyeurs d'égouts et de fosses septiques (Rogers *et al.*, 1989). Ils servent également de fluides capacitifs en remplacement des BPC. Cette utilisation à grande échelle a favorisé l'augmentation de leur présence dans l'environnement et ils ont été détectés dans plusieurs eaux de surface et souterraines (particulièrement celles qui ont été contaminées par "sewage disposal"; Barber, 1988), dans les égouts et dans certains tissus biologiques, notamment chez les poissons, dans certains produits laitiers ainsi que dans les tissus adipeux animaux et humains (Chaisuksant *et al.*, 1997). Ils sont identifiés comme polluants prioritaires par l'agence USEPA (Hill *et al.*, 1991).

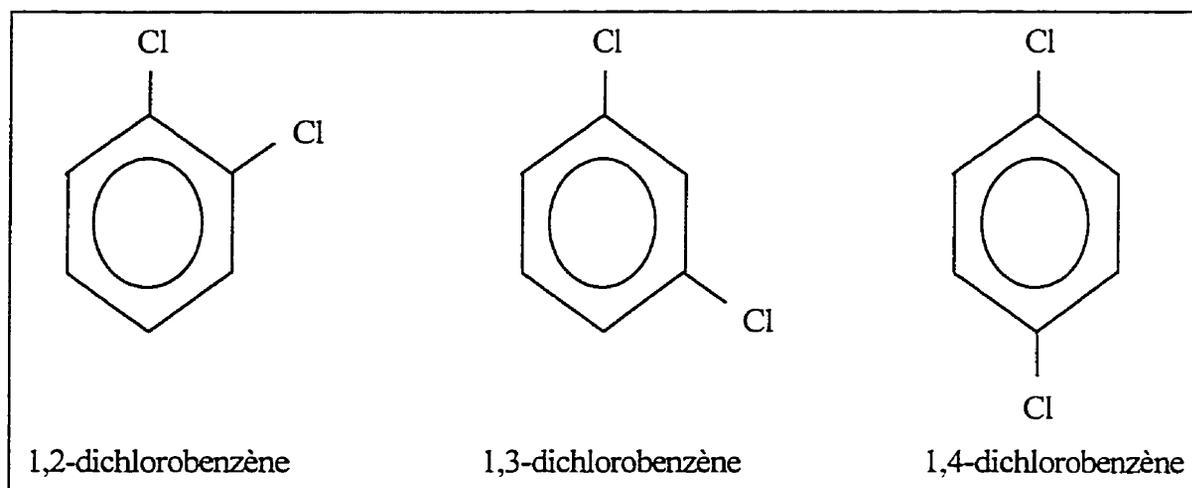


Figure 2.1 Structure moléculaire des dichlorobenzènes (DCB)

2.1.1 PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

Les dichlorobenzènes sont constitués d'un cycle benzénique auquel sont attachés deux atomes de chlore. Ces atomes sont disposés en position ortho, méta ou para, pour le 1,2-DCB, le 1,3-DCB et le 1,4-DCB respectivement. La structure moléculaire de ces trois composés est illustrée à la figure 2.1. Les principales propriétés physico-chimiques du 1,2 et du 1,4-dichlorobenzène sont résumées au tableau 2.1 (CRC, 1997).

Tableau 2.1 Propriétés physico-chimiques des dichlorobenzènes

Propriétés	1,2-DCB	1,4-DCB
Formule chimique	$C_6H_4Cl_2$	$C_6H_4Cl_2$
Poids moléculaire	147	147
Densité (g/ml)	1,3048	1,2475
Température de fusion (°C)	-16,7	52,7
Température d'ébullition (°C)	180,0	174,0
Constante d'Henry à 25°C (atm m ³ /mol)	0.00188	0.00158
Coefficient de partition octanol/eau (log K _{ow})	3,38	3,38
Pression de vapeur à 25 °C (mm Hg)	0,96	0,6
Aspect physique à 25 °C	liquide incolore, odeur fruitée	cristaux blancs, odeur de naphthalène

2.1.2 DEVENIR DANS L'ENVIRONNEMENT

Les chlorobenzènes sont chimiquement stables et leur dégradation photochimique dans les sols et les environnements aquatiques est limitée. Par contre, la biodégradation semble être le mécanisme prédominant dans l'enlèvement des chlorobenzènes de l'eau souterraine comparativement à l'adsorption et à la volatilisation (Namkung *et al.*, 1987).

La voie métabolique suivie pour la minéralisation des chlorobenzènes implique leur conversion en chlorocatéchols par des réactions consécutives de dioxygénase et diol déhydrogénase. Les chlorocatéchols sont ensuite oxydés en acides chloromuconiques par fission de l'anneau. Cette réaction est catalysée par une enzyme relativement non spécifique, catéchol 1,2-dioxygénase (Haigler *et al.*, 1988).

Les chlorobenzènes sont des liquides volatils, plus denses que l'eau (DNAPL, dense non-aqueous phase liquid) et dans plusieurs cas ont une viscosité supérieure à celle de l'eau. Lorsqu'ils sont répandus sur un sol, des études de terrain ont montré que ces contaminants étaient dans un premier temps partiellement adsorbés et biodégradés dans la zone vadose mais qu'une fois introduits dans la zone saturée, l'atténuation était beaucoup plus lente. De plus, les conditions géochimiques transitoires influencent grandement le processus d'atténuation naturelle (Barber, 1988).

2.2.1 TECHNOLOGIES DE TRAITEMENT

Les principales technologies de traitement d'effluents gazeux contaminés sont généralement classées en trois catégories: physico-chimique, thermique et biologique. Les technologies physico-chimiques les plus utilisées pour le traitement des effluents gazeux sont l'adsorption sur charbon activé, l'absorption par un solvant, la condensation, la chloration ou l'ozonation et les procédés par membrane. Ces différents procédés, sauf le dernier plus récent, sont éprouvés mais ont un inconvénient majeur. Ils ne constituent pas en eux seuls un traitement complet puisqu'ils créent dans tous les cas un courant secondaire contaminé qu'il faut traiter ou dont il faut disposer (adsorbant saturé à régénérer ou à enfouir de façon sécuritaire, absorbant ou condensat à traiter). Ils permettent par contre de récupérer les polluants et de les réutiliser ou de les valoriser.

Les technologies thermiques comprennent l'incinération thermique et catalytique. Les technologies thermiques classiques sont généralement efficaces et permettent la destruction du contaminant. Elles sont toutefois énergivores et entraînent la production de NO_x thermiques. Les technologies catalytiques sont plus récentes et encore en développement. Certains contaminants ne peuvent être traités par ces procédés à cause de problèmes d'empoisonnement des catalyseurs.

Disks (1994) sur le dichlorométhane, ceux de Oh et Bartha (1994) sur les chlorobenzènes et tous les travaux réalisés à la Chaire industrielle CRSNG sur les bioprocédés d'assainissement des sites sur le pentachlorophénol (Barbeau *et al.*, 1997; Karamanev *et al.*, 1996; Otte *et al.*, 1994).

Les produits chlorés sont des contaminants généralement assez récalcitrants à la biodégradation à cause de leur structure moléculaire. Des souches microbiennes ont toutefois montré une capacité d'adaptation surprenante en développant de nouvelles voies métaboliques ou de nouvelles enzymes pour parvenir à utiliser quelques-uns de ces contaminants comme substrat (Ottengraf *et al.*, 1986).

La problématique la plus importante en ce qui concerne le traitement biologique des produits chlorés se situe au niveau de la production d'acide chlorhydrique lors de leur minéralisation. En effet, la minéralisation des dichlorobenzènes, tout comme celle du dichlorométhane, libère deux moles de HCl par mole de contaminant biodégradée.

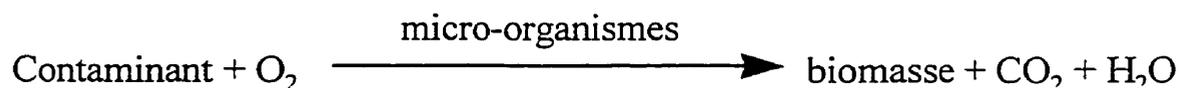
Les auteurs ayant travaillé sur le traitement du dichlorométhane par biofiltration signalent une acidification significative du milieu filtrant pendant la période d'opération de l'unité et soulignent la nécessité d'apporter un soin particulier, dans la sélection du milieu filtrant, au pouvoir tampon de ce dernier (Ergas *et al.*, 1994).

2.3 LA BIOFILTRATION

La biofiltration étant la technologie de traitement choisie pour le présent projet, elle sera décrite en profondeur dans cette section. Son principe de fonctionnement sera tout d'abord présenté, puis quelques exemples d'applications seront mentionnés. Par la suite, différents critères importants à considérer lors de la sélection du milieu filtrant seront discutés. Suivront des informations touchant les critères de conception des unités de biofiltration. Finalement, les principaux paramètres servant à caractériser la performance de telles unités seront présentés avec leur méthode de calcul.

2.3.1 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

Le processus de biofiltration se divise en deux procédés : la sorption du contaminant dans la phase liquide (solubilisation) et la transformation biologique du contaminant par les micro-organismes (biodégradation). Dans un biofiltre, ces deux procédés sont combinés dans une même unité. Les gaz circulent à travers le milieu filtrant et les contaminants ainsi que l'oxygène sont dissous dans la phase liquide entourant les particules de milieu filtrant où ils sont transformés par les micro-organismes selon la réaction suivante :



Au fur et à mesure que le courant contaminé circule à travers le milieu filtrant, les molécules de contaminant sont, soit solubilisées dans la mince couche aqueuse qui entoure les particules, soit directement adsorbées à la surface de ces dernières. Elles se trouvent en contact avec les micro-organismes et sont biodégradées. L'action des micro-organismes, en plus de débarrasser le courant des contaminants qui s'y trouvent, régénère continuellement la capacité de sorption du milieu. Un gradient de concentration est donc créé, permettant le transfert de matière continu de la phase gazeuse vers les micro-organismes. Les produits de la réaction, le CO₂ et l'eau, font par la suite le chemin inverse, diffusant à travers le biofilm vers la phase gazeuse et à l'interface de laquelle ils sont désorbés et évacués hors du biofiltre.

2.3.2 APPLICATIONS

Plusieurs travaux ont démontré l'efficacité des biofiltres pour le traitement de composés organiques volatils dans l'air. Corsi et Seed (1995) rapportent que six biofiltres différents, composés de tourbe, de compost ou d'écorce ont permis l'enlèvement de 70 à 95% des BTEX avec des taux de 6 à 64 g/m³•h. Hodge et Devinny (1994) ont montré qu'un biofiltre de compost pouvait atteindre des taux de 56 à 109 g/m³•h pour le traitement de vapeurs d'éthanol.

Quelques contaminants plus problématiques ont également pu être traités par biofiltration. Mentionnons les travaux de Ergas *et al.* (1994) sur le dichlorométhane où

une capacité d'enlèvement de plus de $15 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$ a été obtenue, ceux de Ottengraf *et al.* (1986) sur plusieurs composés xénobiotiques dont le styrène, le diméthylformamide et l'acrylonitrile ou encore ceux de Tang *et al.* (1996) sur le triéthylamine où une excellente efficacité d'enlèvement a été obtenue pour des charges allant jusqu'à $140 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$.

2.3.3 MILIEU FILTRANT

Le milieu filtrant peut être considéré comme le coeur du procédé de biofiltration. Il remplit en fait deux rôles bien spécifiques. Premièrement, il sert de port d'attache aux micro-organismes et leur fournit les conditions environnementales nécessaires à leur activité et leur survie. Deuxièmement, il adsorbe les contaminants, permettant ainsi le contact entre ces derniers et les micro-organismes (Hodge et Devigny, 1995). Selon le modèle développé par ces deux auteurs, les performances d'un biofiltre dépendent autant d'une bonne capacité de sorption que de l'activité des micro-organismes.

Pour assurer un enlèvement maximal des contaminants visés, un milieu filtrant doit remplir certaines caractéristiques générales importantes (Leson et Winer, 1991; Bohn, 1996) :

- contenir une population microbienne importante et variée;
- fournir aux micro-organismes un environnement favorable à leur activité;
- posséder une bonne capacité de rétention d'eau;

- posséder une bonne capacité de sorption;
- avoir une porosité élevée et une distribution uniforme de taille de pores;
- être stable physiquement et chimiquement;
- posséder un bon pouvoir tampon.

2.3.3.1 Composition du milieu filtrant

Différentes compositions de milieux filtrants ont été étudiées jusqu'à maintenant. Mentionnons entre autres le compost, la tourbe, le sol, les boues d'épuration ou les déchets domestiques compostés. À cette matrice de base, d'autres constituants sont souvent ajoutés. Leson et Winer (1991) suggèrent par exemple l'argile poreuse ou les billes de polystyrène pour augmenter la surface réactive et la durabilité du milieu filtrant, Corsi et Seed (1995) proposent la chaux, la craie ou les coquilles d'huîtres broyées pour augmenter le pouvoir tampon de la matrice et Tahraoui (1994) parle de copeaux de bois pour améliorer le comportement hydrodynamique du milieu filtrant.

2.3.3.2 Micro-organismes

L'activité des micro-organismes est à la base du procédé de biofiltration. De façon générale, les organismes responsables de la biodégradation des contaminants sont des bactéries, des actinomycètes et des champignons (Leson et Winer, 1991). Plusieurs travaux ont d'ailleurs visé l'identification des souches responsables de la dégradation de contaminants spécifiques, dont ceux de Ergas *et al.* (1994) sur le dichlorométhane. Tel

que mentionné plus haut, une des caractéristiques importantes d'un bon milieu filtrant est qu'il puisse fournir aux micro-organismes des conditions environnementales favorables aux populations bactériennes. Il doit donc contenir une quantité suffisante de nutriments disponibles, ainsi qu'avoir un contenu en eau, un pH et une température adéquats. Tous ces paramètres seront discutés en détail plus loin (section 2.3.3.3).

Les micro-organismes dégradeurs peuvent provenir d'une seule souche microbienne ou faire partie d'un consortium. Il est intéressant de souligner que des souches de bactéries qu'on retrouve naturellement dans le sol, la tourbe ou le compost peuvent dégrader certains produits facilement biodégradables comme l'essence (Forget, 1997). Par contre, la dégradation de contaminants plus récalcitrants va nécessiter l'intervention de souches ou de consortium spécifiques plus rares dans la nature. Le milieu filtrant pourra alors être inoculé avec des souches adaptées au contaminant, ce qui facilitera le démarrage du biofiltre et diminuera la durée de la période de latence. De même, si le courant gazeux à traiter contient plusieurs contaminants, Ottengraf (1986) suggère d'implanter un biofiltre multi-étagé où on aura pris soin d'adapter les différents étages pour un contaminant spécifique.

Lors de la mise en marche d'une unité de biofiltration, on observe une phase de latence. Cette phase, nommée la période d'acclimatation, est définie par Corsi et Seed (1995) comme étant le temps nécessaire pour que le biofiltre atteigne un régime pseudo-permanent ou encore son efficacité maximale après son démarrage. Elle correspond,

selon Leson et Winer (1991) à la période pendant laquelle la microbiota présente dans le milieu filtrant se modifie pour laisser la place aux espèces capables de métaboliser le contaminant. Selon la complexité du gaz à traiter (le nombre de contaminants), les propriétés des contaminants et les caractéristiques du milieu filtrant (Corsi et Seed, 1995), cette période peut s'étendre d'une dizaine de jours à une dizaine de semaines ou plus.

Pour réduire la période d'acclimatation, il est conseillé de procéder à l'inoculation du milieu filtrant avec des populations microbiennes déjà adaptées. Plusieurs techniques peuvent être utilisées. On peut préparer le milieu filtrant en y intégrant dès le départ une source de micro-organismes adaptés (provenant d'un sol contaminé par exemple) comme le suggère Samson (1994) ou encore préparer en laboratoire des cultures spécifiques qu'on ajoutera au milieu filtrant par la suite, tel que proposé par Ergas *et al.* (1994). Cette deuxième technique utilisée dans le cadre d'une étude portant sur la biofiltration d'un effluent gazeux contaminé au dichlorométhane a permis de réduire la période d'acclimatation de dix semaines à seulement 13 jours.

2.3.3.3 Propriétés physico-chimiques du milieu filtrant

- Humidité

Le contenu en eau du milieu filtrant est l'un des paramètres les plus importants dans l'opération d'un système de biofiltration à cause de son influence directe sur l'efficacité

d'élimination (et donc sur les performances). L'eau est en effet nécessaire au transfert des contaminants de la phase gazeuse vers les micro-organismes (diffusion dans le biofilm) ainsi que pour les réactions d'oxydation (métabolisme et survie des micro-organismes) (Williams et Miller, 1992). Il a été démontré par plusieurs auteurs (Corsi et Seed, 1995; Gostomski *et al.*, 1997; Swanson et Loehr, 1997; Yang et Allen, 1994) qu'un contenu en eau trop faible dans le milieu filtrant entraîne une réduction de l'activité microbienne (inhibition du métabolisme et de la croissance des micro-organismes), une diminution de l'efficacité du transfert de masse et la formation de fissures et de chemins préférentiels entraînant l'échappement de gaz non traités. À l'inverse, un contenu en eau trop élevé entraînerait la formation de zones anaérobies dans le milieu filtrant et le dégagement d'odeurs ainsi qu'une augmentation sensible des pertes de charge. Un taux d'humidité entre 40 et 60% massique est généralement recommandé par ces auteurs pour une opération optimale.

Différentes techniques sont utilisées pour ajuster le contenu en eau du milieu filtrant. La plus fréquente est la pré-humidification des gaz à traiter. Une tour d'humidification devrait permettre de saturer l'air à traiter entre 95-99% en eau au minimum (Leson et Winer, 1991). Par contre, comme les réactions de biodégradation sont exothermiques, il est possible que malgré cette précaution, le contenu en eau du milieu filtrant diminue dans le temps. Une deuxième technique, l'ajout d'eau par application directe, peut alors être utilisée. Cet ajout doit toutefois se faire avec précaution. En effet, si le système

d'arrosage est mal conçu, des variations locales du contenu en eau pourraient survenir, ce qui engendrerait une distribution non homogène de l'écoulement gazeux à travers le milieu filtrant, une augmentation de la résistance à l'écoulement et une diminution de la capacité d'élimination (Ottengraf, 1986). De plus, des problèmes de noyade, de compaction et de lixiviation des nutriments et des micro-organismes du milieu filtrant peuvent survenir (Corsi et Seed, 1995). Il est donc important, lors de l'utilisation de cette technique, de bien tenir compte des propriétés physiques du milieu filtrant. Finalement, cette technique ne devrait pas être utilisée comme seul moyen de contrôle du contenu en eau du milieu filtrant mais comme technique d'appoint si la pré-humidification n'est pas suffisante.

- Température

La température du milieu filtrant joue également un rôle important au niveau de la performance d'une unité de biofiltration puisqu'elle influence directement le taux d'activité microbienne ainsi que le contenu en eau du milieu filtrant. En général, la température mesurée dépend de deux facteurs : la température d'entrée des gaz à traiter et le fait que les réactions biologiques ayant cours dans le milieu filtrant soient exothermiques. La plage optimale de température pour le traitement aérobie des COV est 25-35 °C, soit la plage mésophile (Corsi et Seed, 1995).

- Acidité du milieu filtrant

Le pH du milieu filtrant est un paramètre important à considérer en ce qu'il influence l'activité microbienne et donc les performances d'un biofiltre. Il est recommandé de maintenir le pH le plus près possible de la neutralité pour assurer une activité microbienne optimale (Williams et Miller, 1992). Corsi et Seed (1995) ont évalué que le pH optimal se situait entre 6 et 8 pour la plupart des milieux filtrants tandis que Leson et Winer (1991) suggèrent une opération entre 7 et 8 pour les milieux constitués de compost.

Le traitement d'effluents gazeux contaminés avec des produits chlorés, soufrés ou nitrés peut occasionner la formation de sous-produits acides et engendrer l'acidification du milieu filtrant dans le temps et une diminution de l'efficacité d'enlèvement globale de l'unité. Les travaux de Ergas *et al.* (1994) sur le dichlorométhane ont révélé une forte influence du pH sur l'efficacité d'enlèvement. Ils ont en effet observé une diminution rapide de l'efficacité d'enlèvement dans les sections du biofiltre où l'activité était la plus importante. Ces sections ont également subi une diminution importante de pH causée par la production d'acide chlorhydrique (HCl). Toutefois, après rinçage du milieu filtrant et ajout d'agent tampon frais, des taux élevés de dégradation ont été obtenus, ce qui laisse croire que l'effet négatif de l'acidification n'est pas irréversible.

Les milieux filtrants composés de tourbe ou de compost possèdent généralement un pouvoir tampon inhérent assez élevé. Dans les cas spécifiques où l'effluent à traiter contiendra des contaminants susceptibles d'engendrer la production d'acides inorganiques, Corsi et Seed (1995) suggèrent d'apporter un soin particulier à la préparation du milieu filtrant et d'ajouter un agent tampon supplémentaire comme de la chaux, de la craie ou des coquilles d'huîtres broyées.

- Nutriments

Le courant gazeux qui circule à travers le biofiltre peut contenir un ou plusieurs contaminants. Ces contaminants servent de sources de carbone et d'énergie aux micro-organismes présents dans le milieu filtrant. Pour survivre toutefois, les micro-organismes ont besoin de toute une panoplie de nutriments et de vitamines qui ne se retrouvent pas dans le courant contaminé. Ces nutriments doivent donc être fournis par le milieu filtrant ou par l'opérateur du système de biofiltration (Bohn, 1996).

Pour la croissance des micro-organismes, l'azote est un nutriment essentiel. Il représente environ 15% du poids sec de la cellule et est un constituant majeur des protéines et des acides nucléiques. Les bactéries utilisent généralement l'azote sous la forme NH_3 et quelques fois sous la forme NO_3^- . Les autres éléments nutritifs nécessaires sont le phosphore, le soufre, le potassium, la magnésium, le calcium, le sodium et le fer (Morgenroth *et al.*, 1995). La composition chimique exacte d'un milieu filtrant ne

donne toutefois que peu d'information sur la biodisponibilité de ces nutriments pour les populations bactériennes. Cet aspect est d'une importance majeure en ce qui concerne les procédés biologiques (Tahraoui *et al.*, 1994).

Les nutriments inorganiques sont transportés par diffusion moléculaire du milieu filtrant jusqu'aux micro-organismes. La mort et la lyse des cellules permettent le recyclage de quelques nutriments. Toutefois dans les systèmes aérés, beaucoup d'azote est perdu à cause de la volatilisation du N_2 et du NH_3 ainsi que par le lessivage du NO_3^- (Morgenroth *et al.*, 1995). De plus, de fortes concentrations de composés hautement biodégradables peuvent stimuler l'activité microbienne de telle façon qu'une déficience en azote peut être induite, mais cette situation est rare (Bohn, 1996).

Les sols, ainsi que la plupart des milieux organiques naturels contiennent généralement suffisamment de nutriments pour satisfaire à la majeure partie des besoins des micro-organismes. Cette quantité est toutefois limitée et peut varier dans le temps à cause d'une part, de l'utilisation des nutriments par les micro-organismes et d'autre part, du vieillissement et de la dégradation du milieu filtrant. La tourbe, les copeaux de bois et les milieux filtrants synthétiques sont par contre peu concentrés en nutriments et peuvent nécessiter l'ajout de suppléments ou même dans certains cas, de tous les éléments chimiques essentiels (Bohn, 1996).

- Capacité de sorption

Tel que mentionné plus haut, les deux principaux mécanismes sur lesquels se base la biofiltration sont la sorption et la biodégradation. Si la dégradation des contaminants par les micro-organismes est l'étape la plus rapide en régime permanent, la sorption prend toute son importance dans les phases d'opération transitoire, c'est-à-dire pendant le démarrage de l'unité ainsi que pendant les périodes de variation des conditions opératoires (Hodge et Devinny, 1995).

Hodge et Devinny (1995) ont étudié la période de démarrage d'une unité pilote de biofiltration et ont identifié deux étapes :

1. la phase de sorption : dissolution du contaminant dans le biofilm et adsorption sur les particules de milieu filtrant. Cette phase est caractérisée par un enlèvement presque complet du contaminant (efficacité d'enlèvement près de 100 %).
2. la phase de biodégradation : augmentation substantielle de la concentration à la sortie (équivalant à la saturation du milieu filtrant en contaminant) puis diminution progressive jusqu'à l'atteinte du régime permanent. Cette diminution est associée à l'activité microbienne de biodégradation.

En l'absence de biodégradation, un biofiltre peut être comparé à un adsorbeur à lit fixe. Quand un courant contaminé circule à travers la matrice filtrante à concentration et débit constants, le milieu filtrant adsorbe le contaminant et purifie ainsi le courant à traiter.

Au fur et à mesure que le courant circule, des portions de milieu filtrant se saturent en contaminant. Un front de saturation avance donc dans le milieu, jusqu'à ce qu'il arrive à la sortie du biofiltre et que tout le milieu soit saturé. Ce phénomène est représenté par une courbe d'élution. La forme de cette courbe et le temps nécessaire à l'atteinte du point de saturation sont fonction de plusieurs facteurs : le coefficient de partition, la constante de transfert de masse, le coefficient de dispersion de l'air, le taux de dégradation biologique, la porosité et la concentration en contaminant.

Parmi ces facteurs, le coefficient de partition revêt une importance particulière. Il représente le rapport de concentration de contaminant entre la phase solide/liquide et la phase gazeuse. Il détermine en fait le degré de rétention du contaminant dans le biofiltre (Hodge et Devinny, 1997). Si la cinétique de dégradation est d'ordre 1 (proportionnelle à la concentration de contaminant), plus la concentration de contaminant adsorbé est grande, plus la biodégradation sera rapide. Le fait donc de choisir un milieu filtrant avec une capacité de sorption élevée (un coefficient de partition k_m élevé) permet d'améliorer les performances de biofiltration (Hodge et Devinny, 1995 ; Wang *et al.*, 1996).

2.3.4 PARAMÈTRES OPÉRATOIRES

Les paramètres opératoires présentés dans cette section sont utilisés comme critères de conception des unités de biofiltration. Il s'agit ainsi de paramètres de premier ordre à considérer dans le développement d'une nouvelle unité de biofiltration; ils peuvent également servir à l'amélioration des performances d'une unité existante.

2.3.4.1 Charge organique

La charge organique est définie comme étant la quantité de contaminant introduite dans le système, par unité de temps et de volume de milieu filtrant. De paire avec la capacité d'élimination, elle constitue un des paramètres de premier plan en ce qui concerne la conception et l'opération d'une unité de biofiltration (Yang et Allen, 1994). La charge organique et la capacité d'élimination définissent en effet le volume de milieu filtrant nécessaire et les dimensions d'un biofiltre pour une application donnée (Corsi et Seed, 1995).

La capacité d'élimination maximale peut varier de façon significative d'un milieu filtrant à l'autre et est également fonction des conditions opératoires. Elle est généralement déterminée aux conditions optimales en augmentant progressivement la charge organique jusqu'à l'atteinte d'un plateau (Yang et Allen, 1994). La connaissance de

cette valeur est importante pour déterminer la plage de débit et de concentration permettant un enlèvement optimal.

D'importantes variations dans la charge organique peuvent altérer les performances d'une unité de biofiltration de deux façons (Corsi et Seed, 1995) :

- en excédant temporairement la capacité d'élimination maximale du biofiltre ;
- en imposant des chocs toxiques aux micro-organismes.

Le milieu filtrant peut s'adapter à une variation importante mais soutenue de la charge organique moyennant une période d'acclimatation de quelques jours. Les processus de sorption des contaminants dans le milieu filtrant jouent un rôle important dans la réponse d'un biofiltre à une variation de la charge organique. Toutefois, quand les micro-organismes ont subi un choc toxique, le niveau de performance initial est rarement retrouvé, même après un retour à la normale des conditions opératoires.

Des charges organiques trop élevées peuvent également être observées dans certaines régions du milieu filtrant. Ces surcharges locales peuvent être causées par l'apparition de chemins préférentiels ou par une mauvaise distribution des gaz dans le biofiltre. Ces problèmes peuvent être détectés par une diminution de la capacité d'élimination ou par une variation dans les pertes de charge et peuvent être corrigés par un brassage du milieu filtrant ou par une homogénéisation de la distribution des gaz d'alimentation (Yang et Allen, 1994).

Tang *et al.* (1995) ont décrit les phénomènes en jeu lorsque le système doit absorber une augmentation soutenue de la concentration des contaminants à l'entrée. Ils ont identifié trois étapes :

- augmentation de la sorption par le milieu filtrant : cette étape est caractérisée par une augmentation importante de la capacité d'élimination et une variation négligeable de la concentration en contaminant à la sortie. Cette étape est généralement observée pendant les premières heures après l'augmentation de la concentration à l'entrée.
- saturation du milieu filtrant : une fois la capacité maximale de sorption atteinte, tout le contaminant en excès est évacué du système et une augmentation importante de la concentration à la sortie est observée. Cette étape est donc caractérisée par une diminution importante de la capacité d'élimination.
- augmentation de l'activité biologique : par la suite, les micro-organismes s'adaptent à la nouvelle charge de contaminant et la biodégradation reprend progressivement le dessus. La concentration à la sortie diminue graduellement et la capacité d'élimination augmente jusqu'à l'atteinte d'un nouveau régime permanent.

Tang *et al.* (1995) notent de plus que le temps requis pour atteindre le régime permanent est beaucoup moins long quand on diminue la concentration que quand on l'augmente.

2.3.4.2 Débit et temps de résidence

Le débit du courant à traiter et le temps de résidence de ce courant à l'intérieur du biofiltre sont deux paramètres directement reliés. Leur principale influence se situe au niveau du temps de contact entre le contaminant et les micro-organismes. En effet, il est nécessaire de fournir un temps suffisamment long pour que les processus de transport et de dégradation prennent place de manière efficace (Swanson et Loehr, 1997). Le temps de résidence réel du contaminant dans le milieu filtrant est par ailleurs supérieur au temps de résidence du courant à traiter, à cause des phénomènes de partition entre les phases gazeuse, liquide et solide (Swanson et Loehr, 1997).

Pour un biofiltre existant, une augmentation du débit gazeux résulte, si la concentration demeure constante, en une augmentation directe de la charge organique (Corsi et Seed, 1995). En plus des effets négatifs potentiels que peut entraîner une telle augmentation (voir section 2.3.5.1), une augmentation du débit augmente les risques d'assèchement et de formation de fissures dans le lit filtrant (Corsi et Seed, 1995).

2.3.4.3 Complexité de l'alimentation

Plusieurs applications des procédés de biofiltration visent le traitement d'effluents gazeux complexes (i.e. contenant plusieurs contaminants). Les effluents gazeux provenant d'un traitement par bioventilation de sols contaminés à l'essence représentent l'exemple le plus courant. La combinaison dans une même unité de deux effluents

contaminés par différents produits, comme c'est le cas pour le présent projet, en est un autre. Il devient important dans ce genre de situation de savoir si la présence d'autres contaminants aura un impact sur la biodégradation d'un composé et quel sera cet impact. Différents types d'interactions existent entre les substrats et entre les populations bactériennes qui les dégradent. De plus, certaines conditions peuvent inhiber l'activité microbienne et fortement altérer les performances d'une unité de biofiltration.

Ergas *et al.* (1996) ont identifié deux types d'interactions qui peuvent exister entre deux ou plusieurs contaminants :

- la dégradation préférentielle d'un substrat par rapport à un autre. Ce mode d'interaction agit de sorte que le contrôle métabolique d'une population bactérienne fait "choisir" aux micro-organismes de dégrader le substrat qui leur permettra de croître au plus haut taux. Le substrat qui supporte le taux de croissance microbienne le plus rapide sera donc dégradé préférentiellement. Les autres substrats ne seront utilisés que lorsque la concentration du substrat préférentiel aura diminué.
- la présence d'un contaminant a un effet toxique sur la population bactérienne responsable de la dégradation d'un autre contaminant.

Dans les deux cas, l'efficacité d'enlèvement d'un des contaminants visés par le traitement est diminuée. Rho *et al.* (1994) ont observé que la dégradation du toluène diminuait lorsqu'il était en présence de benzène. L'inverse a également été observé. La biodégradation d'un mélange de ces deux composés impliquerait donc des effets d'inter-

en cuvée et sa connaissance permet de contrôler la charge organique à des niveaux acceptables. De plus, l'échantillonnage régulier et le contrôle du milieu filtrant permettent de détecter rapidement les variations de pH ou d'humidité et assurent une plus grande rapidité au niveau des actions correctrices (ajout d'agents alcalins, arrosage, ajout de nutriments...) (Devinny et Hodge, 1995; Ottengraf *et al.*, 1986).

2.3.4.4 Hydrodynamique

La grande majorité des modèles développés en biofiltration considèrent dans les hypothèses de base que l'écoulement gazeux à travers le milieu filtrant est de type piston (Baltzis et Shareefdeen, 1993; Ergas *et al.*, 1993). Les réacteurs réels toutefois ne suivent pratiquement jamais un comportement idéal, bien que dans la plupart des cas, l'approximation peut être faite sans trop d'erreur (Levenspiel, 1972). Par contre, certains réacteurs peuvent présenter des comportements hydrodynamiques très différents du comportement idéal; ces différences peuvent être causées entre autres par des phénomènes de court-circuitage, ou de création de chemins préférentiels et de zones stagnantes dans le réacteur (Fogler, 1972).

2.3.4.5 Pertes de charge

La majeure partie des coûts reliés à l'opération d'une unité de biofiltration est attribuable à l'électricité requise pour le fonctionnement des soufflantes nécessaires à l'alimentation

du courant contaminé à l'unité (Williams et Boyette, 1995). Les soufflantes doivent en effet fournir suffisamment d'énergie pour pousser l'air contaminé à travers le milieu filtrant. La perte de charge à travers la biofiltre est donc un paramètre important à considérer dans la conception d'une unité de biofiltration.

Un des paramètres qui contrôle en majeure partie les pertes de charge est la porosité du milieu filtrant. L'écoulement dépend de façon exponentielle de la taille des pores. Une distribution uniforme de la taille des pores augmente donc l'uniformité de l'écoulement de l'air et de l'eau dans le biofiltre (Bohn, 1996). Par ailleurs, plus les particules de milieu filtrant sont petites, plus les pertes de charge augmentent en fonction de la vitesse de passage des gaz à travers le biofiltre. Yang et Allen (1994) recommandent d'éviter la présence de particules ayant un diamètre inférieur à un millimètre.

La variation de la porosité dans le temps, causée par des variations du contenu en eau, la dégradation microbienne et la compaction graduelle du milieu filtrant, peut causer d'importantes variations dans les pertes de charge et influencer fortement la quantité d'énergie nécessaire pour pousser les gaz à traiter à travers le biofiltre (Williams et Miller, 1992).

La hauteur du lit filtrant a également un impact important sur les pertes de charge. Ces dernières augmentent à peu près linéairement avec la hauteur (Yang et Allen, 1994). De plus, une hauteur de lit filtrant trop élevée augmente les risques de compaction, ce qui ferait augmenter encore les pertes de charge. Finalement, les pertes de charge dépendent

de la façon dont le biofiltre a été rempli. Un remplissage dense entraîne des pertes de charge plus importantes (Yang et Allen, 1994).

Il est recommandé d'implanter autour d'une unité de biofiltration un système de suivi en continu des pertes de charge. Ce système permettra de détecter rapidement les variations de porosité dans le temps, la formation de fissures (diminution des pertes de charge) ou la compaction (augmentation des pertes de charge) (Williams et Boyette, 1995; Williams et Miller, 1992; Leson et Winer, 1991).

2.3.5 CARACTÉRISATION DES PERFORMANCES

Les principaux paramètres utilisés pour caractériser les performances des unités de biofiltration sont la capacité d'élimination et l'efficacité d'enlèvement (Swanson et Loehr, 1997). Ces paramètres étant utilisés régulièrement dans le texte du mémoire, ils seront donc définis ici.

La capacité d'élimination représente la quantité de contaminant enlevée par unité de milieu filtrant et par unité de temps. Elle se calcule de la manière suivante :

$$CE \text{ (g/m}^3\cdot\text{h)} = \frac{\text{concentration massique à la sortie} - \text{concentration massique à l'entrée}}{\text{Volume de milieu filtrant}} * \text{débit}$$

L'efficacité d'enlèvement est le paramètre le plus souvent utilisé pour caractériser la performance d'une unité de biofiltration. Elle se calcule de la manière suivante :

$$EE \text{ (\%)} = \frac{\text{concentration à la sortie} - \text{concentration à l'entrée}}{\text{concentration à l'entrée}} * 100\%$$

3. MATÉRIEL ET MÉTHODES

3.1 CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU MILIEU FILTRANT

3.1.1 COMPOSITION DU MILIEU FILTRANT

Le milieu filtrant utilisé pour tous les essais en laboratoire et à l'échelle pilote était un milieu organique composé des éléments suivants :

56 % (v/v) de tourbe horticole dépoussiérée (Écoflo, Premier Tech);

20 % (v/v) de copeaux d'érable (3 à 5 cm);

14 % (v/v) de fumier de poulet composté (Fertilo 2-2-2, Fafard);

10 % (v/v) de sol contaminé aux DCB (prélevé sur le site de la raffinerie).

3.1.2 CARACTÉRISATION PHYSIQUE ET CHIMIQUE DU MILIEU FILTRANT

La caractérisation du milieu filtrant comprenait trois aspects : les propriétés physiques, la composition chimique et les caractéristiques physico-chimiques. Les méthodes employées pour chacun de ces aspects sont présentées dans cette section.

3.1.2.1 Propriétés physiques

La caractérisation des propriétés physiques du milieu filtrant comprenait la détermination de sa densité et de sa porosité. Ces essais ont été réalisés au laboratoire de génie minéral de l'École Polytechnique.

La densité du milieu filtrant a été déterminée en pesant un volume connu de milieu. À l'aide de ce paramètre, il a été par la suite facile d'estimer la porosité du milieu avec l'équation suivante :

$$N = 1 - \frac{\gamma_h}{G_s \cdot \gamma_w}$$

où N représente la porosité, γ_h la densité de l'échantillon (en g/L), G_s la densité des grains dans le milieu filtrant et γ_w la densité de l'eau (en g/L). La densité des grains a été estimée à l'aide de l'équation suivante :

$$G_s = 0,20 * G_s(\text{copeaux}) + 0,10 * G_s(\text{sol}) + 0,56 * G_s(\text{tourbe}) + 0,14 * G_s(\text{fumier})$$

3.1.2.3 Caractéristiques physico-chimiques

Les caractéristiques physico-chimiques du milieu filtrant ont été évaluées au laboratoire. Le contenu en eau a été déterminé par séchage d'un échantillon à 105 °C. La différence de masse entre l'échantillon sec et l'échantillon humide représente la quantité d'eau dans le milieu filtrant. Le contenu en eau peut être exprimé de deux façons : par rapport au poids sec (masse d'eau / masse de milieu sec) ou par rapport au poids humide (masse d'eau / masse de milieu humide). Dans le cadre de ce projet, tous les contenus en eau seront exprimés par rapport au poids humide. Les mesures ont été effectuées sur quatre échantillons et le contenu en eau rapporté correspond toujours à la moyenne arithmétique des quatre réplicats.

La mesure du pH du milieu filtrant a été réalisée selon la procédure décrite dans le protocole ASTM D-2976 ("Standard Test Method for pH of Peat Material"). Un échantillon d'environ 1 g de milieu filtrant était placé dans une éprouvette dans laquelle étaient ajoutés 17 ml d'eau distillée. L'éprouvette était agitée au Vortex pendant une minute puis était laissée pour reposer pendant une heure. Le pH était finalement lu à l'aide d'un pH-mètre (Accumet, modèle 25).

- la préparation de dilutions (de 10^{-1} à 10^{-7} pour les DCB et de 10^{-1} à 10^{-9} pour le naphthalène). Pour chaque dilution cinq réplicats sont préparés.
- la contamination des dilutions par l'ajout des contaminants sous leur forme radiomarquée. Les volumes à ajouter sont déterminés de façon à obtenir une activité de 20 000 dpm.
- l'incubation des vials pendant 21 jours dans des vials à scintillation de 20 ml contenant un ml de solution de KOH (1N).
- l'évaluation de la quantité de $^{14}\text{CO}_2$ produite dans chacun des réplicats de chacune des dilutions, trappée dans la solution de KOH par le compteur à scintillation.
- la détermination du nombre de micro-organismes actifs à l'aide d'une table statistique de NPP (donnée en annexe A).

Enfin, deux types de contrôle doivent être préparés. Le premier type de contrôle consiste à tuer la biomasse présente dans le milieu filtrant avec de l'azoture de sodium (NaN_3). Ces contrôles serviront à quantifier l'importance des phénomènes abiotiques. Le second type de contrôle est constitué du milieu minimal de croissance bactérienne auquel est ajouté le volume nécessaire de contaminant. Ces contrôles serviront à vérifier l'influence du milieu de croissance sur le contaminant. Les deux types de contrôle mentionnés ont une autre fonction importante lorsque les contaminants à l'étude sont volatils. En effet, ils permettent tous deux de vérifier si le contaminant lui-même est absorbé par la solution de KOH. Enfin, les résultats obtenus pour les contrôles permettent de catégoriser les réplicats des différentes dilutions comme positifs ou négatifs.

Le principe de fonctionnement était assez simple et se basait sur celui des essais de minéralisation traditionnels. Le contaminant était injecté sous sa forme radiomarquée sous la grille. Pour être minéralisé, il devait obligatoirement passer en phase vapeur pour entrer en contact avec les micro-organismes du milieu filtrant. Par la suite, poussé par la force motrice créée par le gradient de concentration entre l'espace sous la grille et l'espace de tête de la bouteille, le contaminant circulait à travers le milieu filtrant et y était minéralisé. Le $^{14}\text{CO}_2$ produit se retrouvait alors trappé dans la solution de KOH située au-dessus du milieu filtrant.

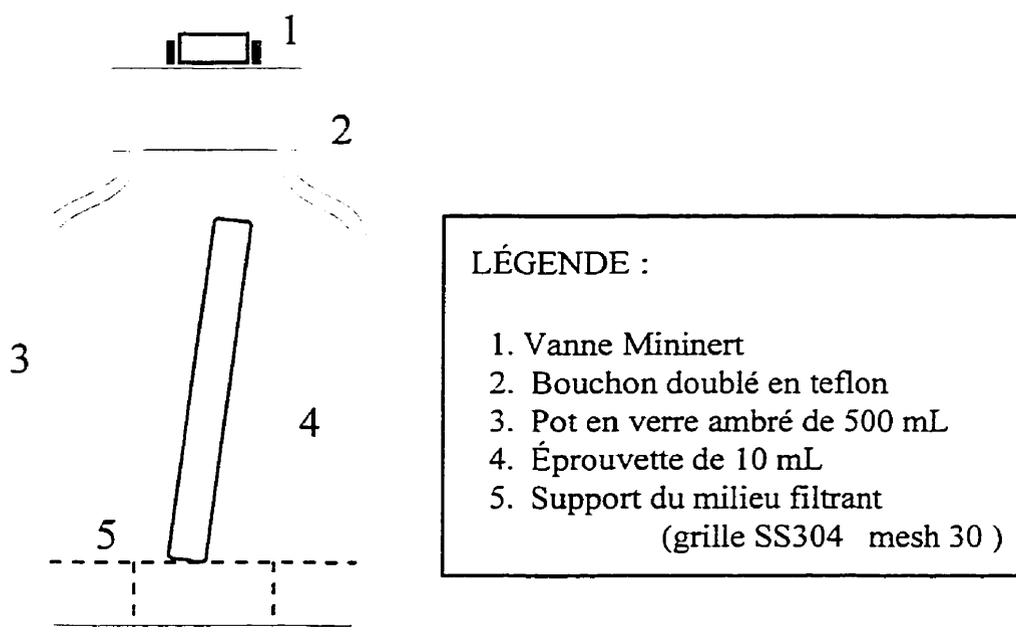


Figure 3.1 Montage expérimental développé pour les essais de minéralisation

Ce montage expérimental n'a toutefois pas donné les résultats escomptés. Tous les essais de minéralisation entrepris avec ce montage ont échoué. Il est probable qu'à cause des faibles quantités de contaminants injectées, les concentrations n'aient pas été assez élevées pour engendrer une force motrice suffisante pour faire passer le contaminant à travers le milieu filtrant. Des tests effectués dans ce sens semblaient confirmer cette hypothèse. Toutefois, il n'était pas possible d'augmenter à volonté la concentration sans inhibition conséquente de la microflore. C'est pourquoi l'utilisation de ce montage a été discontinuée.

Le montage expérimental qui a par la suite été utilisé pour les études en mode statique s'inspire du montage traditionnellement utilisé pour les essais de minéralisation. Le milieu est placé dans une bouteille sérologique de 120 ml scellée par une vanne Mininert™ (Supelco Inc. Bellefonte, PA, É.U.) ou un septum en Téflon. L'ajout des solutions de contaminants radiomarqués se faisait à l'aide d'une seringue en verre (Gastight, Hamilton, Reno, NV, É.U.) insérée à travers le septum. Le volume de contaminant injecté représente la quantité nécessaire pour obtenir une activité de 100 000 dpm par microcosme. Les contaminants radiomarqués utilisés au cours de ce projet sont le 1,2-dichlorobenzène, le 1,4-dichlorobenzène et le naphtalène. Les caractéristiques de ces trois contaminants sont présentées au tableau 3.2.

renouvellement d'air était toutefois assuré par l'entremise de l'aiguille à cause de la pression négative créée dans la bouteille sérologique par le prélèvement de la solution de KOH. Dans quelques essais, il a été nécessaire de procéder à l'ajout de contaminants non radiomarqués. Les détails concernant la préparation des solutions de contaminants froids sont présentés dans les protocoles expérimentaux (PE 17-F et 17-G, annexe A).

Afin de vérifier que le ^{14}C analysé par le compteur provienne bien du CO_2 et non du contaminant lui-même qui se serait absorbé dans la solution de KOH, des témoins abiotiques sont préparés et échantillonnés selon la même procédure que pour les autres microcosmes. Pour tuer la biomasse, 0,2% (p/p) d'azoture de sodium (NaN_3) a été ajouté au milieu. Ce produit a la propriété d'empêcher l'utilisation par les bactéries de l'oxygène gazeux présent dans l'air. Les bactéries sont asphyxiées et ne peuvent plus minéraliser le contaminant radiomarqué. La solution de KOH est prélevée et analysée par le compteur. Étant donné que les bactéries dégradantes sont inactives et ne produisent plus de $^{14}\text{CO}_2$, le nombre de dpm lu par le compteur représente alors la quantité de contaminant radiomarqué s'étant absorbé dans la solution de KOH. Généralement, cette quantité est très faible par rapport à la quantité de dpm lue dans les microcosmes biotiques.

Le montage expérimental décrit dans les paragraphes précédents est présenté à la figure 3.2. Les détails de la méthodologie expérimentale pour chacune des études en mode

statique pourront être trouvés dans les protocoles expérimentaux (PE 17 E, F et G, annexe A)

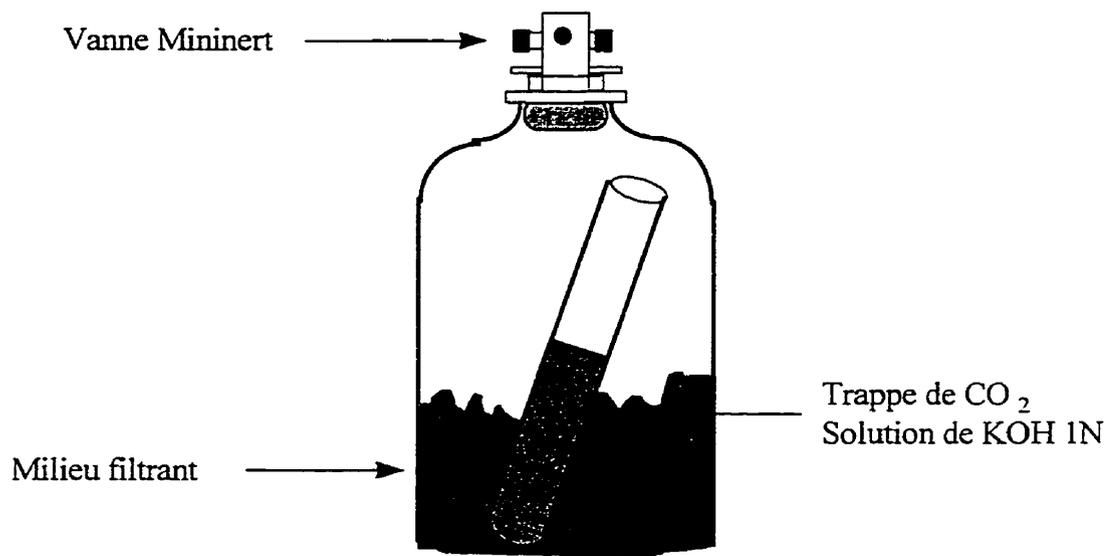


Figure 3.2 Montage expérimental pour les études en mode statique (microcosme)

La technique d'injection des contaminants devait permettre aux solutions de contaminants de passer en phase gazeuse avant d'entrer en contact avec les particules de milieu filtrant. Deux techniques ont été expérimentées. La première technique consistait à ajouter dans la bouteille une deuxième éprouvette en verre de 5 ml et d'injecter le contaminant dans cette éprouvette. Pour être minéralisé, le contaminant devait donc absolument être volatilisé. Pour la deuxième technique, la solution de contaminant était injectée lentement sur la paroi extérieure de l'éprouvette contenant la solution de KOH. Cette technique reposait sur le fait que les contaminants utilisés sont très volatils. Ils avaient donc le temps de passer en phase gazeuse avant que la goutte de liquide n'atteigne le milieu filtrant.

3.3 ÉTUDES EN MODE STATIQUE

Tel que mentionné dans le chapitre 1, les études en mode statique avaient pour but de procéder à une caractérisation microbiologique du milieu filtrant. Ces études sont réparties en trois blocs : l'étude de l'influence des caractéristiques physico-chimiques du milieu filtrant sur la minéralisation des contaminants, l'étude des interactions entre les contaminants à traiter et finalement, l'étude de l'influence de la concentration des contaminants en phase gazeuse sur leur minéralisation. Les plans expérimentaux utilisés et la méthodologie expérimentale employée seront décrits dans cette section pour chacune de ces études.

3.3.1 INFLUENCE DES CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU MILIEU FILTRANT SUR LA MINÉRALISATION DES CONTAMINANTS

Il a été montré dans la revue de littérature que certaines caractéristiques physiques du milieu filtrant peuvent avoir une influence importante sur l'activité de dégradation de la flore microbienne et, par conséquent, sur l'efficacité du traitement de biofiltration. Il devient donc important, dans le développement d'une nouvelle application pour ce procédé de vérifier l'influence de ces caractéristiques sur l'activité de la flore microbienne présente dans le milieu filtrant sélectionné. Les paramètres choisis pour la présente étude ont été soit identifiés dans la littérature comme étant critiques (contenu en

eau, température) ou ils présentent une importance particulière pour l'application étudiée (pH).

Une étude statistique a été réalisée pour analyser l'influence des trois paramètres choisis. Cette étude reposait sur un plan factoriel complet de trois facteurs, à chacun desquels étaient assignées trois modalités. L'étude comportait donc 27 essais répliqués trois fois, auxquels ont été ajoutés six témoins abiotiques.

Le choix des valeurs accordées à chacune des modalités pour les trois facteurs a été basé sur les résultats obtenus pendant les quatre mois de suivi de l'unité de biofiltration à grande échelle implantée sur le site de la raffinerie. Pour chaque paramètre, la modalité - a été attribuée à la borne inférieure des valeurs observées, la modalité centrale (0) à la moyenne observée et la modalité + à la borne supérieure. Les valeurs de chacune des modalités pour les trois paramètres sont résumées au tableau 3.3.

Tableau 3.3 Facteurs et valeurs pour l'étude des paramètres opératoires

Facteurs	Valeur minimale (-)	Valeur centrale (0)	Valeur maximale (+)	Unités
Contenu en eau	40	55	75	% mass.
pH	6	7,5	9	-
Température	10	25	40	°C

Pour obtenir les valeurs désirées, il a été nécessaire de modifier les caractéristiques du milieu filtrant. La méthodologie détaillée pour la modification des caractéristiques, la contamination et l'échantillonnage est présentée dans le protocole expérimental associé à cette étude (PE 17-E, annexe A). L'analyse des résultats a été réalisée à l'aide de la technique des mesures répétées sur le logiciel STATISTICA.

3.3.2 INTERACTIONS ENTRE LES CONTAMINANTS

Comme il a été mentionné dans la revue de littérature, le traitement de plusieurs contaminants dans une même unité de biofiltration est complexe. Il peut en effet exister des interactions entre les contaminants et ces interactions peuvent être de différente nature. Il devient donc important de déterminer s'il existe de tels types d'interactions entre les contaminants visés par le traitement, soit le 1,2-DCB, le 1,4-DCB et le naphthalène.

que la quantité molaire de chaque contaminant soit la même dans tous les microcosmes. Les contaminants ont dû être dissous avant d'être injectés. Les solvants utilisés étaient l'eau pour le 1,2-DCB et le méthanol pour le 1,4-DCB et le naphtalène. Il est possible que l'ajout de méthanol, un produit très facilement biodégradable, dans les microcosmes ait influencé la minéralisation des contaminants. Toutefois, étant donné les quantités très faibles qui étaient injectées, il a été supposé que cette influence n'était pas significative.

3.3.3 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DES CONTAMINANTS SUR LEUR MINÉRALISATION

La dernière série d'essais de minéralisation concernait l'étude de l'influence de la concentration en phase gazeuse de chacun des contaminants sur leur minéralisation. Cette étude, divisée en trois blocs (un pour chaque contaminant) comprenait quatre essais à différentes concentrations dans la phase gazeuse, soit 1, 5, 10, et 20 ppmv.

Les essais ont été réalisés dans des microcosmes contenant 20 g de milieu filtrant. Les contaminants ont été injectés sous deux formes. Dans un premier temps, le contaminant suivi pour chacun des blocs a été injecté sous sa forme radiomarquée. Le volume de contaminant injecté correspondait à une activité d'environ 100 000 dpm. Dans un deuxième temps, pour mettre la microflore présente dans le milieu filtrant en contact avec la concentration désirée, différents volumes d'une solution de ce même contaminant

non radiomarqué (froid) ont également été injectés. Les solutions froides de contaminants ont été préparées de sorte que les volumes injectés n'influencent pas le contenu en eau du milieu filtrant et soient facilement prélevables à l'aide des seringues disponibles au laboratoire. Les deux DCB ont dû être dissous dans du méthanol pour répondre à ces deux conditions. En effet, la faible solubilité dans l'eau de ces deux contaminants (100 ppm pour le 1,2-DCB et 80 ppm pour le 1,4-DCB) aurait entraîné l'ajout de volumes trop importants (15-20 ml pour les plus fortes concentrations). En outre, l'utilisation du 1,2-DCB liquide pur aurait nécessité le prélèvement de volumes si faibles (0,5 µl) que cette option n'était pas envisageable. Avec la dissolution dans le méthanol, il a été possible de préparer des solutions de 50 g/l. La solution de naphthalène froid était la même que celle utilisée pour l'étude d'interactions. Les volumes de solution froide à ajouter pour chacune des concentrations étaient de 1,2, 6, 12 et 24 µl pour 1, 5, 10 et 20 ppmv, respectivement.

Le méthanol étant un composé très facilement biodégradable, il a été supposé que les faibles volumes de ce contaminant injectés dans les microcosmes n'affecteraient pas la minéralisation des trois contaminants étudiés.

Chaque bloc comprenait donc quatre essais répliqués trois fois. À ces essais ont été ajoutés quatre témoins abiotiques (un pour chaque concentration). Cette étude a ainsi nécessité le démarrage de 48 microcosmes. L'échantillonnage de la solution de KOH était fait deux fois par jour et le suivi a été effectué sur une période de 12 jours. Les

détails de la méthodologie sont présentés dans le protocole expérimental relatif à cette étude (PE-17G, annexe A).

3.4 ÉTUDES À L'ÉCHELLE PILOTE

3.4.1 DESCRIPTION DU MONTAGE

Le montage utilisé pour réaliser les études à l'échelle pilote est présenté à la figure 3.3. Il consistait en un biofiltre de 1,80 m de hauteur et de 0,57 m de diamètre, rempli de 0,4 m³ du milieu filtrant dont la composition est donnée à la section 3.1.1. Ce milieu filtrant était supporté par une grille. L'alimentation d'air passait par un filtre pour en éliminer l'huile, puis par un rotamètre. L'air était ensuite acheminé par une conduite en cuivre (½ pouce de diamètre interne) à une tour à garnissage (saddles en céramique). Cette tour (95 cm de hauteur et 15 cm de diamètre) permettait l'humidification de l'air avant son entrée dans le biofiltre.

Le biofiltre était muni de ports d'échantillonnage situés sur ses parois à deux niveaux (0,5 m et 1 m de lit filtrant). Trois ports étaient disponibles à chacun des niveaux, disposés à 120° sur le diamètre du biofiltre. Un de ces ports était destiné au prélèvement d'échantillons gazeux, tandis que les deux autres permettaient l'échantillonnage du milieu filtrant, en alternance.

3.4.1.1 Analyse des échantillons gazeux

Les échantillons gazeux étaient prélevés dans des canettes sous vide en acier inoxydable. Ces canettes permettent une très grande stabilité des échantillons grâce entre autres à leur revêtement interne qui empêche la création de sites actifs, sans pour autant exiger d'importantes précautions sur le terrain. Les canettes utilisées sont des réservoirs passivés de marque Summa (6 litres), tel que recommandé par l'USEPA pour la méthode d'analyse TO-14.

La quantification des concentrations en DCB dans les échantillons se faisait à l'aide d'un chromatographe gazeux (GC) couplé à un spectromètre de masse (MS) SATURN II de Varian. L'échantillon d'air à analyser est d'abord injecté dans une trappe cryogénique, qui élimine l'air pour ne conserver que les COV. Un volume de 60 mL d'air est injecté à un débit de 20 ml/min contrôlé par un débitmètre massique. Par la suite, les COV sont libérés thermiquement de la trappe et sont acheminés par le gaz porteur (dans ce cas-ci l'hélium) vers la colonne capillaire qui permet la séparation des composés.

La colonne capillaire était une DB-1 (60 mètres de longueur, 0,32 mm de diamètre interne et une épaisseur de film de 1µm). Le débit du gaz porteur était de 0,8 ml/min (à une pression de 7 psi). L'injection se faisait de façon automatique. Le programme de température suivi pendant l'analyse est précisé en annexe A.

Les produits passent ensuite par le spectromètre de masse. Les composés y sont ionisés puis conduits à un cyclotron électronique ("ion trap") qui les sépare selon leur rapport masse moléculaire/charge. L'identification des signaux ("peaks") se fait alors par comparaison de deux informations : le temps de rétention et le spectre de masse obtenu pour ce temps. Les chromatogrammes provenant de l'injection d'échantillons sont ensuite comparés aux courbes de calibration obtenues par l'injection de mélanges étalons, ce qui permet la quantification des concentrations.

3.4.1.2 Analyses des échantillons de milieu filtrant

Les échantillons de milieu filtrant étaient prélevés à l'aide de spatules et placés dans des bouteilles de verre ambré. Ils ont été conservés au maximum 24 heures dans une chambre froide à 4°C avant d'être utilisés pour les différentes analyses (mesure du pH et du contenu en eau, essais de minéralisation, dénombrements bactériens et analyses chimiques).

3.4.2 MÉTHODOLOGIE EMPLOYÉE POUR LES ÉTUDES À L'ÉCHELLE PILOTE

L'opération du biofiltre pilote s'est étendue sur une durée totale d'un peu plus de deux mois (67 jours). Cette période d'opération a été divisée en deux phases principales : la phase de démarrage et la phase de rémediation. Cette section décrit la méthodologie employée pour effectuer le suivi des conditions dans le biofiltre, suivi qui portait sur trois aspects : les paramètres opératoires (débits, concentrations, températures), les caractéristiques physico-chimiques du milieu filtrant (pH, contenu en eau et température) et l'activité microbienne (capacité de minéralisation et dénombrements bactériens). Les détails de la méthodologie employée pour les différentes études traitées ici pourront être retrouvés dans les protocoles expérimentaux PE-17I et PE-17J (annexe A).

3.4.2.1 Phase de démarrage

La phase de démarrage visait essentiellement à caractériser l'évolution des différents aspects concernés par le suivi jusqu'à l'atteinte d'un régime permanent. Elle s'est déroulée pendant les 35 premiers jours d'opération de l'unité pilote. Les différents échantillons à prélever, les endroits et la fréquence d'échantillonnage ainsi que les analyses qui ont été effectuées sont présentés au tableau 3.5.

En ce qui concerne le suivi des conditions opératoires, les différents paramètres ont été mesurés une fois par jour. Les échantillons gazeux, prélevés dans des canettes passivées

en acier inoxydable de 6 litres ont été analysés par GC/MS. Le débit, la pression et les températures ont été relevés par lecture directe sur les appareils fixés au montage.

Tableau 3.5 Échantillonnages pour la caractérisation de la période de démarrage

Endroits à échantillonner	Paramètres à échantillonner	Fréquence d'échantillonnage
Phase gazeuse à l'entrée	Débit	en continu
	Température	en continu
	Pression dans la conduite	1 fois par jour
	Concentration en DCB	1 fois par jour
Phase gazeuse à la sortie	Débit	en continu
	Température	en continu
	Concentration en DCB	1 fois par jour
Milieu filtrant (aux deux ports d'échantillonnage)	Contenu en eau	3 fois par semaine
	pH	3 fois par semaine
	Température	en continu
	Comptes cellulaires	3 fois par semaine
	Capacité de minéralisation	3 fois par semaine

En ce qui a trait au suivi de l'activité microbienne et des caractéristiques physico-chimiques du milieu filtrant, la fréquence d'échantillonnage, prévue initialement à deux jours, a été modifiée en cours de route. En effet, pour éviter de trop perturber l'écoulement dans le biofiltre, il a été décidé de réduire cette fréquence à un échantillonnage aux cinq jours. Les échantillons de milieu filtrant étaient prélevés aux deux ports d'échantillonnage et servaient à la fois à la détermination des caractéristiques physico-chimiques et à la caractérisation de l'activité microbienne. Le volume de milieu

filtrant prélevé à chacun des ports était de 500 ml, ce qui correspondait à 0,125% du volume total de milieu filtrant. Le milieu prélevé était remplacé par du milieu frais pour combler le vide créé par l'échantillonnage.

Les caractéristiques physico-chimiques suivies étaient le contenu en eau, le pH et la température. Les deux premiers paramètres étaient évalués au laboratoire (selon la méthodologie présentée à la section 3.1.2.3), tandis que la température était prise à l'aide d'un thermomètre inséré dans l'échantillon de milieu filtrant, dans les secondes suivant son prélèvement.

L'activité microbienne dans le milieu filtrant a été caractérisée à l'aide de deux procédures expérimentales : les essais de minéralisation et les dénombrements bactériens sélectifs. En ce qui concerne les essais de minéralisation, quatre microcosmes étaient préparés pour les deux ports d'échantillonnage (trois réplicats et un témoin abiotique). La procédure de préparation et d'échantillonnage des microcosmes était par ailleurs la même que celle présentée à la section 3.2.2. Pour chaque jour d'échantillonnage du milieu filtrant dans l'unité pilote, huit microcosmes étaient donc démarrés et suivis pendant 20 jours, à raison d'un échantillonnage de la solution de KOH par jour. Pour ce qui est des dénombrements bactériens, la méthodologie employée était la même que celle exposée à la section 3.2.1.

L'opération du biofiltre a dû être interrompue entre les jours 9 et 19 pour changer le système de contamination du courant d'air alimenté au biofiltre. En effet, une fuite de 1,2-DCB, causée par la non-étanchéité de la pompe-seringue, avait entraîné une corrosion importante de la pompe. Le système de remplacement assurait la contamination par bullage d'un courant d'air secondaire dans une bouteille de verre ambré de 500 ml contenant du 1,2-DCB liquide et maintenue à température constante (25 °C) par un bain thermostaté (Viscosimètre Haake). Le courant gazeux contaminé ainsi formé était par la suite combiné au courant d'air principal à sa sortie de la tour d'humidification dans des proportions permettant d'obtenir à l'entrée du biofiltre la concentration désirée en contaminant. Ce système s'est avéré efficace et sécuritaire et a été conservé pour le reste de la période d'opération de l'unité pilote.

Tout au long de la période de démarrage, l'air contaminé était acheminé au biofiltre avec un débit de 235 l/min et une concentration en 1,2-DCB prévue de 10 ppmv.

3.4.2.2 Phase de rémediation

La phase de rémediation visait essentiellement à l'amélioration des performances de l'unité de biofiltration pilote. Cette seconde phase s'est déroulée sur 32 jours et a été divisée en trois parties: l'augmentation du contenu en eau du milieu filtrant, la diminution de la charge organique et la caractérisation de l'écoulement dans le biofiltre. Les différents échantillons à prélever, les endroits et la fréquence d'échantillonnage ainsi

que les analyses qui ont été effectuées pendant cette deuxième phase d'opération sont présentés au tableau 3.6.

Tableau 3.6 Échantillonnages pour la caractérisation de la phase de rémédiation

Endroits à échantillonner	Paramètres à échantillonner	Fréquence d'échantillonnage
Phase gazeuse à l'entrée	Débit	en continu
	Température	en continu
	Pression dans la conduite	3 fois par semaine
	Concentration en DCB	3 fois par semaine
Phase gazeuse à la sortie	Débit	en continu
	Température	en continu
	Concentration en DCB	3 fois par semaine
Milieu filtrant (aux deux ports d'échantillonnage)	Contenu en eau	1 fois aux 5 jours
	pH	1 fois aux 5 jours
	Température	1 fois aux 5 jours
	Comptes cellulaires	1 fois aux 5 jours
	Capacité de minéralisation	1 fois aux 5 jours

- Augmentation du contenu en eau

Pour augmenter le transfert de masse du 1,2-DCB de la phase gazeuse à la phase liquide et ainsi favoriser sa dégradation par les micro-organismes, le contenu en eau du milieu filtrant a été augmenté par arrosage de surface à l'aide d'un arrosoir. Un volume total de 76 litres d'eau du robinet a été ajouté sur 5 jours. Cette quantité était sensé faire passer le contenu en eau de 40 à 80% massique. Toutefois, une proportion importante (environ

20%) de l'eau ajoutée ayant lixivié pendant les jours suivant l'ajout, le contenu en eau final obtenu n'a été que de $57,9 \pm 2,15\%$ massique.

Le suivi du biofiltre a été poursuivi avec quelques modifications. Premièrement, devant les résultats hautement variables et les difficultés pratiques rencontrées, l'échantillonnage de la phase gazeuse aux deux ports d'échantillonnage a été discontinué. Deuxièmement, la fréquence d'échantillonnage de la phase gazeuse à l'entrée et à la sortie a été diminuée à trois prélèvements par semaine. Le suivi de tous les autres paramètres est resté le même et s'est étalé sur une période de 10 jours (jours 49 à 58).

- Diminution du débit gazeux

Pour augmenter le temps de résidence du contaminant dans le milieu filtrant, le débit d'air a été diminué tout en maintenant la concentration en DCB constante. En réduisant le débit total d'air de 235 à 172 l/min, la vitesse superficielle se trouvait à passer de 75 m/h à 53,5 m/h et le temps de résidence dans le milieu filtrant passait de 1,2 minute à 1,7 minute, favorisant ainsi le transfert de matière de la phase gazeuse vers la phase liquide/solide et éventuellement la biodégradation du 1,2-DCB.

Le suivi du biofiltre pendant cette phase s'est poursuivi selon les mêmes exigences que celles mentionnées à la section précédente et s'est étalé sur une période de 10 jours (jours 58 à 67).

- Caractérisation de l'écoulement dans le biofiltre

Pour caractériser le degré de non idéalité dans un réacteur donné, l'essai le plus utilisé est la détermination de la distribution des temps de séjour (DTS). Le principe de cet essai est d'introduire dans le système une perturbation et d'observer dans le temps la réponse du système. Une technique expérimentale couramment utilisée est l'injection par impulsion d'un traceur. Le choix du traceur est ici très important; il doit en effet répondre aux caractéristiques suivantes (Chavarie *et al.*, 1996) :

- être facile à détecter de façon précise jusqu'à de très faibles concentrations;
- avoir les mêmes propriétés d'écoulement que le fluide du système;
- ne pas modifier l'écoulement du système;
- ne pas réagir avec les éléments du système;
- ne pas s'adsorber sur les parois du système;
- être manipulable de façon sécuritaire.

La réponse obtenue dans le cas d'une injection par impulsion est connue sous le nom de courbe C et représente l'évolution de la concentration normalisée du traceur dans le temps. La courbe C pour le traceur donne directement la distribution de l'âge des molécules de traceur dans le système, donc la distribution des temps de séjour (Levenspiel, 1972).

Avec la courbe C, il est possible de calculer différentes caractéristiques qui permettront de caractériser le comportement hydrodynamique du système. Ainsi, pour des mesures discrètes,

$$t_m = \text{temps de résidence moyen} = \frac{\sum t_i C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i}$$

$$\sigma^2 = \text{variance ou étendue de la distribution} = \frac{\sum t_i^2 C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i}$$

Une étude de distribution des temps de séjour a été réalisée afin de caractériser l'écoulement gazeux à travers le milieu filtrant. La méthode utilisée était l'injection par impulsion ("pulse input") d'argon radioactif, utilisé ici comme traceur. Le montage utilisé dans le cadre de cette étude est présenté à la figure 3.4. Six détecteurs ont été utilisés pour suivre l'écoulement du traceur dans le milieu filtrant. Deux détecteurs étaient situés à l'entrée du biofiltre. Ils servaient à la mesure de l'amplitude du signal d'entrée. Deux autres détecteurs étaient situés à la moitié de la hauteur du milieu filtrant (0,75 m) et servaient à détecter le traceur à mi-chemin pour avoir une idée de la dispersion entre l'entrée et la sortie. Finalement, deux détecteurs étaient placés à la sortie pour mesurer l'amplitude du signal de sortie. À chaque niveau, les deux détecteurs étaient placés à 180° l'un de l'autre de manière à pouvoir détecter des effets d'asymétrie.

Cette étude a été réalisée trois fois, pour mesurer la réplicabilité des résultats obtenus et ce, aux deux vitesses utilisées (40 et 56 m/h). La méthodologie employée pour la

PARTIE II

Présentation et discussion des résultats

4. SÉLECTION ET CARACTÉRISATION DU MILIEU FILTRANT

Ce chapitre présente les résultats concernant les étapes préliminaires de sélection et de caractérisation du milieu filtrant qui sera utilisé pour le traitement des DCB par biofiltration. Les objectifs visés pour ces étapes étaient de démontrer, dans un premier temps, le potentiel de minéralisation des contaminants à traiter dans le milieu filtrant et dans un deuxième temps, de caractériser les propriétés physiques et chimiques de cette matrice afin de s'assurer qu'elle possédait les caractéristiques recherchées.

L'inoculum utilisé initialement dans le milieu filtrant consistait en des sols contaminés aux composés de l'essence. Ces sols présentaient l'avantage d'être disponibles directement sur le site du centre de traitement et ils contenaient les micro-organismes capables de biodégrader les BTEX. Étant donné la nature récalcitrante des DCB à la biodégradation, il est apparu évident toutefois qu'il fallait se tourner vers une autre source de micro-organismes, laquelle serait plus spécialisée pour la dégradation de ces contaminants.

4.1.1 SÉLECTION DE L'INOCULUM

La source de micro-organismes proposée provenait des sols contaminés aux DCB présents sur le site de la raffinerie. Ces sols, ayant été en contact avec les contaminants à traiter, contenaient probablement une microflore adaptée qui pourrait servir d'inoculum pour le milieu filtrant proposé. Ils ont ainsi fait l'objet de tests destinés à vérifier la présence de micro-organismes capables de minéraliser les DCB et l'étendue de leur activité biologique. Une analyse qualitative a également permis de confronter les caractéristiques de cet inoculum aux caractéristiques générales proposées dans la littérature.

4.1.1.1 Minéralisation des DCB dans le sol

Différents essais ont été conduits pour vérifier l'activité biologique de la microflore indigène des sols contaminés pour la dégradation des dichlorobenzènes. Les résultats

obtenus pour les deux contaminants étudiés sont présentés à la figure 4.1. Les essais ont été réalisés en duplicats et les courbes présentent l'évolution dans le temps de la minéralisation pour chaque essai.

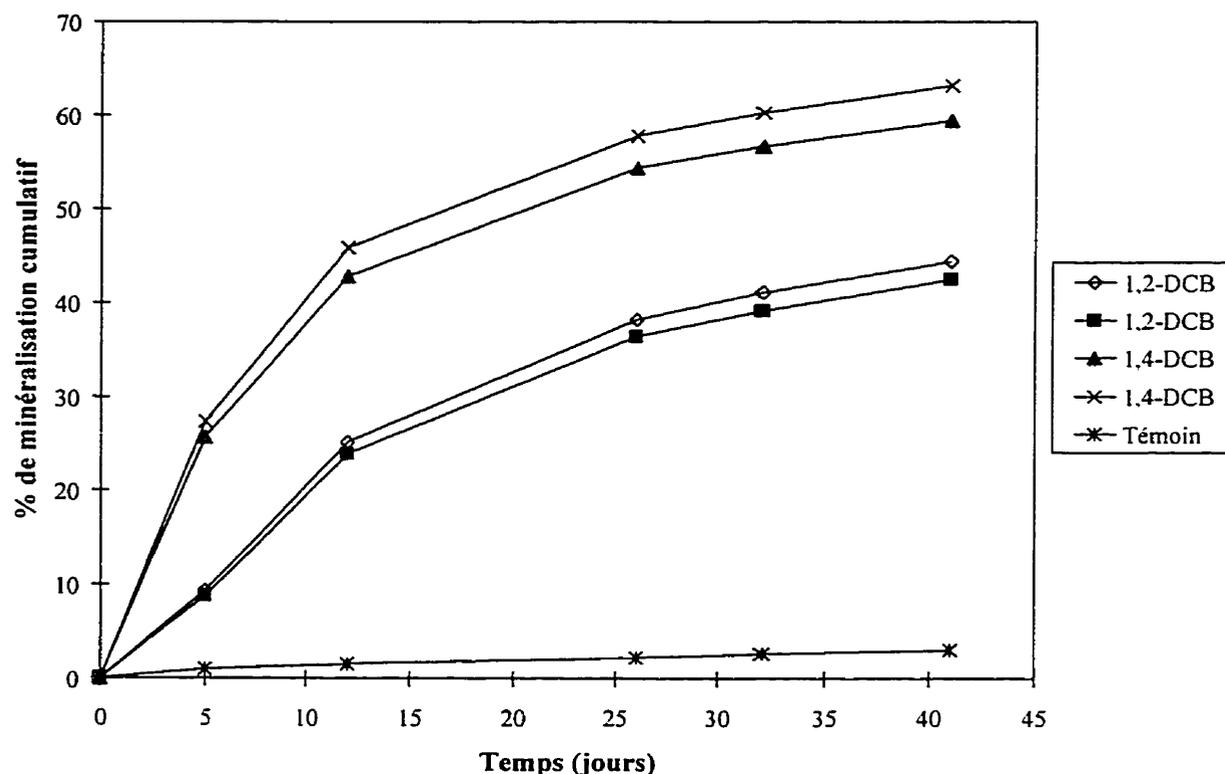


Figure 4.1 Capacité de minéralisation des DCB dans le sol

Une différence significative est tout de suite observée entre les taux de minéralisation atteints pour le 1,2-DCB et le 1,4-DCB. Cette différence pourrait être expliquée par les propriétés physico-chimiques de ces deux contaminants. En effet, sachant que les contaminants, pour être minéralisés, doivent être solubilisés dans la phase liquide entourant les particules de milieu filtrant (où se trouvent les micro-organismes), deux propriétés doivent être considérées dans l'élaboration de l'explication. D'une part, la solubilité du contaminant dans l'eau est importante : un contaminant plus soluble devrait

être favorisé. D'autre part, des questions d'équilibre liquide-vapeur entrent également en jeu. La tension de vapeur, influençant les concentrations dans les phases liquide et vapeur est aussi importante : un contaminant ayant tendance à rester dans la phase vapeur sera défavorisé du point de vue de la minéralisation. Il s'agit en fait d'un compromis entre ces deux propriétés qui déterminera l'étendue de la minéralisation. Selon ces deux aspects, il est ainsi normal que les taux de minéralisation atteints pour le 1,2-DCB soient inférieurs. En effet, la solubilité de ces deux contaminants étant semblable, le fait que la tension de vapeur du 1,2-DCB soit plus élevée indique qu'à l'équilibre, ce contaminant a plus tendance à rester en phase vapeur.

Le sol semble contenir des micro-organismes adaptés aux deux contaminants à traiter. Ce résultat est corroboré par les faibles concentrations en DCB mesurées dans les biopiles sur le site de la raffinerie (un seul échantillon sur 5 contenait plus de 0,2 mg/kg soit 0,86 mg/kg), indiquant la présence d'activité de biodégradation naturelle dans le sol excavé. Le sol constitue donc a priori un inoculum performant pour le milieu filtrant.

4.1.1.2 Caractéristiques de l'inoculum sélectionné

Le fait d'utiliser un sol contaminé comme inoculum présente plusieurs avantages. Ces avantages se traduisent par différentes caractéristiques, qui seront présentées et discutées dans cette section.

La population bactérienne dans les sols est importante et variée et peut s'adapter à différents contaminants (Bohn, 1996). Lorsqu'un sol est en contact avec un contaminant spécifique (lors d'un déversement par exemple), la composition de la population microbienne évolue et tend à se concentrer autour des micro-organismes capables d'utiliser le contaminant comme substrat. Le sol utilisé ici comme inoculum présente cette caractéristique, ayant été le récepteur d'une quantité importante de DCB déversée accidentellement il y a plusieurs années. Cette période de contact avec le contaminant a favorisé la croissance de micro-organismes capables d'utiliser ces contaminants comme source d'énergie.

Plusieurs auteurs ont démontré la nécessité d'inoculer avec des micro-organismes adaptés aux milieux filtrants utilisés pour le traitement de contaminants récalcitrants. Ergas *et al.* (1995) ont ajouté à un milieu filtrant (compost et perlite) une culture préparée en laboratoire de micro-organismes capables de dégrader le dichlorométhane. Cette inoculation du milieu filtrant a permis de réduire la période de latence après le démarrage de l'unité de 10 à 2 semaines. De même, Ottengraf *et al.* (1986) ont montré qu'après inoculation du milieu filtrant avec une souche pure, le taux de dégradation du dichlorométhane dans le biofiltre passait de 0 à 15 g carbone/m³•h.

Le sol contaminé constitue de plus le support naturel des micro-organismes dégradeurs de DCB. La population bactérienne est donc adaptée aux conditions environnementales qui prévalent dans ce milieu et est solidement fixée à ce support. Cette caractéristique

constitue un avantage par rapport aux cultures développées en laboratoire. En effet, les conditions dans lesquelles ces souches sont cultivées sont particulières et hautement contrôlées. Les conditions de croissance et de compétition entre les micro-organismes sont très différentes dans un milieu filtrant, particulièrement ceux qui sont constitués de compost ou de sol (Bohn, 1996).

4.1.1.3 Minéralisation des contaminants dans le milieu filtrant

Pour compléter la démarche de sélection du milieu filtrant, il restait à vérifier l'activité de minéralisation des contaminants dans le milieu sélectionné. Des essais de minéralisation ont ainsi été réalisés avec ce milieu filtrant et ce, pour les trois contaminants à l'étude, c'est-à-dire le 1,2-DCB, le 1,4-DCB et le naphthalène. Les résultats, pour chacun des contaminants, sont présentés à la figure 4.2.

Le premier paramètre concerne la durée de la période de latence. Il est défini comme le temps nécessaire à l'atteinte d'un niveau de minéralisation équivalent à 20% du niveau maximal de minéralisation atteint sur la durée de l'essai. Les valeurs du tableau 4.1 montrent que ce paramètre varie sensiblement d'un contaminant à l'autre. En effet, la période de latence est pratiquement inexistante dans le cas du naphtalène alors qu'elle est de 2,2 jours pour le 1,2-DCB et de 1,8 jour pour le 1,4-DCB. Les valeurs obtenues pour ce paramètre sont assez faibles si on les compare à celles obtenues pour d'autres contaminants. Des essais de minéralisation effectués avec du toluène ont montré des temps de latence de 7 jours (Forget, 1997).

Tableau 4.1 Paramètres caractéristiques des courbes de minéralisation des contaminants

Contaminants	Temps de latence (jours)	Taux moyen de minéralisation (%/jour)	% maximal de minéralisation
1,2-DCB	2,2 ± 0,1	12,0 ± 0,2	65,2 ± 0,5
1,4-DCB	1,8 ± 0,1	17,6 ± 0,3	73,3 ± 0,8
Naphtalène	0	29,9 ± 0,8	55,6 ± 0,6

Le deuxième paramètre caractéristique concerne le taux moyen de minéralisation des différents contaminants. Il est calculé entre le temps zéro et le point d'inflexion de la courbe de minéralisation et inclut donc la période de latence et la période exponentielle des courbes. Encore une fois, des différences importantes surgissent entre valeurs obtenues pour les trois contaminants. Les taux calculés pour le naphtalène sont

caractéristiques physico-chimiques du sol et du milieu filtrant est présentée au tableau 4.2. De plus, la biomasse présente dans le milieu filtrant est plus importante que dans le sol seulement (à cause de l'apport en micro-organismes de la tourbe et du fumier), ce qui pourrait avoir une influence favorable sur les taux de minéralisation observés.

Tableau 4.2 Comparaison des caractéristiques physico-chimiques du sol et du milieu filtrant

Milieu	Contenu en eau (% massique)	pH
Sol contaminé	13,2	8,2
Milieu filtrant	60,0	7,7

En conclusion, le milieu filtrant proposé semble pouvoir supporter une activité biologique intéressante et présente donc un bon potentiel pour le traitement biologique des contaminants.

4.2 INFLUENCE DES CONSTITUANTS DU MILIEU FILTRANT SUR LA MINÉRALISATION DES CONTAMINANTS

La composition du milieu filtrant choisi s'étant inspirée de la composition de base d'un milieu filtrant organique utilisé pour le traitement d'effluents contaminés aux BTEX, il est légitime de se demander si cette composition est optimale pour le traitement de composés organiques plus récalcitrants. Une série d'essais a ainsi été entreprise pour vérifier si la composition du milieu filtrant pouvait être optimisée.

4.2.1 INFLUENCE DES CONSTITUANTS DU MILIEU FILTRANT

Une première série d'essais de minéralisation a été démarrée pour vérifier l'influence de la proportion des autres constituants sur la minéralisation des DCB. Les milieux filtrants ont été préparés à partir des constituants sous leur forme brute dans les proportions nécessaires pour obtenir les compositions désirées. Tous les constituants bruts ont été fournis par la raffinerie, sauf pour les copeaux de bois, remplacés par du bran de scie pour différentes raisons d'ordre pratique. Premièrement, les copeaux, à cause de leur taille, ne pouvaient être insérés dans les bouteilles sérologiques. Deuxièmement, comme les microcosmes se veulent une représentation à très petite échelle de ce qui se passe microbiologiquement à plus grande échelle dans le milieu filtrant, les constituants ont dû être adaptés pour permettre une représentation plus fidèle de la réalité. Deux sortes de bois ont été utilisées : le tilleul et l'érable. Le bran de scie de tilleul a été initialement choisi un peu par défaut, étant le seul bran de scie de bois franc disponible sur le marché.

Par la suite, du bran de scie d'érable a été "fabriqué" à l'atelier de menuiserie de l'École Polytechnique. Dans les deux cas, le bois utilisé était non traité.

Tous les essais de minéralisation démarrés avec les milieux filtrants reconstitués ont échoué, aucune production significative de $^{14}\text{CO}_2$ n'ayant été mesurée sur une période de plus d'un mois. Trois hypothèses ont été avancées pour expliquer ces échecs.

Premièrement, le pH des milieux filtrants reconstitués était très faible (autour de 4,7), contrairement à celui du milieu filtrant prélevé dans les biofiltres de la raffinerie (autour de 8,0). Le pH acide des premiers était principalement dû à la forte proportion de tourbe dans le milieu, elle-même acide (pH de 4,4). Le sol et le fumier ont un pH légèrement alcalin (autour de 7,8) mais ne représentent toutefois qu'une faible proportion du milieu filtrant. Il est possible que cette différence de pH entre les milieux reconstitués et le milieu réel soit due à un certain niveau de compostage (dégradation de la matière organique) qui aurait pu avoir lieu dans le milieu filtrant réel avant sa mise en place dans les biofiltres à la raffinerie. Le compostage, en transformant une partie de la tourbe en matière humique pourrait en effet avoir induit cette augmentation de pH.

La deuxième hypothèse concerne l'utilisation du bran de scie de tilleul. Selon un microbiologiste consulté sur ce sujet, il serait possible que le tilleul possède un pouvoir bactéricide. Cet effet pourrait être la cause de l'échec des essais de minéralisation démarrés avec le bran de scie de tilleul. Cette hypothèse n'a toutefois pas pu être vérifiée

étant donné que les essais effectués avec le bran de scie d'érable n'ont pas démarré non plus.

Finalement, la dernière hypothèse concerne la proportion d'inoculum dans le milieu filtrant. Cette hypothèse a été étudiée plus à fond et les résultats sont présentés dans la section suivante.

4.2.2 INFLUENCE DE LA PROPORTION D'INOCULUM DANS LE MILIEU FILTRANT

La minéralisation du 1,4-DCB a été suivie pour des milieux filtrants reconstitués ayant différentes proportions de sol. Les proportions étudiées étaient de 2, 10, 30, 50 et 75% volumique. Les proportions relatives des autres constituants ont été conservées telles qu'elles étaient dans le milieu original. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 4.3.

En observant les résultats obtenus, il semble que la valeur minimale pour observer une minéralisation significative soit entre 10 et 30% volumique de sol dans le milieu filtrant. Sachant que la proportion de sol dans le milieu filtrant utilisé sur le site de la raffinerie est de 10% volumique, cette observation semble poser problème. Toutefois, la méthode employée pour la préparation du milieu filtrant des biofiltres à pleine échelle peut apporter un élément de réponse. En effet, tous les constituants du milieu filtrant ont été achetés et sont arrivés en sacs ou en poches. Les volumes de chacun des constituants

mis dans le mélange étaient donc connus avec précision. En ce qui concerne le sol par contre, étant donné qu'il était disponible sur le site même, il a été ajouté au mélange à l'aide d'une pelle mécanique. La quantité a ainsi été déterminée d'une façon plus arbitraire et il est donc possible que la quantité ajoutée ait été supérieure aux 10% prévus, ce qui pourrait expliquer l'activité de minéralisation observée dans ce milieu filtrant.

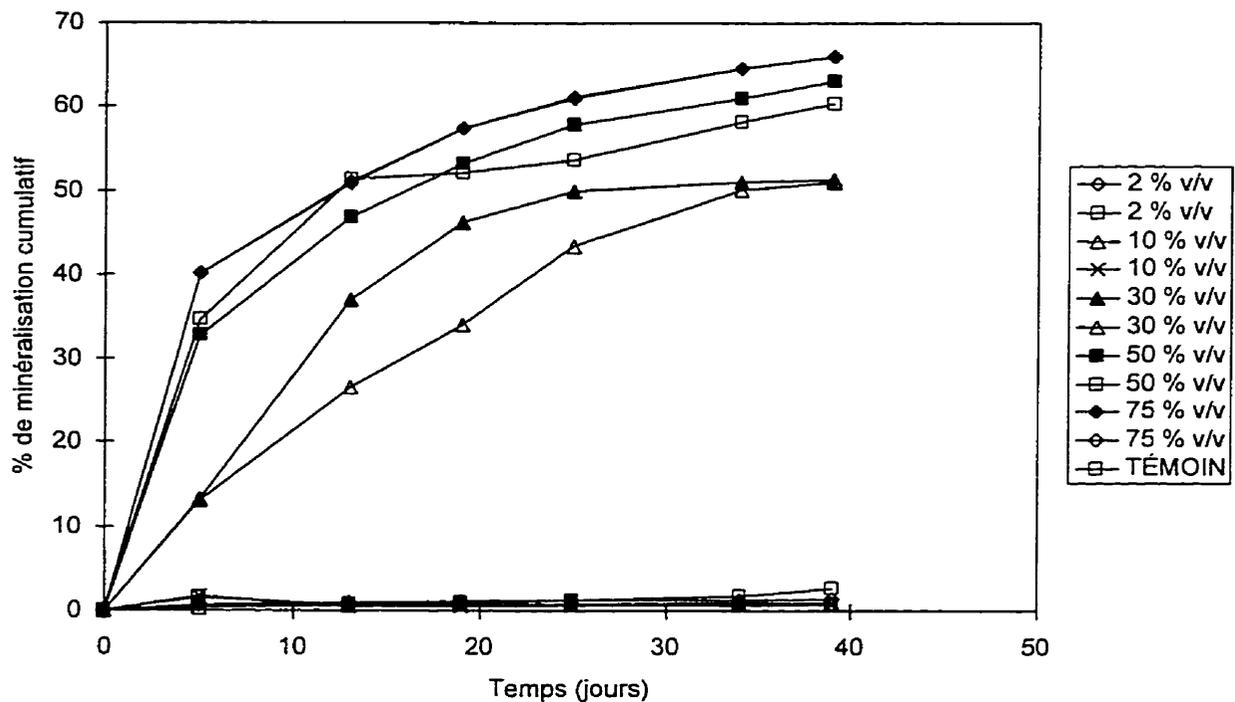


Figure 4.3 Influence de la proportion d'inoculum sur la minéralisation des DCB

En terme de capacité de minéralisation des contaminants, la proportion d'inoculum dans le milieu filtrant pourrait donc être optimisée. Par contre, il est important de considérer que l'efficacité d'un procédé de biofiltration est dépendante de deux facteurs, soit

l'efficacité de biodégradation et le comportement hydrodynamique du milieu filtrant utilisé. Les milieux filtrants contenant plus de 10% volumique de sol présentait une apparence beaucoup plus compacte et boueuse. De plus, ces milieux réagissaient moins bien à une variation dans le contenu en eau.

Les tentatives d'optimisation n'ayant pas donné les résultats escomptés, cette voie de recherche a été abandonnée. Étant donné le compromis satisfaisant que semble fournir le milieu filtrant utilisé à la raffinerie entre une bonne capacité de biodégradation des contaminants et un bon comportement hydrodynamique, ce milieu a été choisi pour la poursuite des travaux.

4.3 CARACTÉRISATION PHYSIQUE ET CHIMIQUE DU MILIEU FILTRANT SÉLECTIONNÉ

Après avoir sélectionné le milieu filtrant, différents essais ont été réalisés afin d'en déterminer les propriétés physiques et chimiques. Cette étape de caractérisation, dont les principaux résultats sont présentés ici, a permis de comparer le milieu avec ceux rapportés dans la littérature. De plus, certaines des propriétés caractérisées peuvent s'avérer utiles pour des fins de conception de l'unité pilote.

4.3.1 PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Les propriétés physiques importantes d'un milieu filtrant sont la densité, la porosité et le contenu en eau. Ces caractéristiques ont été évaluées en laboratoire et sont présentées au tableau 4.3, en comparaison avec des données rapportées dans la littérature. D'autres matériaux sont utilisés pour constituer les milieux filtrants, comme le charbon activé granulaire ou les billes de polystyrène (Swanson et Loehr, 1997). Peu de données sont toutefois disponibles dans la littérature sur les propriétés physiques de ces milieux.

Tableau 4.3 Propriétés physiques du milieu filtrant et comparaison avec les données rapportées dans la littérature

Auteurs et années de publication	Milieu filtrant utilisé	Contenu en eau (% massique)	Densité (g/L)	Porosité (%)
Ce projet	Tourbe	56,0	220	74,7
Hodge et Devinny (1995)	Compost	60,0	618	45
Forget (1997)	Vermiculite	n/d	n/d	80,6
Yang et Allen (1994)	Compost	62,7	200	88,7

La première propriété évaluée est le contenu en eau. Son importance dans le procédé de biofiltration est majeure. Cette caractéristique du milieu filtrant sélectionné est satisfaisante, étant donné qu'elle se situe dans la portion supérieure de la plage optimale pour ce paramètre (40-60% massique). Les auteurs cités observent des valeurs similaires pour leur milieu filtrant.

La densité du milieu filtrant est également une propriété d'importance en ce qui concerne la stabilité physique du milieu filtrant (Bohn, 1996). Un milieu trop dense peut entraîner des risques de compaction et de fortes pressions sur les parois du biofiltres. À ce sujet, la densité du milieu filtrant sélectionné est satisfaisante et se compare aux valeurs rapportées par les auteurs cités.

Finalement, la porosité du milieu filtrant, à cause de son influence directe sur les pertes de charge à travers le biofiltre, est une caractéristique déterminante. Celle du milieu filtrant sélectionné est suffisamment élevée pour permettre une bonne distribution des gaz à travers le milieu sans créer de pertes de charge importantes.

4.3.2 COMPOSITION CHIMIQUE

Les analyses nécessaires à la caractérisation de la composition chimique du milieu filtrant ont été effectuées par un laboratoire externe. Ces analyses ont été effectuées sur un seul échantillon de milieu. Les résultats de ces analyses sont présentés au tableau 4.4.

Les différents paramètres évalués peuvent être divisés en deux catégories. Il y a premièrement les paramètres caractérisant la composition chimique en tant que telle. Ces paramètres concernent la quantification des principaux nutriments (carbone, azote, phosphore et soufre) nécessaires à la survie et la croissance des micro-organismes. La deuxième catégorie concerne la caractérisation du pouvoir tampon du milieu filtrant et inclut la mesure de l'alcalinité et du pH.

Les résultats présentés dans le tableau 4.4 montrent que le milieu filtrant sélectionné contient les nutriments nécessaires à la survie et à la croissance des micro-organismes. Les valeurs mesurées pour le carbone organique total, l'azote et le phosphore sont similaires à celles obtenues par Rho *et al.* avec toutefois une quantité supérieure en azote assimilable dans le cas du milieu filtrant sélectionné ici.

La caractérisation du pouvoir tampon du milieu filtrant sélectionné s'avérait nécessaire, étant donné le risque d'acidification relié au traitement de produits chlorés. Les valeurs mesurées pour l'alcalinité et le pH se comparent avantageusement avec les valeurs rapportées dans la littérature pour ces paramètres. Hodge et Devigny (1995) ont mesuré pour un milieu filtrant constitué de compost une alcalinité de 4550 mg CaCO₃/kg de milieu sec et un pH de 7,5. La valeur obtenue pour le milieu sélectionné est donc entièrement satisfaisante.

En conclusion, le milieu filtrant sélectionné présente des propriétés physiques et chimiques avantageuses pour l'application envisagée. Il possède en effet des propriétés physiques laissant présager une bonne stabilité dans le temps ainsi qu'un écoulement gazeux homogène et sans trop de pertes de charge. Sa composition chimique et ses caractéristiques physico-chimiques devraient également assurer un environnement favorable à la croissance et à l'activité des micro-organismes. La caractérisation microbiologique, traitée au chapitre suivant, permettra de compléter l'étude du milieu filtrant.

5. CARACTÉRISATION MICROBIOLOGIQUE DU MILIEU FILTRANT

Les conditions environnementales et les caractéristiques des contaminants à traiter peuvent avoir une influence majeure sur l'activité microbologique dans un milieu filtrant. L'étape de caractérisation microbologique du milieu filtrant, dont les résultats sont présentés et discutés dans ce chapitre, visait l'identification des principaux éléments qui étaient susceptibles d'influencer la minéralisation des contaminants étudiés par les micro-organismes présents dans le milieu filtrant. Cette caractérisation a porté sur trois aspects précis, soit les caractéristiques physico-chimiques du milieu filtrant, la présence d'interactions entre les contaminants à traiter et finalement, la concentration des contaminants en phase gazeuse.

5.1 INFLUENCE DES CARACTÉRISTIQUES DU MILIEU FILTRANT SUR LA MINÉRALISATION DES DCB

Il a été montré dans la revue de littérature que certaines caractéristiques physiques du milieu filtrant peuvent avoir une influence importante sur l'activité de dégradation de la flore microbienne et, par conséquent, sur l'efficacité du traitement de biofiltration. Il devient donc important, dans le développement d'une nouvelle application pour ce procédé de vérifier l'influence de ces caractéristiques sur l'activité de la flore microbienne présente dans le milieu filtrant sélectionné.

L'étude de l'influence de ces paramètres sur la minéralisation des contaminants a été réalisée à l'aide d'un plan expérimental statistique, dont les détails de conception ont été présentés à la section 3.3.1. Certains aspects précis de la conception du plan expérimental seront discutés ici, notamment le choix des caractéristiques étudiées et des valeurs associées à chacune des modalités. Par la suite, les résultats de l'analyse statistique seront présentés.

5.1.1 CHOIX DES CARACTÉRISTIQUES ÉTUDIÉES

Le choix des paramètres pour l'étude de l'influence des caractéristiques physico-chimiques du milieu filtrant sur la minéralisation des DCB repose sur deux critères : leur identification dans la littérature comme étant critiques ou leur importance particulière pour l'application étudiée.

Le contenu en eau du milieu filtrant est reconnu comme étant une des caractéristiques physico-chimiques critiques en ce qui concerne l'efficacité d'enlèvement des contaminants dans un procédé de biofiltration (Corsi et Seed, 1995; Gostomski *et al.*, 1997; Ottengraf, 1986; Swanson et Loehr, 1997; Yang et Allen, 1994). De même, la température et le pH, ayant une influence importante sur l'activité biologique, sont également identifiés par plusieurs auteurs comme étant des paramètres critiques (Corsi et Seed, 1995; Leson et Winer, 1991; Williams et Miller, 1992).

Le pH et la température ont en plus une importance particulière pour l'application étudiée. En effet, la température du courant contaminé à traiter est relativement élevée et est tributaire du procédé de refroidissement en amont de l'unité de biofiltration. Il serait donc intéressant de pouvoir connaître l'influence d'une variation de ce paramètre sur la capacité de minéralisation des DCB. Le pH est également un paramètre critique puisque lors de la biodégradation des DCB des ions chlorures sont produits (2 moles de Cl^- produites pour chaque mole de DCB dégradée). Ces ions sont susceptibles de se combiner à des ions H^+ pour former du HCl et faire diminuer de façon substantielle le pH du milieu filtrant. Il est donc important de connaître l'influence de ce paramètre sur la minéralisation des DCB pour pouvoir prévoir l'effet d'une variation de pH sur l'efficacité d'enlèvement dans les biofiltres.

5.1.2 CHOIX DES MODALITÉS POUR LE PLAN STATISTIQUE

Le choix des valeurs accordées à chacune des modalités pour les trois facteurs a été basé sur les résultats obtenus pendant les quatre mois de suivi de l'unité de biofiltration à pleine échelle implantée sur le site de la raffinerie. Les bornes supérieures et inférieures ont été définies de manière à d'une part, inclure toutes les valeurs observées et d'autre part, couvrir une plage raisonnable pour chacun des paramètres. L'évolution de chacun des paramètres pendant la période de suivi du procédé à pleine échelle est présentée à la figure 5.1.

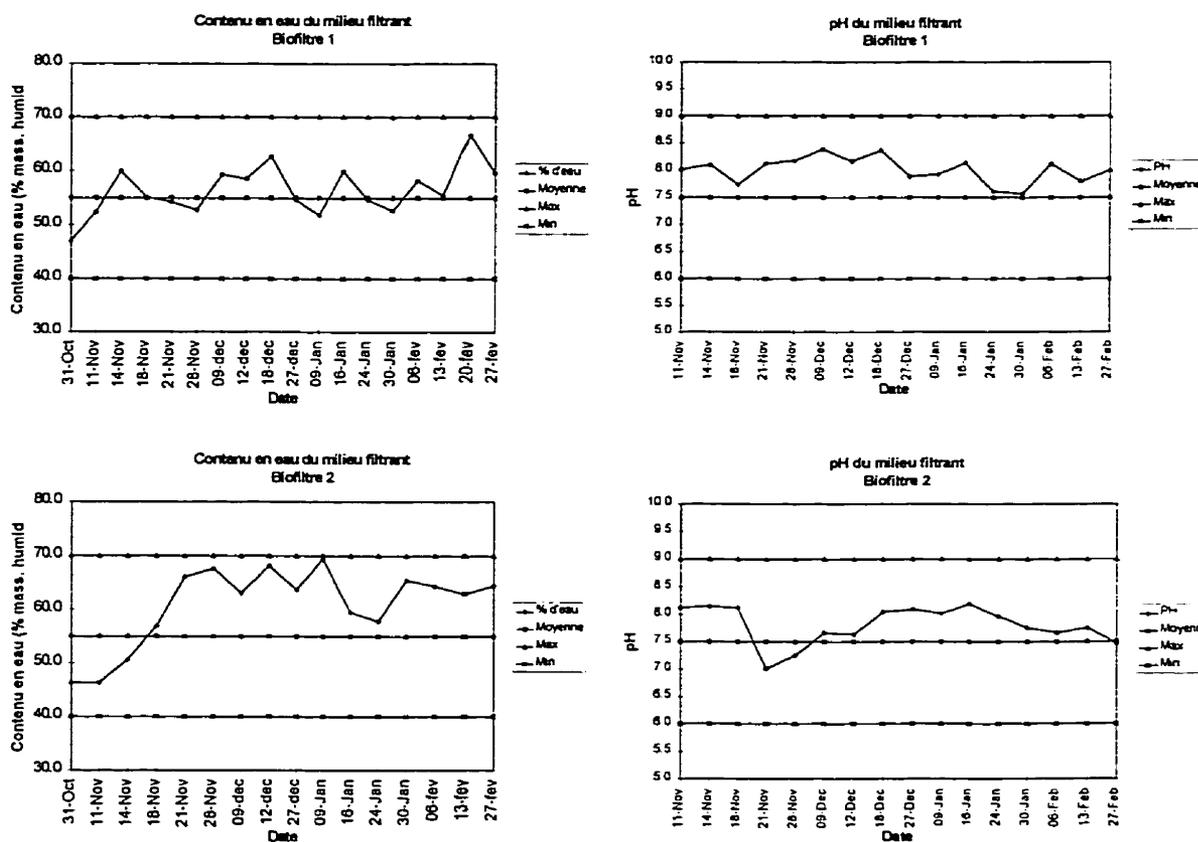


Figure 5.1 Résultats de suivi du procédé à pleine échelle et choix des valeurs pour l'étude de l'influence des propriétés physico-chimiques

5.1.3 INFLUENCE DES CARACTÉRISTIQUES DU MILIEU FILTRANT

Comme il a été mentionné à la section 3.3.1, les résultats expérimentaux de cette étude statistique ont été analysés selon la méthode du “within factor” à l’aide du logiciel STATISTICA. Cette méthode d’analyse est utilisée pour analyser les résultats d’études statistiques impliquant la prise de mesures répétées sur un même système expérimental, dont font partie les essais de minéralisation. Cette procédure d’analyse permet d’intégrer toutes les données expérimentales obtenues dans le temps et de mesurer l’influence du temps sur la variable de réponse. Les effets de chacune des caractéristiques du milieu filtrant étudiées ont été estimés. Le tableau 5.1 présente les valeurs obtenues pour le facteur F. En termes techniques, ce facteur représente le rapport entre le carré moyen associé à l’effet et le carré moyen de l’erreur. En termes pratiques, plus ce facteur est élevé, plus l’effet lui étant associé est significatif.

Tableau 5.1 Importance relative de chacun des effets étudiés

Effet	F
Contenu en eau	8,81
pH	500,3
Température	2181,8
Temps	594,2
Interaction double contenu en eau / pH	4,5
Interaction double contenu en eau / température	6,4
Interaction double pH / température	121,1
Interaction double contenu en eau / temps	43,8
Interaction double pH / temps	99,6
Interaction double température / temps	362,5
Interaction triple contenu en eau / pH / température	5,9
Interaction triple contenu en eau / pH / temps	13,1
Interaction triple contenu en eau / température / temps	47,1
Interaction triple pH / température / temps	98,2
Interaction quadruple	13,5

Les résultats présentés dans le tableau précédent ainsi que sur la figure montrent que les paramètres les plus significatifs sont associés aux effets principaux de la température, du temps et du pH, ainsi qu'aux effets d'interactions doubles pH / température et température / temps. Il est fort probable toutefois que l'importance accordée aux deux

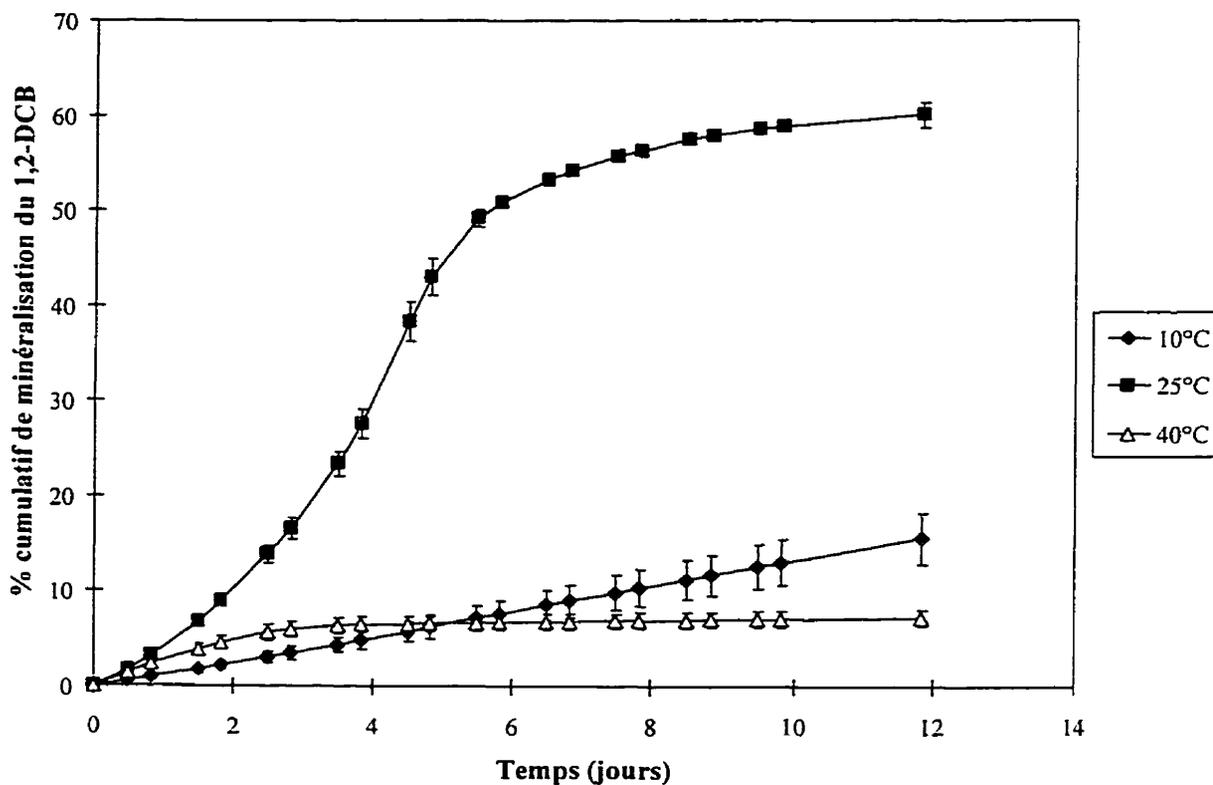


Figure 5.2 Influence de la température sur la minéralisation du 1,2-DCB (pour un contenu en eau de 55% massique et un pH de 7,5)

Ces résultats sont intéressants sur deux aspects. D'une part, l'allure des courbes présentées à la figure 5.2 suggère l'existence d'une température optimale entre les valeurs étudiées. Cet optimum se situerait selon toute évidence très près de 25°C. Cette information confirme par ailleurs que les micro-organismes actifs dans le milieu filtrant seraient mésophiles.

D'autre part, les résultats montrent qu'une variation de la température du milieu filtrant, qu'elle soit vers la hausse ou vers la baisse, peut nuire aux performances de l'unité de biofiltration en induisant un ralentissement de l'activité microbienne. Or, en général, la

Loehr, 1997; Williams et Miller, 1992). En second lieu, ils ont une importance majeure en ce qui concerne l'opération du biofiltre. En effet, à cause du risque d'accumulation d'acide chlorhydrique (HCl) inhérent au traitement biologique des produits chlorés, l'influence du pH sur la capacité de minéralisation du contaminant par les micro-organismes devient un critère critique pour la sélection du milieu filtrant. L'impact d'une acidification du milieu filtrant par une accumulation importante de HCl dans celui-ci n'est définitivement pas négligeable. Il semble en effet que le fait de passer d'un milieu alcalin (à pH 7,5 ou 9) à un milieu légèrement acide (à pH 6) altère fortement la capacité de minéralisation du 1,2-DCB. Cette baisse d'activité microbienne causée par une diminution du pH ne semble toutefois pas être irréversible. En effet, les études de Ergas *et al.* (1994) sur le dichlorométhane ont montré que suite à un ajustement du pH, l'activité était rapidement retrouvée, et ce, au même taux qu'avant l'acidification. De plus, la tourbe, constituant important du milieu filtrant (56% v/v), possède un pouvoir tampon élevé.

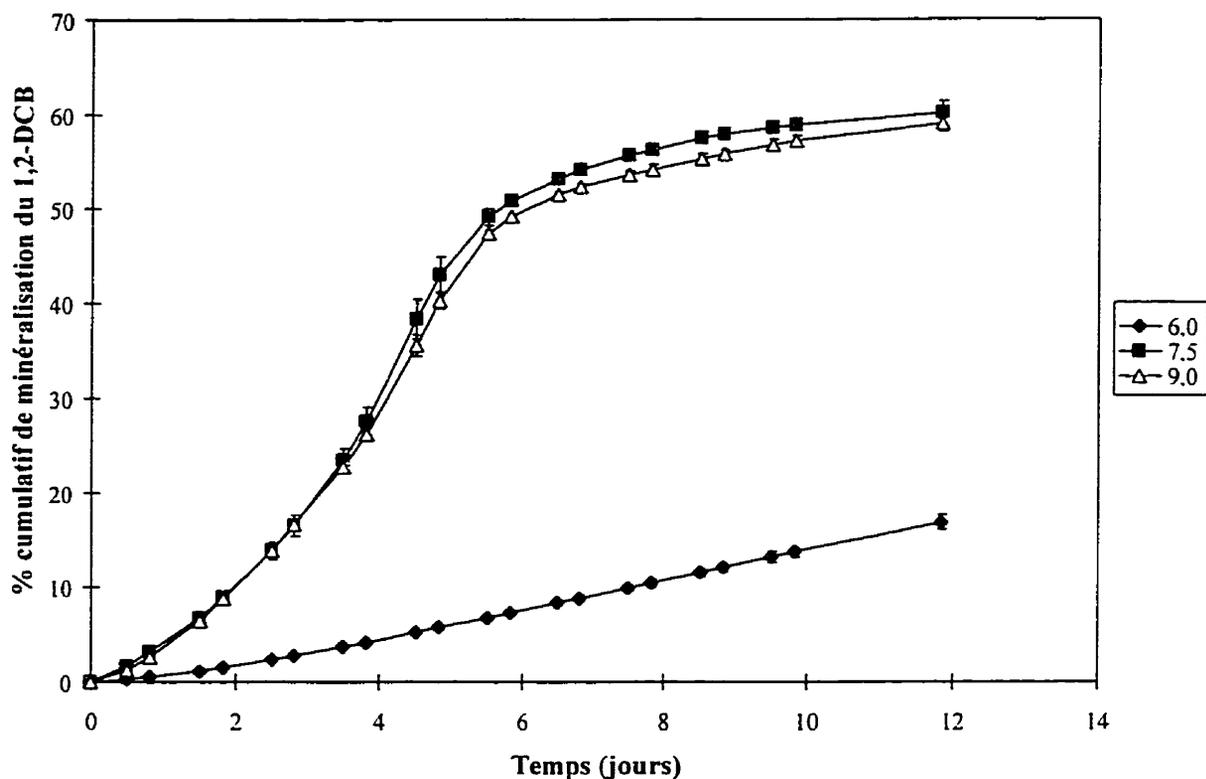


Figure 5.3 Influence du pH sur la minéralisation du 1,2-DCB (pour un contenu en eau de 55% massique et une température de 25°C)

Pour une unité de biofiltration industrielle, les résultats obtenus ici se traduiraient en une diminution importante de la capacité d'élimination et de l'efficacité d'enlèvement de l'unité. Le pouvoir tampon du milieu filtrant est donc un paramètre critique de sélection et un système de suivi du pH devrait être implanté pour caractériser l'évolution de ce paramètre dans le temps.

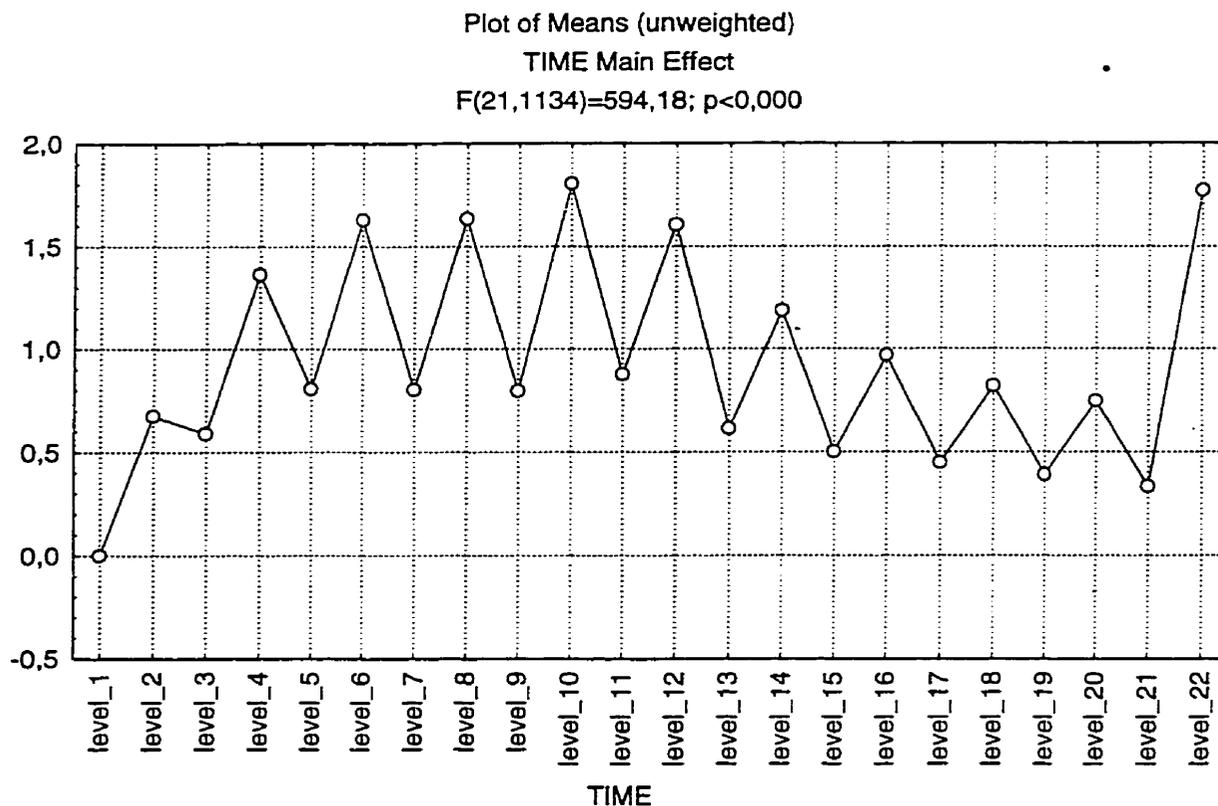


Figure 5.4 Influence du temps sur la minéralisation du 1,2-DCB

5.1.3.4 Influence du contenu en eau

Des quatre paramètres étudiés dans l'analyse statistique des résultats expérimentaux, le contenu en eau est celui dont l'influence sur la capacité de minéralisation du 1,2-DCB est la moins importante, comme le montrent les courbes présentées à la figure 5.5. Ce résultat, de prime abord surprenant compte tenu de l'importance qui est accordée à ce paramètre dans la littérature peut s'expliquer par le choix des valeurs associées à chacune des modalités. En effet, ces valeurs ont été choisies de manière à refléter les contenus en eau observés lors du suivi des biofiltres implantés sur le site de la raffinerie.

Or, ces valeurs étant à l'intérieur de la plage opératoire optimale pour ce paramètre (Corsi et Seed, 1995; Gostomski *et al.*, 1997; Swanson et Loehr, 1997; Williams et Miller, 1992; Yang et Allen, 1994), il est fort probable que l'influence réelle de ce paramètre n'ait pas pu être bien caractérisée par la présente étude. Nonobstant ce fait toutefois, il est intéressant de savoir qu'entre les limites étudiées, le contenu en eau a une influence significative mais mineure sur la minéralisation du contaminant étudié.

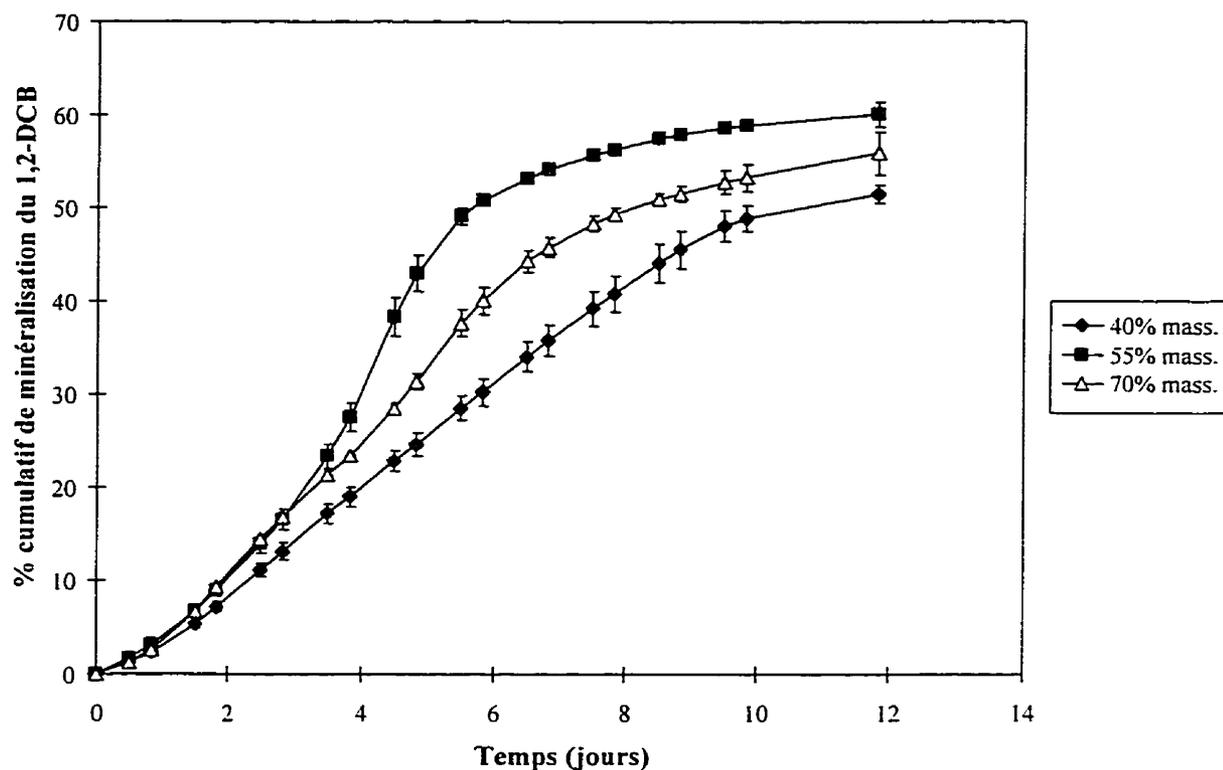


Figure 5.5 Influence du contenu en eau sur la minéralisation du 1,2-DCB (pour un pH de 7,5 et une température de 25°C)

5.2 INTERACTIONS ENTRE LES CONTAMINANTS

Il a été mentionné dans la revue de littérature que la complexité de l'alimentation pouvait nuire à l'efficacité de traitement de différentes façons, notamment en induisant des interactions entre les contaminants et de la compétition entre les micro-organismes pour la dégradation des contaminants. Il importe donc de déterminer s'il existe de telles interactions au niveau de la biodégradation entre ces contaminants et quelle est la nature de ces dernières afin de pouvoir prévoir leur impact sur l'efficacité de traitement dans l'unité.

L'étude des interactions entre les contaminants a été réalisée à l'aide de plans expérimentaux statistiques. Trois plans ont en effet été conçus et mis en oeuvre simultanément. Le détail de la conception de ces plans a d'ailleurs été présenté à la section 3.3.2. Les résultats expérimentaux obtenus ont été analysés selon deux procédures différentes. Dans un premier temps, comme pour l'étude de l'influence des paramètres opératoires, les données représentent des mesures répétées effectuées sur un même système. La procédure d'analyse du "within factor" a donc été utilisée. Rappelons brièvement que cette procédure d'analyse permet d'intégrer toutes les données expérimentales obtenues dans le temps et de mesurer l'influence du temps sur la variable de réponse.

quant à lui un indicateur de la capacité des micro-organismes à minéraliser la majorité de la masse de contaminant injectée dans le système. Les auteurs justifient le choix des valeurs 1/5 et 2/3 MAX% de la façon suivante : la première a été choisie comme une “convenance analytique” pour estimer le point où se termine la période de latence et où la production de $^{14}\text{CO}_2$ commence à être significative. La seconde a été choisie parce qu’elle correspond généralement au point d’inflexion de la courbe de minéralisation. Enfin, l’indice de biodégradation (BDI) constitue un paramètre global, intégrant les autres paramètres en un seul indice, représentant un indicateur de la capacité globale des micro-organismes à minéraliser un contaminant spécifique.

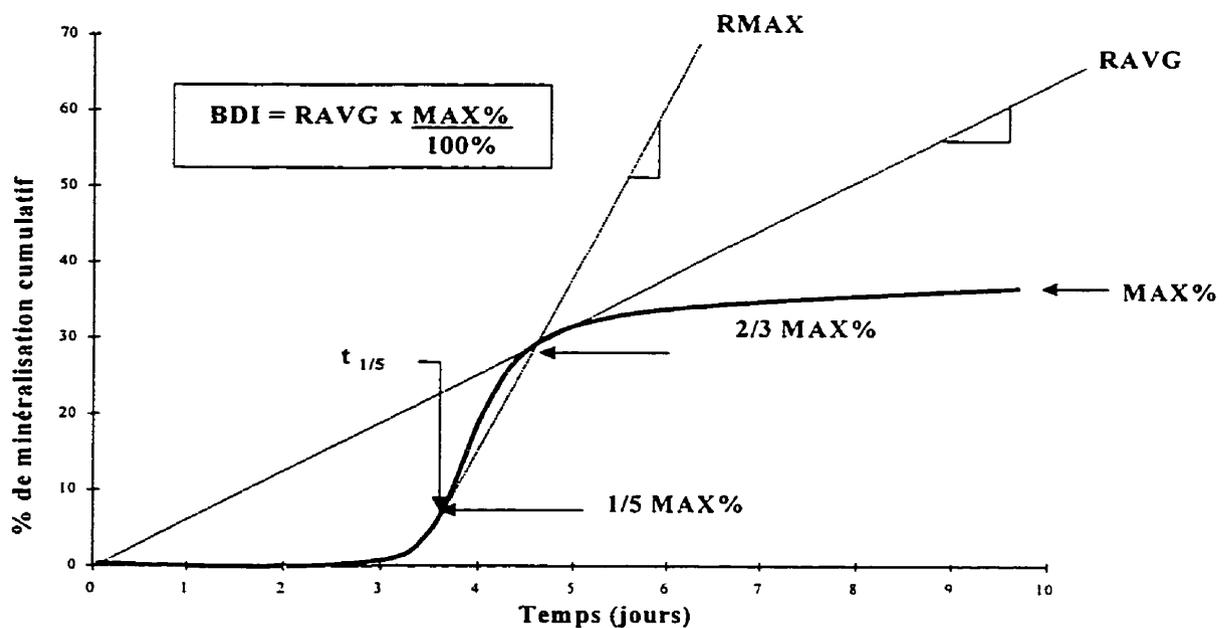


Figure 5.6 Paramètres caractéristiques des courbes de minéralisation (tiré de Millette *et al.*, 1995)

5.2.1 INFLUENCE DE LA PRÉSENCE DE 1,4-DCB ET DE NAPHTALÈNE SUR LA MINÉRALISATION DU 1,2-DCB

Le premier plan expérimental concernait l'étude de l'influence de la présence de 1,4-DCB et de naphthalène sur la minéralisation du 1,2-DCB. Les courbes de minéralisation obtenues pour les quatre essais sont présentées à la figure 5.7. Une première observation de ces courbes semble montrer une influence du naphthalène sur la minéralisation du 1,2-DCB. Cette influence est particulièrement manifeste en ce qui concerne le niveau maximal de minéralisation atteint et, à un moindre degré, la durée de la période de latence. La présence de 1,4-DCB ne semble pas avoir d'influence significative sur la minéralisation du 1,2-DCB.

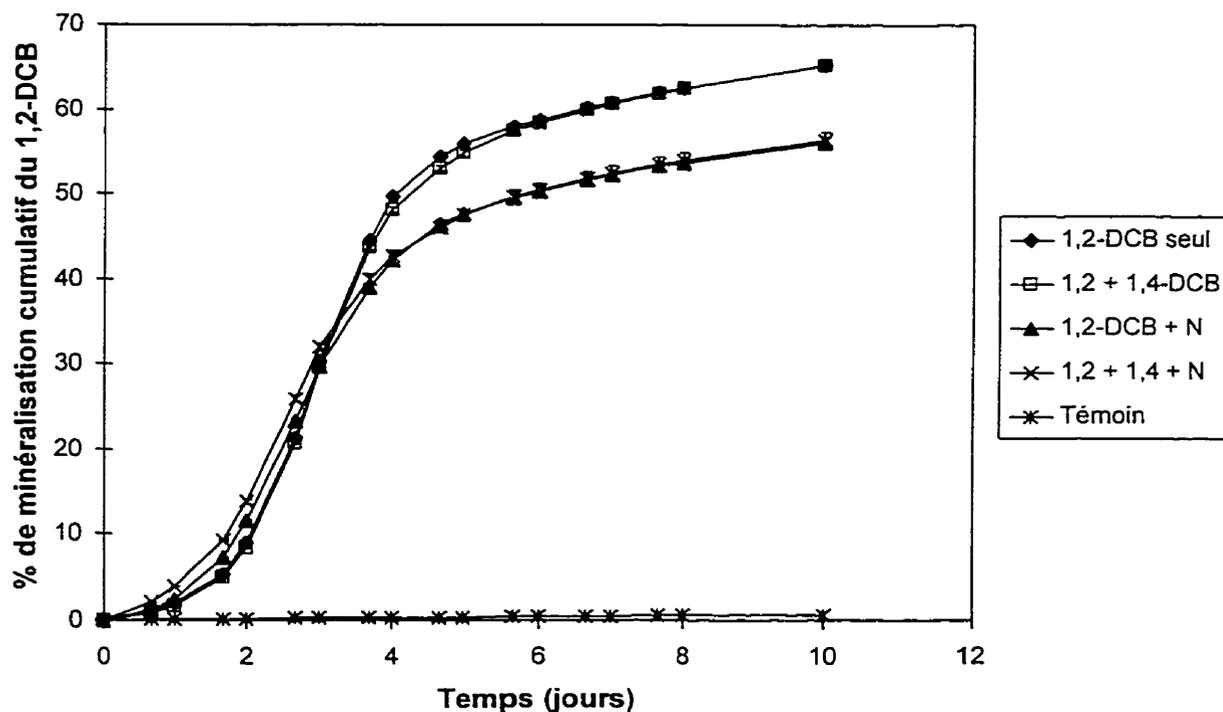


Figure 5.7 Interactions avec le 1,2-DCB

L'analyse des résultats expérimentaux selon la procédure des mesures répétées confirme ces observations préliminaires. En effet, comme le montrent le tableau 5.2, les facteurs ayant le plus d'influence sur la variable de réponse sont, dans l'ordre, le temps, la présence de naphthalène et l'interaction double entre ces deux facteurs principaux.

Tableau 5.2 Importance relative des effets étudiés sur la minéralisation du 1,2-DCB

Effets	F
Présence de 1,4-DCB	0,1
Présence de naphthalène	339,2
Temps	1252,0
Interaction double 1,4-DCB / naphthalène	0,1
Interaction double 1,4-DCB / temps	2,3
Interaction double naphthalène / temps	62,1
Interaction triple	1,7

En ce qui concerne le temps, la majeure partie de l'activité de minéralisation se situe entre 2,5 jours et 4,5 jours, soit pendant la période correspondant à la portion exponentielle des courbes de minéralisation. L'influence de la présence de naphthalène est caractérisée par une diminution significative de la variable de réponse. Le fait de

passer de la modalité -1 (absence de naphthalène) à la modalité +1 (présence de naphthalène) semble donc inhiber la minéralisation du 1,2-DCB.

L'observation des courbes de minéralisation présentées à la figure 5.7 permet également de constater que la présence de naphthalène entraîne une réponse plus importante au début des essais de minéralisation (jours 0 à 2,5) puis cause une diminution de la réponse à partir du quatrième jour. Cette caractéristique est en fait la conséquence de l'interaction double entre le temps et la présence de naphthalène.

La deuxième partie de l'analyse des résultats expérimentaux concerne les paramètres caractéristiques des courbes de minéralisation proposés par Millette *et al.* Encore une fois, la présence de naphthalène a une influence significative sur chacun des paramètres analysés. Un histogramme récapitulatif montrant l'influence des deux facteurs étudiés sur chacun des paramètres est présenté à la figure 5.8. L'observation de cet histogramme permet de constater que l'influence du naphthalène se manifeste principalement sur le niveau maximal de minéralisation atteint (MAX%), le taux maximal de minéralisation (RMAX), sur l'indice de biodégradation (BDI) et la période de latence (LAG).

De façon plus précise, la présence de naphthalène induit une diminution significative du niveau maximal de minéralisation atteint (de 65,2% à 56,3%). Elle induit également une diminution de la durée de la période de latence (de 2,2 jours à 1,9 jour), une diminution

du taux maximal de minéralisation (de 21,6 %/jour à 17,2 %/jour) et une diminution de l'indice de biodégradation (de 7,8 à 6,2).

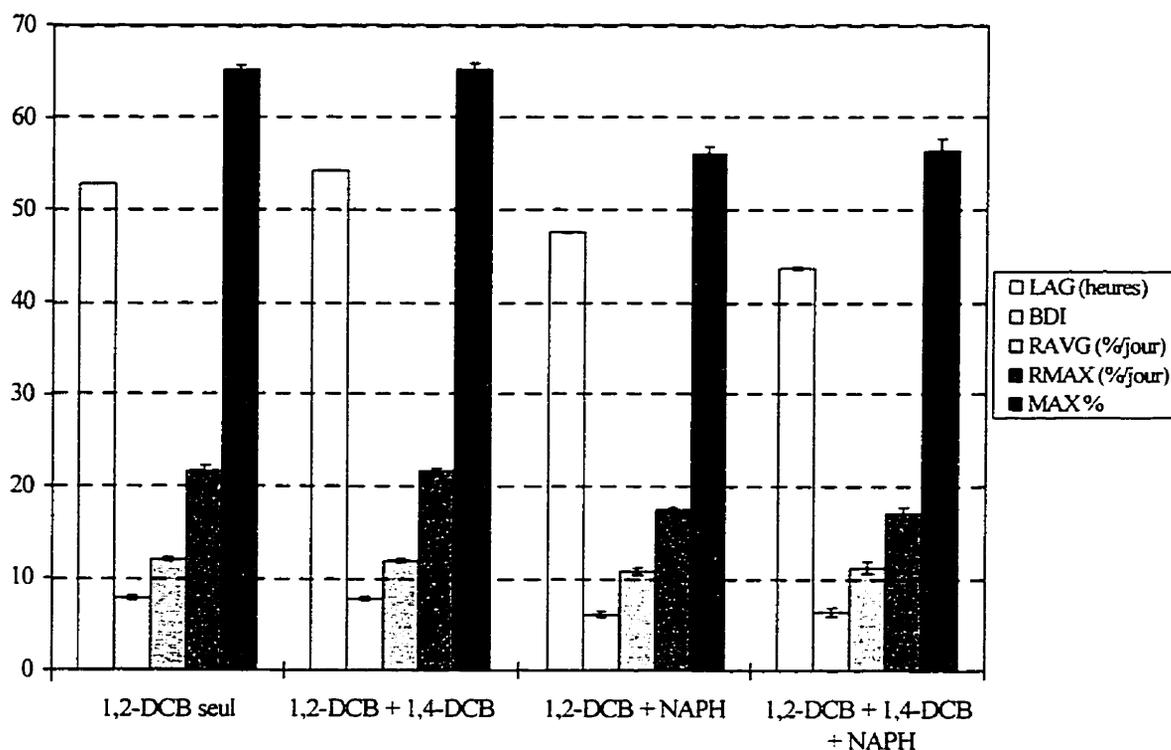


Figure 5.8 Influence de la présence de naphthalène et de 1,4-DCB sur les paramètres caractéristiques de la minéralisation du 1,2-DCB

Globalement, il est possible de conclure que la présence de naphthalène inhibe la minéralisation du 1,2-DCB. Ce résultat est d'ailleurs confirmé par le calcul de l'indice normalisé de biodégradation. En présence de naphthalène, il est de 0,77, indiquant selon les critères proposés par Millette *et al.* une inhibition de la minéralisation du substrat étudié.

La présence de 1,4-DCB, comme le montre l'histogramme n'a toutefois pas d'influence significative sur la minéralisation du 1,2-DCB. L'indice normalisé de biodégradation, calculé pour les essais en présence de 1,4-DCB est de 0,99. Cette valeur étant très proche de 1, il en ressort que les courbes de minéralisation obtenues en présence de 1,4-DCB sont à toutes fins pratiques identiques à celles obtenues pour les contrôles et qu'il n'existe donc pas d'interactions entre ces deux contaminants.

5.2.2 INFLUENCE DE LA PRÉSENCE DE 1,2-DCB ET DE NAPHTALÈNE SUR LA MINÉRALISATION DU 1,4-DCB

Le deuxième plan expérimental concernait l'étude de l'influence du 1,2-DCB et du naphthalène sur la minéralisation du 1,4-DCB. Les courbes de minéralisation obtenues pour les quatre essais sont présentées à la figure 5.9. Comme pour le 1,2-DCB, une première observation de ces courbes semble montrer une influence du naphthalène sur la minéralisation du 1,4-DCB. Bien qu'un peu moins évidente que dans le plan expérimental précédent, cette influence est surtout observable en ce qui concerne le niveau maximal de minéralisation atteint et la durée de la période de latence. La présence de 1,2-DCB ne semble toutefois pas avoir d'influence significative sur la minéralisation du 1,4-DCB.

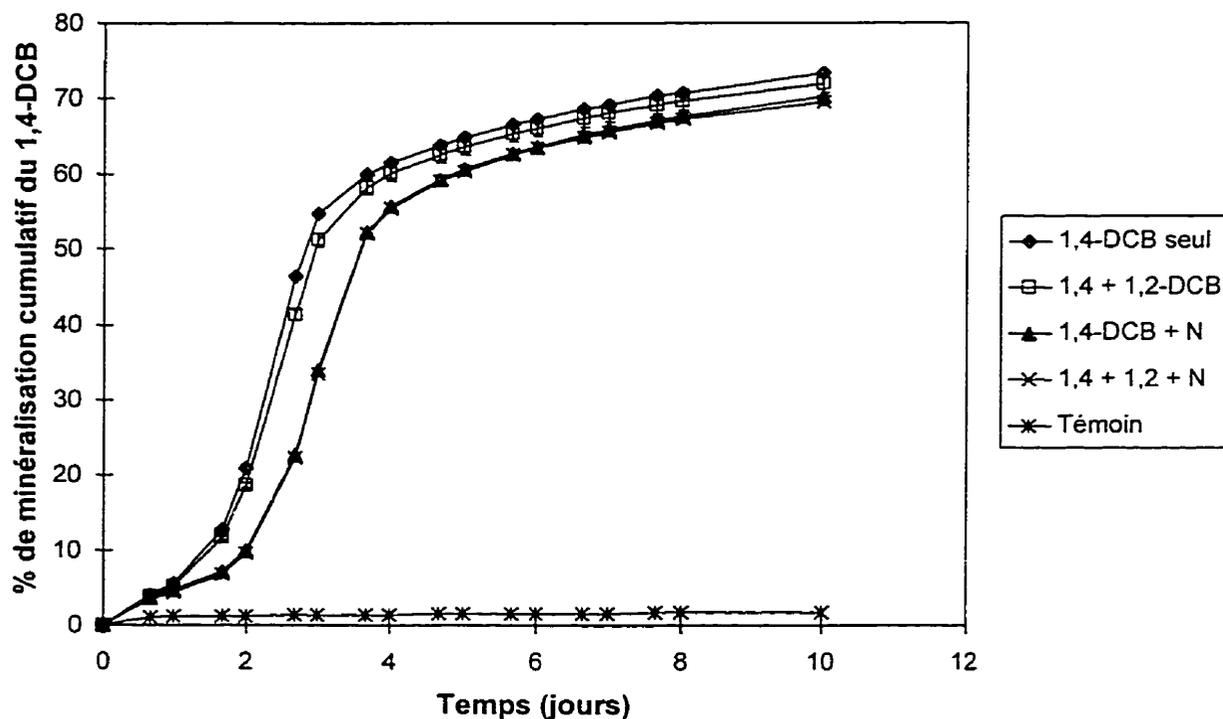


Figure 5.9 Interactions avec le 1,4-DCB

L'analyse des résultats selon la méthode des mesures répétées confirme ces observations préliminaires. Le tableau 5.3 montre que, comme pour le plan précédent, les facteurs significatifs sont le temps, la présence de naphthalène et l'interaction double temps/présence de naphthalène. Il est toutefois intéressant de remarquer que leur importance relative est moins significative que dans le plan précédent.

Tableau 5.3 Importance relative des effets étudiés sur la minéralisation du 1,4-DCB

Effets	F
Présence de 1,2-DCB	4,8
Présence de naphthalène	38,8
Temps	398,5
Interaction double 1,2-DCB / naphthalène	0,4
Interaction double 1,2-DCB / temps	1,1
Interaction double naphthalène / temps	82,0
Interaction triple	1,0

En ce qui concerne le temps, la majeure partie de l'activité de minéralisation a lieu entre le jour 2,5 et le jour 4,5, soit pendant la période correspondant à la portion exponentielle des courbes de minéralisation. À ce sujet, il est intéressant de remarquer qu'il s'agit exactement de la même période que dans le cas de la minéralisation du 1,2-DCB.

L'influence de la présence de naphthalène est caractérisée ici aussi par une diminution significative de la variable de réponse. Le fait de passer de la modalité -1 (absence de naphthalène) à la modalité +1 (présence de naphthalène) semble donc entraîner, comme pour le 1,2-DCB, une inhibition de la minéralisation du 1,4-DCB.

L'observation de la figure 5.9 permet également de constater que la présence de naphthalène induit un décalage dans la courbe montrant l'évolution de la variable de réponse dans le temps. En effet, la période de latence est plus longue et la période pendant laquelle la majeure partie de l'activité de minéralisation est observée a lieu plus tard en présence de naphthalène. Ici, l'effet de la présence de naphthalène est concentré entre les jours 1,5 et 5,5, contrairement à ce qui était observé dans le cas du 1,2-DCB, où l'influence du naphthalène se manifestait sur toute la durée des essais de minéralisation. Au tout début, ainsi qu'à la fin des essais, les réponses obtenues sont semblables.

La deuxième partie de l'analyse des résultats concerne les paramètres caractéristiques des courbes de minéralisation, tels que proposés par Millette *et al.* Encore une fois, la présence de naphthalène est le facteur marquant. Il a en effet une influence significative sur tous les paramètres analysés. Un histogramme récapitulatif montrant les effets des deux facteurs étudiés sur chacun des paramètres caractéristiques est présenté à la figure 5.10. L'observation de cet histogramme permet de constater que l'influence du naphthalène se manifeste principalement sur le taux maximal de minéralisation (RMAX), l'indice de biodégradation (BDI), le taux moyen de minéralisation (RAVG) et la durée de la période de latence (LAG). En fait, la présence de naphthalène induit une diminution significative de tous les paramètres étudiés, sauf en ce qui concerne la durée de la période de latence, qui passe de 1,79 jour à 2,23 jours en présence de naphthalène.

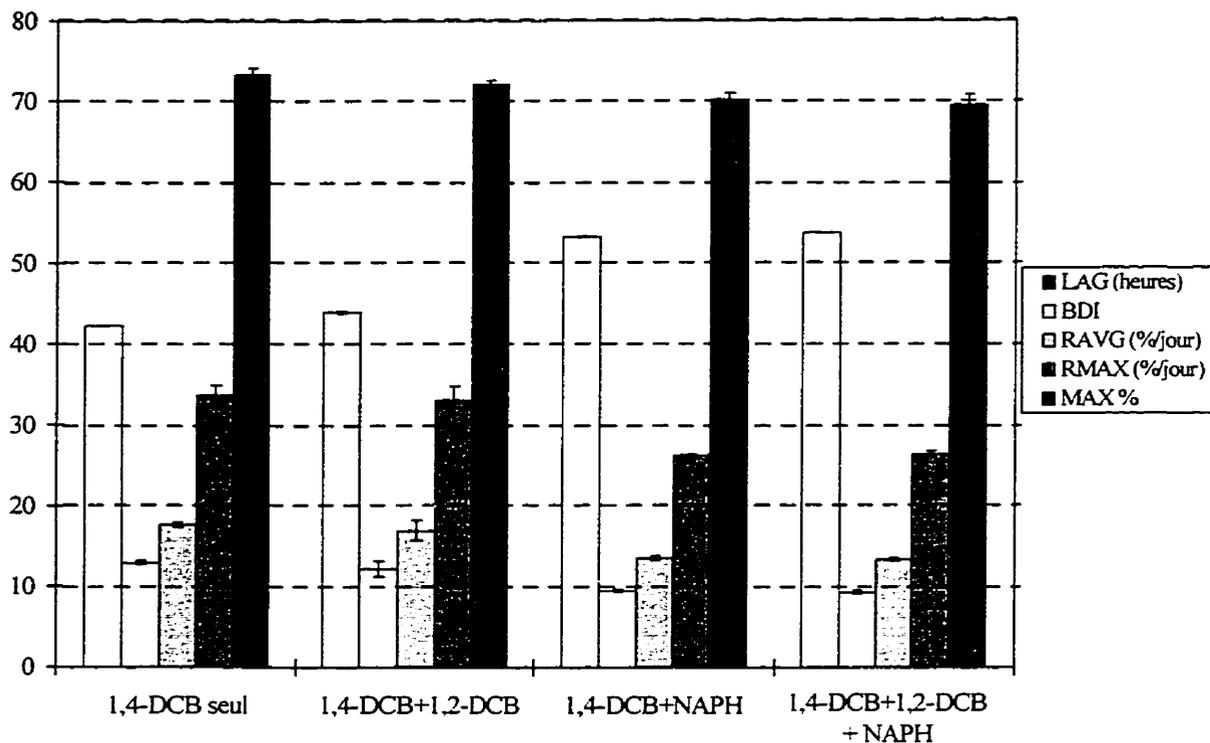


Figure 5.10 Influence de la présence de naphthalène et de 1,2-DCB sur les paramètres caractéristiques de la minéralisation du 1,4-DCB

Globalement, il est possible de conclure que la présence de naphthalène inhibe la minéralisation du 1,4-DCB. Ce résultat est d'ailleurs confirmé par le calcul de l'indice normalisé de biodégradation (NBDI). En présence de naphthalène, il est de 0,73, indiquant effectivement une inhibition de la minéralisation du substrat étudié.

La présence de 1,2-DCB, comme le montrent la figure 5.9 et l'histogramme, n'a toutefois pas d'influence significative sur la minéralisation du 1,4-DCB. L'indice normalisé de biodégradation, calculé pour les essais en présence de 1,2-DCB, est de 0,94. Cette valeur étant très proche de 1, il en découle que les courbes de minéralisation

obtenues en présence de 1,2-DCB sont à toutes fins pratiques les mêmes que celles obtenues pour les contrôles.

5.2.3 INFLUENCE DE LA PRÉSENCE DE 1,2-DCB ET DE 1,4-DCB SUR LA MINÉRALISATION DU NAPHTALÈNE

Le troisième et dernier plan expérimental concernait l'étude de l'influence de la présence des deux DCB sur la minéralisation du naphthalène. Les courbes de minéralisation obtenues pour les quatre essais sont présentées à la figure 5.11. À priori, les courbes semblent suggérer que la présence des DCB n'a pas d'influence significative sur la minéralisation du naphthalène. Les courbes sont en effet très semblables les unes aux autres. Les niveaux de minéralisation atteints et l'allure générale des courbes sont similaires.

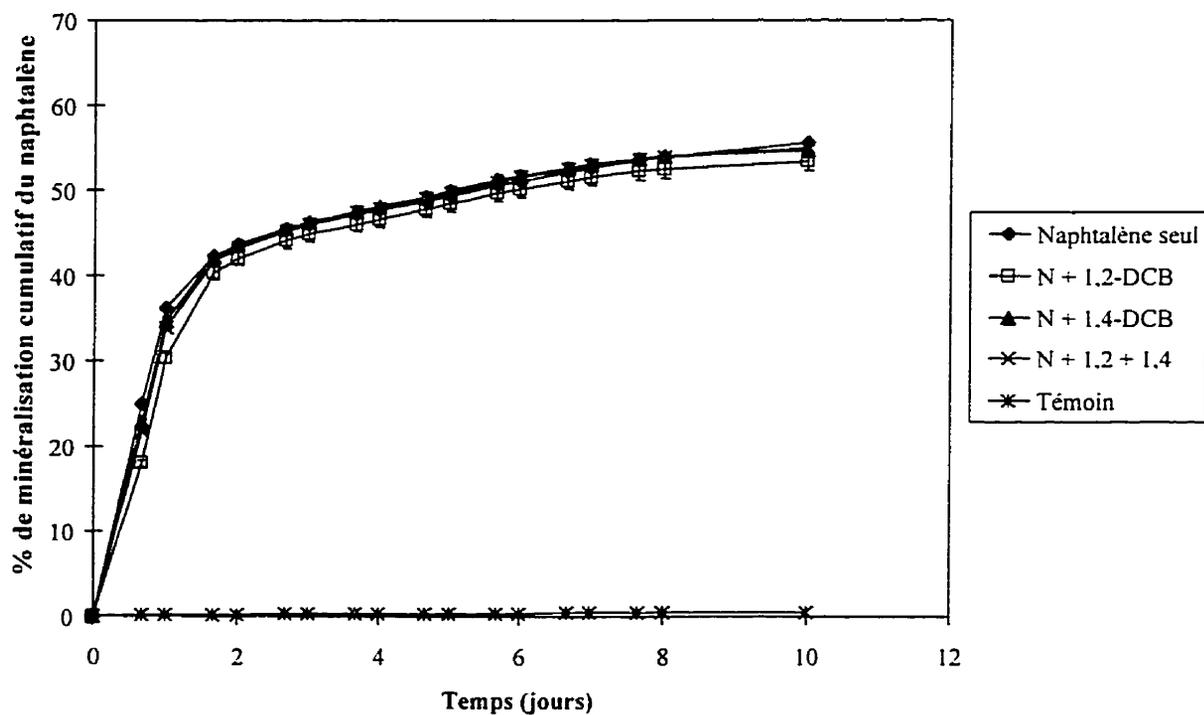


Figure 5.11 Interactions avec le naphtalène

L'analyse statistique des résultats selon la méthode des mesures répétées vient confirmer ces observations préliminaires. En effet, comme le montre le tableau 5.4, seul le temps a une influence significative sur la minéralisation du naphthalène.

Tableau 5.4 Importance relative des effets étudiés sur la minéralisation du naphthalène

Effets	F
Présence de 1,2-DCB	0,7
Présence de 1,4-DCB	0,1
Temps	842,6
Interaction double 1,2-DCB / 1,4-DCB	1,4
Interaction double 1,2-DCB / temps	8,4
Interaction double 1,4-DCB / temps	0,5
Interaction triple	5,1

En ce qui concerne le temps, la figure 5.11 montre que la majeure partie de l'activité de minéralisation a lieu entre les jours 1 et 2,5. De plus, il est possible de constater en observant cette figure que la période de latence est à toutes fins pratiques inexistante. Les résultats de cette analyse suggèrent également que l'interaction double temps/présence de 1,2-DCB et l'interaction triple ont une influence significative. Toutefois, devant l'importance relative que prend le temps devant les deux autres facteurs, il semble raisonnable de croire que l'importance de ces deux effets d'interaction est le reflet de l'importance du temps comme facteur principal significatif plutôt que celui d'une influence réelle des interactions double et triple.

Comme pour les deux autres plans expérimentaux, une deuxième analyse statistique a été réalisée concernant les paramètres caractéristiques des courbes de minéralisation. Toutefois, les résultats obtenus laissent quelque peu perplexes. En effet, il semble illogique de déterminer à partir des courbes de minéralisation obtenues une période de latence alors que ces mêmes courbes montrent clairement qu'il n'y en a pas. Deuxièmement, la valeur de $2/3\text{MAX}\%$ utilisée pour le calcul des taux de minéralisation RMAX et RAVG ne correspond pas au point d'inflexion sur les courbes de minéralisation. Les paramètres calculés à l'aide de cette valeur ne sont donc pas fiables. La procédure d'analyse proposée par Millette *et al.* a donc été légèrement modifiée pour pouvoir être adaptée aux cas où le contaminant est minéralisé sans période de latence. L'étude a été réalisée sur trois paramètres : le niveau maximal de minéralisation atteint ($\text{MAX}\%$), le taux de minéralisation (RMIN) et l'indice de biodégradation (BDI). Ce dernier paramètre a été calculé à partir de la valeur de RMIN au lieu de celle de RAVG . Le taux de minéralisation a été évalué entre le temps zéro et le point réel d'inflexion des courbes de minéralisation qui, dans le cas du naphthalène, correspondait à 72% du niveau maximal de minéralisation atteint.

Comme pour les autres plans expérimentaux, un histogramme récapitulatif a été préparé pour illustrer l'influence des deux facteurs étudiés sur chacun des paramètres analysés. Il est présenté à la figure 5.12. L'observation de cet histogramme permet de constater que la présence de 1,2-DCB a une influence sur le taux de minéralisation et sur l'indice

de minéralisation, mais pas sur le niveau maximal de minéralisation atteint. Il y a en effet une diminution du taux de minéralisation et de l'indice de biodégradation pour les essais en présence de 1,2-DCB. En ce qui concerne l'indice normalisé de biodégradation, il est de 0,78 pour les essais en présence de 1,2-DCB, indiquant une inhibition de la minéralisation du naphthalène par ce contaminant.

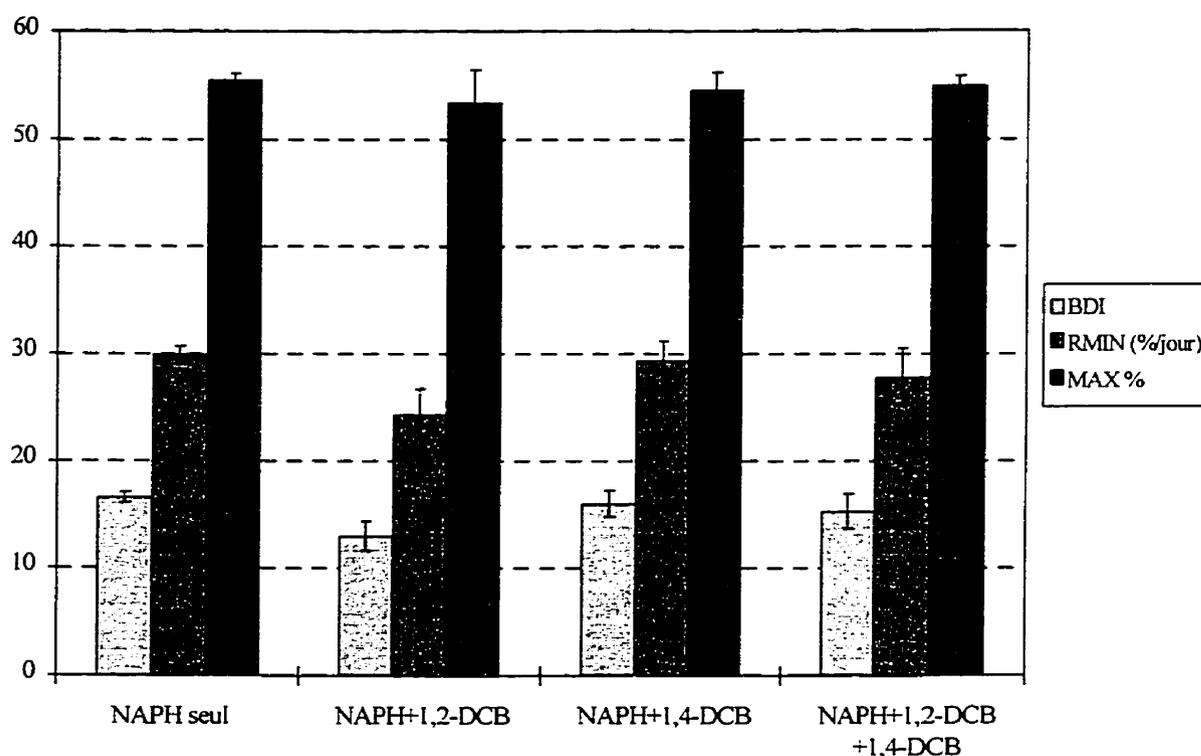


Figure 5.12 Influence de la présence des DCB sur les paramètres caractéristiques de la minéralisation du naphthalène

Quant au 1,4-DCB, il n'a pas d'influence significative sur les paramètres analysés.

L'indice normalisé de biodégradation pour les essais en présence de ce contaminant est

de 0,96, confirmant que les courbes de minéralisation obtenues pour ces essais sont à toutes fins pratiques identiques à celles obtenues pour les contrôles.

5.2.4 IMPLICATIONS TECHNOLOGIQUES DE LA PRÉSENCE D'INTERACTIONS ENTRE LES CONTAMINANTS

La présence d'interactions entre les contaminants à traiter entraîne des conséquences directes sur l'efficacité de traitement dans l'unité de biofiltration. En effet, si la présence d'un contaminant dans l'effluent à traiter inhibe la minéralisation d'un autre contaminant, il en résulte que l'enlèvement de l'espèce chimique inhibée sera moindre et cela peut compromettre l'atteinte des objectifs de décontamination.

Il faut, pour bien saisir les implications technologiques de la présence d'interactions, se replacer dans le contexte industriel rattaché au présent projet de recherche. L'unité de biofiltration a d'abord été mise en place pour traiter l'effluent gazeux issu du traitement par désorption des eaux souterraines contaminées aux DCB. Ce n'est que par la suite que la possibilité de combiner l'effluent gazeux de l'usine à ce courant principal a été envisagée. Ce deuxième effluent est principalement contaminé au naphtalène et est source d'odeurs nuisibles, à la fois pour les employés de la raffinerie et pour les résidents des environs.

À la lumière des conclusions tirées de l'étude d'interactions, il semble toutefois que cette option ne sera pas réalisable dans la pratique. En effet, étant donné la nature des

5.3.1 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU 1,2-DCB SUR SA MINÉRALISATION

La première série d'essais concernait l'influence de la concentration en phase gazeuse du 1,2-DCB sur sa minéralisation. Les courbes de minéralisation obtenues pour chacune des concentrations étudiées sont présentées à la figure 5.13. Une première observation de ces courbes permet de constater la forte influence de la concentration en 1,2-DCB sur sa minéralisation. Cette influence est particulièrement manifeste en ce qui concerne la durée de la période de latence.

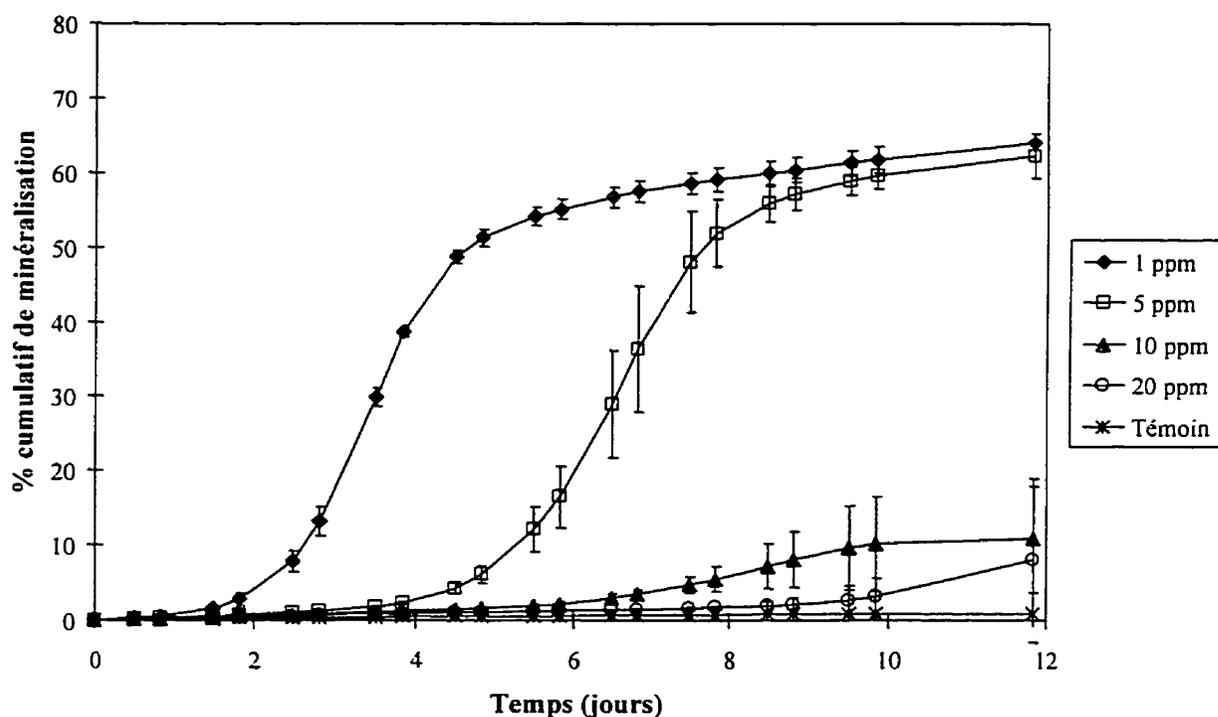


Figure 5.13 Influence de la concentration de 1,2-DCB sur sa minéralisation

Si les résultats expérimentaux sont analysés en fonction des paramètres caractéristiques proposés par Millette *et al.*, il est possible de constater que l'influence de la

concentration se manifeste effectivement sur la durée de la période de latence mais également sur les taux de minéralisation (RMAX et RAVG), sur le niveau maximal de minéralisation atteint (MAX%) et sur l'indice de biodégradation (BDI), comme le montrent les résultats présentés au tableau 5.5.

Tableau 5.5 Paramètres caractéristiques de la minéralisation du 1,2-DCB à différentes concentrations

Concentration (ppmv)	LAG (jours)	RMAX (%/jour)	RAVG (%/jour)	MAX%	BDI
1	2,8±0,1	23,1±0,5	10,4±0,1	63,9±1,8	6,7±0,2
5	5,6±0,3	18,7±1,6	5,9±0,5	62,3±3,0	3,7±0,5
10	6,2±1,3	2,2±1,9	0,9±0,5	10,8±5,7	0,1±0,1

En ce qui concerne la durée de la période de latence (LAG), plus la concentration en 1,2-DCB augmente, plus la durée de la période de latence augmente, passant de 2,8 jours à 1 ppmv à plus de 12 jours à 20 ppmv. Ce résultat indiquerait que la population microbienne présente dans le milieu filtrant a de plus en plus de difficulté à s'adapter aux conditions imposées dans les microcosmes, suggérant la présence d'un effet toxique du contaminant à plus forte concentration.

Les résultats présentés au tableau 5.5 montrent également que la concentration en 1,2-DCB a une influence importante sur les taux de minéralisation (RMAX et RAVG). En effet, ces deux paramètres diminuent de façon substantielle avec une augmentation de la concentration, indiquant la difficulté croissante des micro-organismes à minéraliser la masse de contaminant injectée dans le système. Finalement, en ce qui concerne les

niveaux maximum de minéralisation atteints pour les différentes concentrations étudiées, les données présentées montrent que le MAX% diminue avec une augmentation de la concentration. Cette minéralisation incomplète du 1,2-DCB suggère, selon Millette *et al.* qu'il pourrait subsister dans le système des métabolites.

Pour vérifier l'hypothèse de l'effet toxique du 1,2-DCB sur la population bactérienne présente dans le milieu filtrant, les taux de croissance bactérienne ont été déterminés en ajustant les paramètres du modèle de Brunner et Focht (1984) aux courbes de minéralisation obtenues expérimentalement. Les résultats pour un des cinq paramètres sont présentés au tableau 5.6.

Tableau 5.6 Effet de la concentration de 1,2-DCB sur le taux de croissance microbienne

Concentration (ppmv)	Taux de croissance bactérienne (μ)
1	1,19
5	1,03
10	0,83

L'observation des valeurs obtenues permet de constater que le taux de croissance bactérienne diminue lorsque la concentration en phase gazeuse augmente, ce qui permettrait de conclure qu'il existe effectivement un effet toxique du 1,2-DCB sur les micro-organismes. Par contre, les courbes de minéralisation de la figure 5.13 ainsi que les conclusions énoncées plus haut montrent que cet effet toxique n'est pas irréversible et que la population bactérienne présente dans le milieu filtrant peut quand même

minéraliser le 1,2-DCB en mode statique (du moins jusqu'à 10 ppmv), moyennant une certaine période d'adaptation.

5.3.2 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU 1,4-DCB SUR SA MINÉRALISATION

La deuxième série d'essais concernait l'influence de la concentration en phase gazeuse du 1,4-DCB sur sa minéralisation. Les courbes de minéralisation obtenues expérimentalement pour chacune des concentrations étudiées sont présentées à la figure 5.14. Une première observation de ces courbes permet de constater que la concentration de 1,4-DCB a une influence importante sur sa minéralisation, particulièrement en ce qui a trait à la durée de la période de latence.

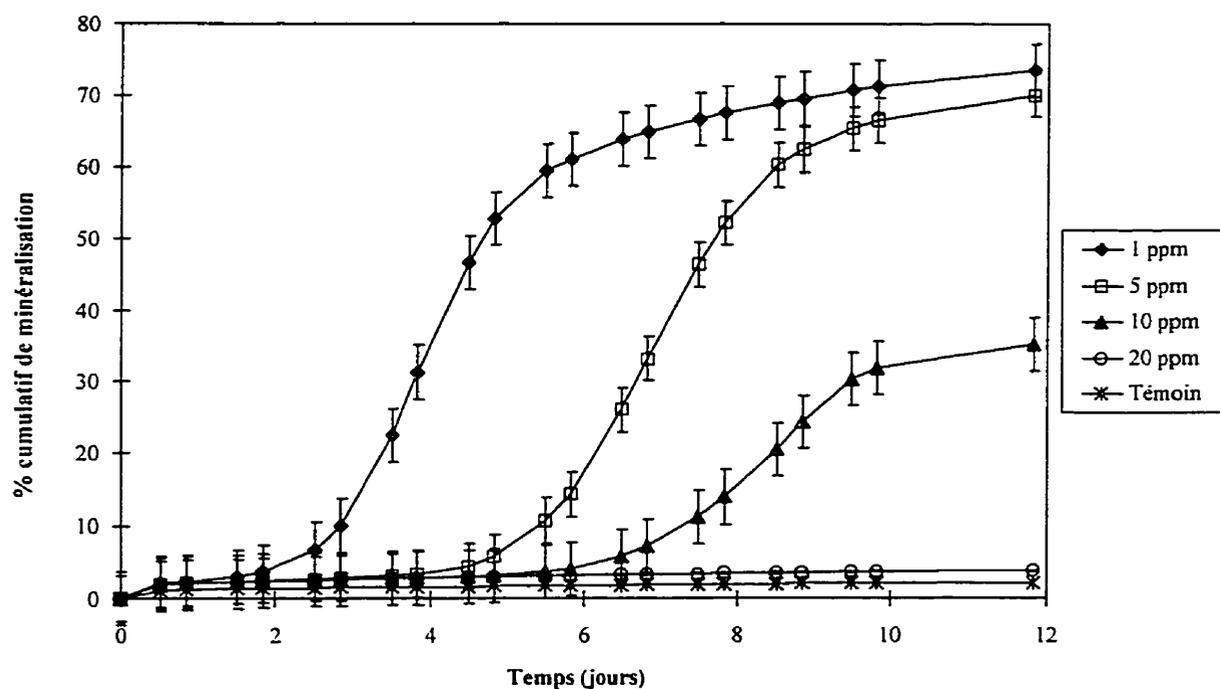


Figure 5.14 Influence de la concentration de 1,4-DCB sur sa minéralisation

Finalement, l'indice de biodégradation (BDI), indicateur de la capacité globale de minéralisation d'un contaminant spécifique par les micro-organismes, diminue avec une augmentation de la concentration.

Pour vérifier l'hypothèse de la présence d'un effet toxique du 1,4-DCB sur les micro-organismes présents dans le milieu filtrant, les taux de croissance bactérienne ont été déterminés à l'aide du modèle de Brunner et Focht (1984). Les résultats sont présentés au tableau 5.8.

Tableau 5.8 Effet de la concentration en 1,4-DCB sur le taux de croissance microbienne

Concentration (ppmv)	Taux de croissance bactérienne (μ)
1	1,09
5	1,02
10	0,94

L'observation des valeurs obtenues permet de constater que le taux de croissance diminue avec une augmentation de la concentration. Il existerait donc effectivement un effet toxique du 1,4-DCB sur les micro-organismes du milieu filtrant. Par contre, comme le montrent les courbes de minéralisation de la figure 5.18 et les résultats du tableau 5.7, cet effet toxique ne semble pas irréversible puisque la microflore peut minéraliser le contaminant, du moins jusqu'à 10 ppmv, moyennant une certaine période d'adaptation.

5.3.3 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU NAPHTALÈNE SUR SA MINÉRALISATION

La troisième et dernière série d'essais concernait l'influence de la concentration du naphthalène en phase gazeuse sur sa minéralisation. Les courbes de minéralisation obtenues expérimentalement sont présentées à la figure 5.15. Une première observation des ces courbes permet de constater que la concentration en naphthalène a une influence sur sa minéralisation, mais cette influence semble moins importante que pour les DCB. Il y a en effet une activité de minéralisation importante pour les quatre concentrations étudiées, mais des différences notables existent entre les courbes, notamment en ce qui concerne la durée de la période de latence et le niveau maximal de minéralisation atteint.

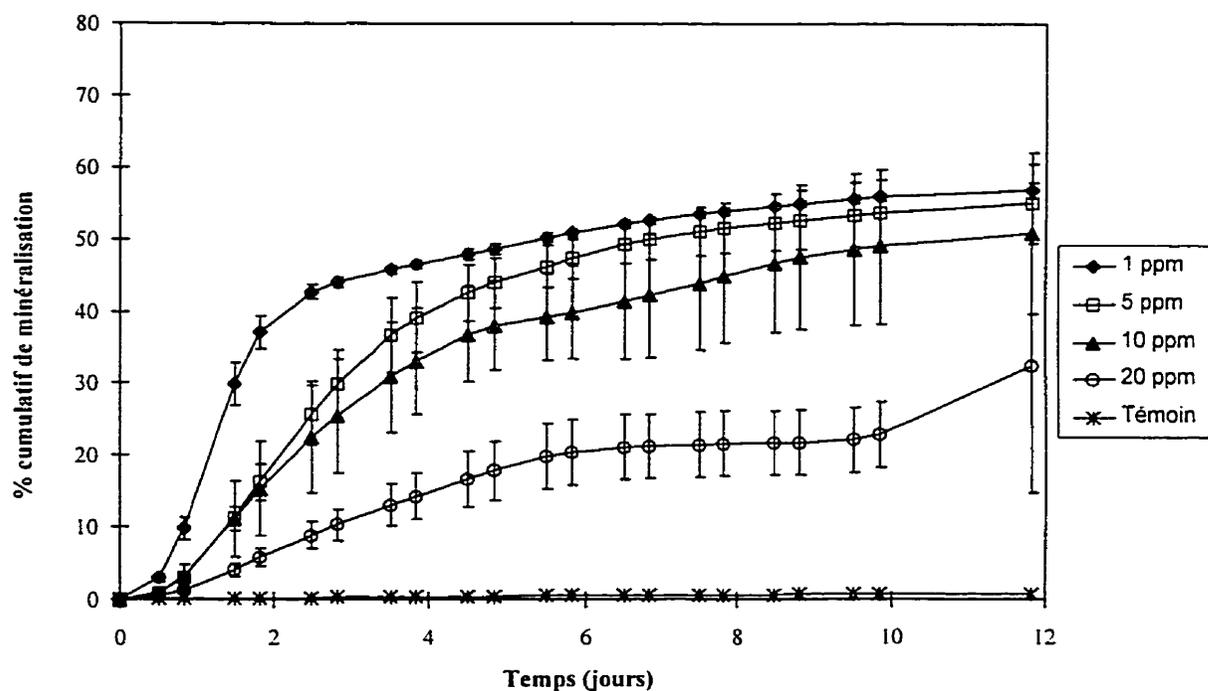


Figure 5.15 Influence de la concentration de naphthalène sur sa minéralisation

Les paramètres caractéristiques de chacune des courbes de minéralisation ont été déterminés¹ et sont présentés au tableau 5.9. Selon les résultats de cette analyse, l'augmentation de la concentration en naphthalène dans la phase gazeuse entraîne une augmentation de la durée de la période de latence ainsi qu'une diminution des taux de minéralisation et de l'indice de biodégradation. Ces variations sont toutefois beaucoup moins importantes que celles observées pour les DCB.

Tableau 5.9 Paramètres caractéristiques de la minéralisation du naphthalène à différentes concentrations

Concentration (ppmv)	LAG (jours)	RMAX (%/jour)	RAVG (%/jour)	MAX%	BDI
1	0,9±0,1	25,3±3,1	19,5±1,9	56,8±1,0	11,1±1,0
5	1,5±0,1	12,6±2,4	10,5±1,6	55,0±5,5	5,8±1,4
10	1,5±0,4	9,4±4,1	8,9±3,6	50,9±15,0	5,1±2,4

Globalement, ces résultats permettent de croire que les micro-organismes présents dans le milieu filtrant sont capables de s'adapter assez aisément à de fortes concentrations en naphthalène et donc que ce contaminant ne présente pas d'effet toxique majeur sur la microflore.

¹ Une procédure particulière avait été adoptée lors de l'analyse des résultats de l'étude d'interactions portant sur le naphthalène (voir section 5.2.3). Pour ces essais, la période de latence était à toutes fins pratiques inexistante. Ce n'est toutefois pas le cas ici. Une période d'un mois s'est déroulée entre les deux séries d'essais, période pendant laquelle le milieu filtrant a été entreposé à 4°C. Il est possible que ce séjour à basse température ait entraîné un ralentissement de l'activité de minéralisation du naphthalène et modifié l'allure des courbes. Pour les essais dont il est question ici, la procédure d'analyse employée pour le naphthalène sera la même que pour les DCB.

5.3.4 QUANTIFICATION DE L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION

L'influence de la concentration des contaminants sur chacun des paramètres caractéristiques des courbes de minéralisation a été quantifiée en tentant d'ajuster des équations de plusieurs types de relations mathématiques aux résultats expérimentaux. Les objectifs de cette analyse étaient de vérifier s'il existait une telle relation entre la concentration des contaminants en phase gazeuse et les paramètres caractéristiques des courbes de minéralisation, de caractériser cette relation et de déterminer si elle était identique pour les trois contaminants étudiés. Les résultats de cette analyse sont présentés dans cette section.

L'analyse a été concentrée sur quelques relations mathématiques, telles les relations de premier et de deuxième ordre, les relations logarithmiques, exponentielles et de puissance, ainsi que les relations inverses (de type $1/Y$). En ce qui concerne les DCB, les résultats semblent indiquer que l'influence de la concentration pourrait effectivement être quantifiée à l'aide d'équations de premier et de deuxième ordre. Ainsi, la période de latence observée lors du suivi de la minéralisation des DCB de même que l'indice de biodégradation (BDI) semblent suivre une relation de premier ordre. Les autres paramètres caractéristiques (RMAX, RAVG et MAX%) semblent quant à eux mieux s'ajuster à des relations de deuxième ordre. Les similitudes entre les deux DCB s'arrêtent toutefois ici, étant donné que les coefficients des équations sont sensiblement

différents. Pour le naphthalène, l'influence de sa concentration sur les paramètres caractéristiques suit une relation de deuxième ordre pour tous les paramètres étudiés.

En conclusion, cette analyse montre que l'influence de la concentration des contaminants sur leur minéralisation est bien réelle et touche toutes les caractéristiques des courbes de minéralisation. Il est possible de quantifier cette influence pour tous les contaminants étudiés à l'aide de relations mathématiques simples. Toutefois, les relations entre la concentration des contaminants en phase gazeuse et les paramètres caractéristiques étudiés ne sont pas identiques d'un contaminant à l'autre.

permettait de vérifier s'il existait une activité microbienne importante dans le milieu filtrant, à laquelle pourrait être associé l'enlèvement des DCB.

La période d'opération a été divisée en deux phases : la phase de démarrage et la phase de rémédiation. La première phase a duré 35 jours et a consisté autant en une période d'adaptation des micro-organismes qu'une mise au point des méthodes et fréquences d'échantillonnage. La deuxième phase a duré 32 jours (jours 36 à 67) et a consisté en la mise en oeuvre de diverses mesures pour améliorer les performances d'enlèvement dans l'unité pilote.

Ce chapitre présente les résultats issus du suivi sur le biofiltre pilote pendant sa période opératoire. Chacune des phases sera ainsi décrite selon les trois aspects du suivi, soit l'évolution dans le temps des paramètres opératoires, des propriétés physico-chimiques du milieu filtrant et de l'activité microbienne.

6.1 PHASE DE DÉMARRAGE

Bien qu'elle ait été baptisée phase de démarrage, cette période d'opération ne correspond pas véritablement au sens propre donné à ce terme dans la littérature, qui la définit comme étant l'état transitoire avant l'atteinte d'un régime permanent. Ce régime permanent se traduit généralement par l'atteinte après le démarrage d'une efficacité d'enlèvement maximale constante dans le temps (Swanson et Loehr, 1997). Ici par contre, la phase de démarrage est plutôt définie comme étant la période d'adaptation des

micro-organismes aux charges imposées dans l'unité et de mise au point des méthodes et fréquences d'échantillonnage.

Globalement, la phase de démarrage peut être caractérisée par trois points principaux : un assèchement progressif du milieu filtrant, de piètres performances d'enlèvement ainsi qu'une microflore présente et montrant des signes d'adaptation. Ces trois points seront discutés en détails dans les sections qui suivent.

6.1.1 ÉVOLUTION DES PARAMÈTRES OPÉRATOIRES

Le suivi des paramètres opératoires portait sur les débits, concentrations et températures des courants d'entrée et de sortie de l'unité pilote. Chacun de ces paramètres a été mesuré quotidiennement au cours de la phase de démarrage. Les conditions opératoires pendant cette phase étaient relativement stables. Le débit d'air moyen à l'entrée du biofiltre était de $236,2 \pm 16,1$ l/min et la température moyenne des courants d'entrée et de sortie étaient de $16,4 \pm 2,2^\circ\text{C}$ et de $21,6 \pm 3,7^\circ\text{C}$, respectivement.

La figure 6.1 présente l'évolution dans le temps des performances de l'unité pilote. Ces performances ont été quantifiées selon trois paramètres. La charge organique représente la quantité de contaminant introduite dans le biofiltre par unité de volume de milieu filtrant et par unité de temps. La capacité d'élimination réfère à la quantité de contaminant enlevée par unité de volume de milieu filtrant et par unité de temps.

Finalement, l'efficacité d'enlèvement exprime en pourcentage la proportion du contaminant alimenté qui a été enlevée par le système.

Les courbes présentées à la figure 6.1 montrent que les performances de l'unité pilote pendant la phase de démarrage sont d'une part très inégales et d'autre part ne dépassent pas 51%. Toutefois, on remarque que lorsque la charge organique augmente, la capacité d'élimination et l'efficacité d'enlèvement augmentent également. Ce résultat, combiné à une tendance à la hausse de ces deux derniers paramètres, indique une amélioration progressive des performances dans le temps. Cette amélioration est probablement due à une augmentation de l'activité microbienne dans le milieu filtrant. Cette hypothèse sera d'ailleurs vérifiée plus tard (section 6.1.3).

L'arrêt de l'opération entre les jours 4 et 15 correspond à la période pendant laquelle on a procédé à la modification du système de contamination de l'air acheminé au biofiltre. Le suivi a été temporairement suspendu pendant cette période. Suite à ces modifications du montage, la charge organique était plus stable avec une moyenne de $32,0 \pm 8,1$ g DCB/m³ milieu filtrant • h (ou $15,7 \pm 4,0$ g C/m³ milieu filtrant • h). Cette valeur est comparable aux charges rapportées dans la littérature, qui varient typiquement entre 10 et 160 g contaminant/m³ milieu filtrant • h (Swanson et Loehr, 1997). En ce qui concerne la capacité d'élimination, les valeurs mesurées variaient entre 0 et 23,1 g DCB/m³ milieu filtrant • h, ce qui correspond à des efficacités d'enlèvement variant de 0 à 51%.

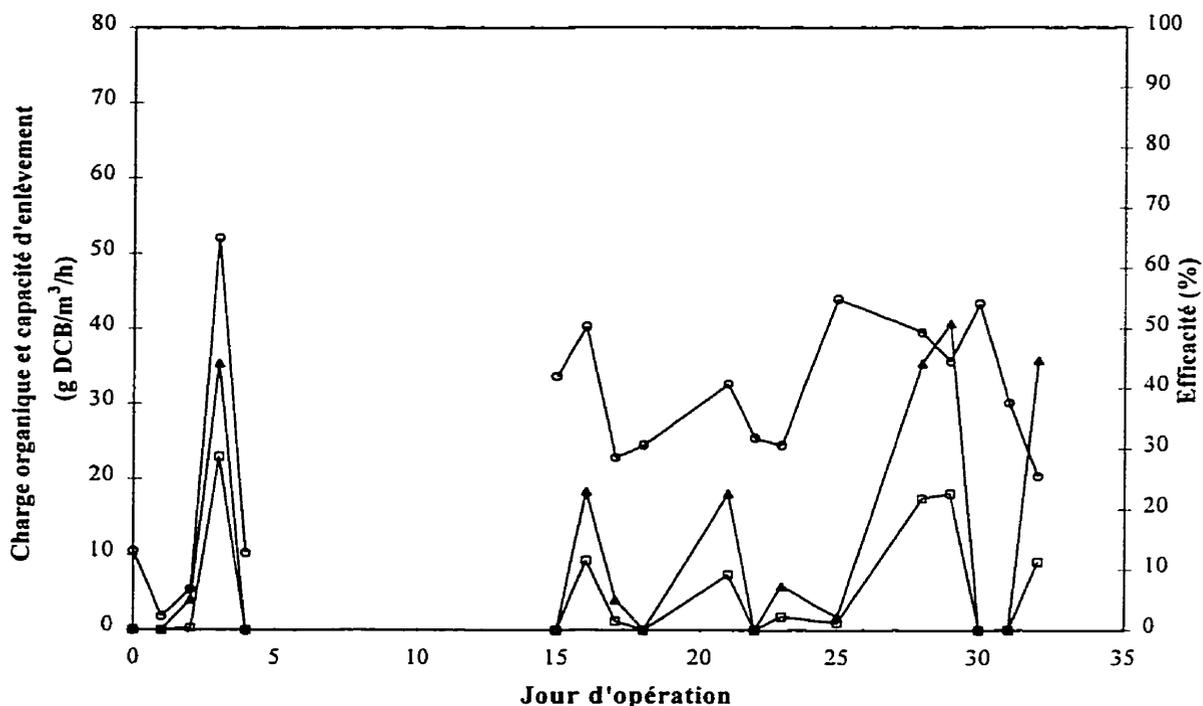


Figure 6.1 Performances d'enlèvement pendant la phase de démarrage (o charge organique en g DCB/m³ h; □ capacité d'élimination en g DCB/m³ h; ▲ efficacité d'enlèvement en %)

6.1.2 ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DU MILIEU FILTRANT

Les propriétés physico-chimiques qui ont été suivies étaient le contenu en eau, le pH et la température du milieu filtrant. Ces propriétés ont été évaluées au laboratoire pour les échantillons prélevés aux deux ports d'échantillonnage.

Au cours des 35 jours qu'a duré la phase de démarrage, le contenu en eau a progressivement diminué sans toutefois chuter sous la limite critique fixée au préalable, c'est-à-dire 40% massique. Comme le montre la figure 6.2, le contenu en eau du milieu

filtrant, initialement à 58,6%, se situait à 50,4 % en moyenne à la fin de la phase de démarrage après avoir passé par un minimum de 45,3 % au jour 25.

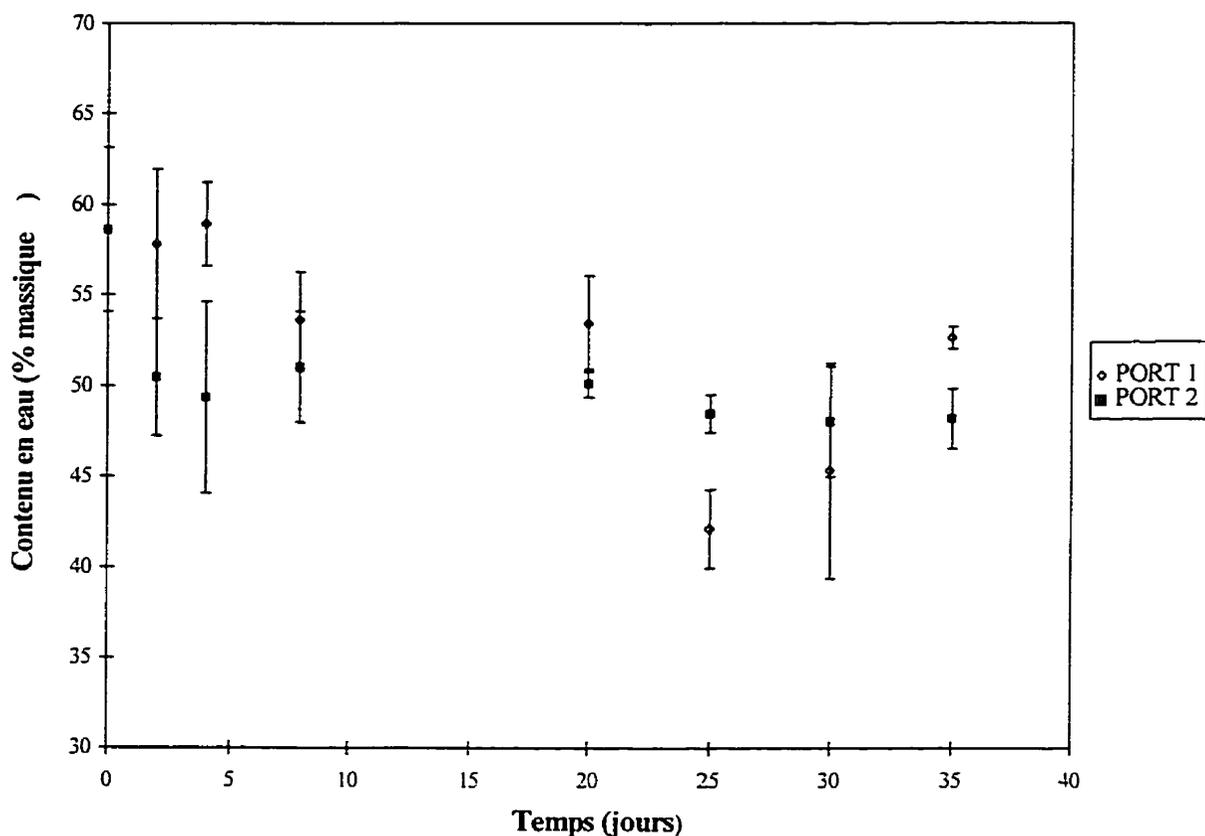


Figure 6.2 Évolution du contenu en eau du milieu filtrant pendant la phase de démarrage

Bien que cette caractéristique du milieu filtrant soit demeurée dans la plage optimale (40 à 60% massique), il est possible que le contenu en eau ait été trop faible pour l'application étudiée. En effet, étant donné que le 1,2-DCB est très peu soluble dans l'eau, un contenu en eau élevé pourrait être nécessaire pour obtenir de meilleures performances.

En ce qui concerne le pH, il est resté assez stable pendant toute la phase de démarrage. Cette propriété, jugée particulièrement critique à cause de l'acidification potentielle du milieu filtrant, est demeurée dans une plage satisfaisante pendant les 35 premiers jours d'opération, variant entre 7,6 à 8,7, comme le montre la figure 6.3. Cette caractéristique ne semble donc pas en cause pour expliquer les mauvaises performances obtenues pendant la phase de démarrage.

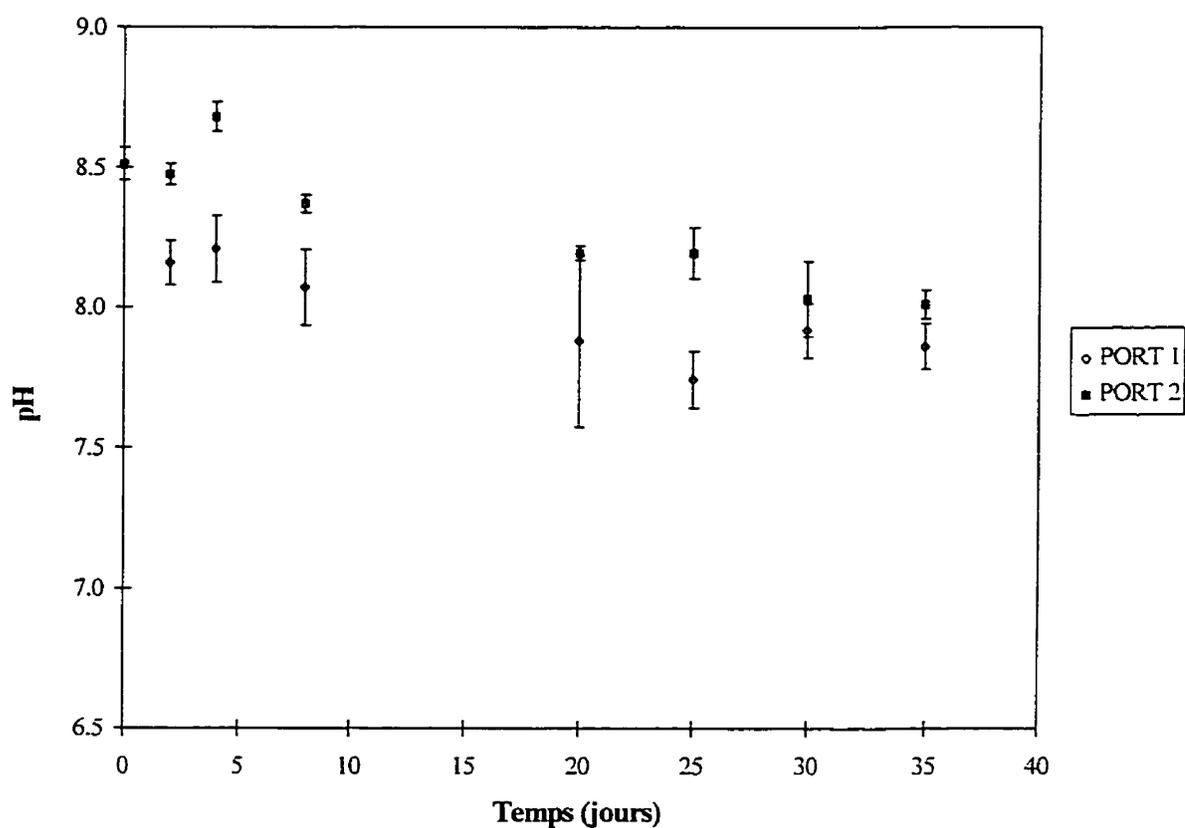


Figure 6.3 Évolution du pH du milieu filtrant pendant la phase de démarrage

Finalement, l'évolution de la température du milieu filtrant est présentée à la figure 6.4.

Cette caractéristique du milieu filtrant s'est avérée être celle qui dépendait le plus des conditions ambiantes, notamment la température de la pièce et le niveau d'humidité de

6.1.3 ÉVOLUTION DE L'ACTIVITÉ MICROBIENNE

L'activité microbienne dans le milieu filtrant a été mesurée en fonction de deux paramètres : la capacité de minéralisation et les dénombrements bactériens sélectifs. Les essais de minéralisation et les comptes microbiens ont été réalisés sur des échantillons de milieu filtrant prélevés aux deux ports d'échantillonnage.

L'évolution dans le temps de la capacité de minéralisation aux ports d'échantillonnage 1 et 2 est présentée aux figures 6.5 et 6.6, respectivement. Les courbes présentées représentent la moyenne de trois réplicats. La première courbe à observer est celle qui décrit la capacité de minéralisation au jour 0, soit avant la mise en place du milieu filtrant dans le biofiltre. Cette courbe présente une allure similaire à celle des courbes obtenues antérieurement pour le 1,2-DCB, avec toutefois un niveau maximal de minéralisation atteint inférieur. L'entreposage du milieu filtrant à la température de la pièce pendant une assez longue période (un peu plus de deux mois) pourrait être la cause des différences observées. Cette première courbe indique par ailleurs qu'il existe toujours dans le milieu filtrant une population bactérienne capable de minéraliser le contaminant à traiter.

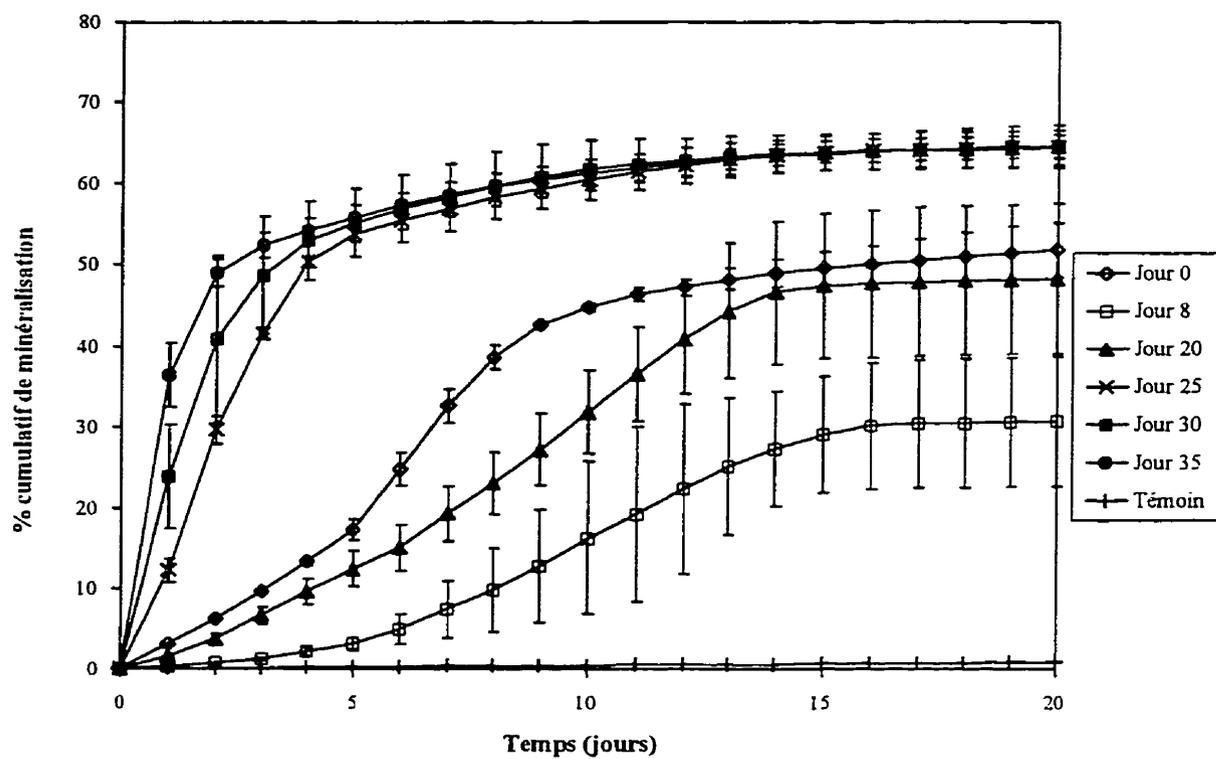


Figure 6.5 Évolution de la capacité de minéralisation au port d'échantillonnage 1

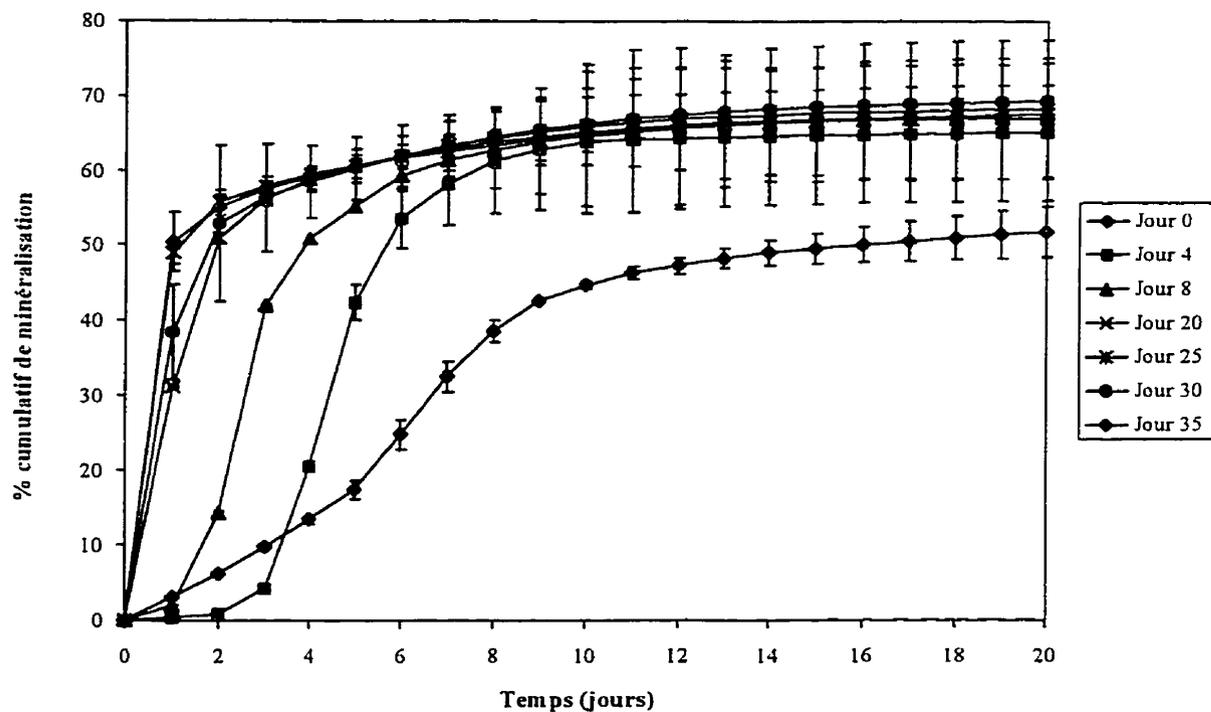


Figure 6.6 Évolution de la capacité de minéralisation au port d'échantillonnage 2

Le démarrage de l'unité pilote marque le début de l'exposition des micro-organismes à une quantité importante de 1,2-DCB. Les courbes de minéralisation obtenues pour les échantillons prélevés aux jours 2 et 8 montrent que les micro-organismes réagissent initialement assez mal à cette exposition. La période de latence augmente substantiellement, particulièrement pour les échantillons prélevés au port d'échantillonnage 1. Par contre, le choc est assez rapidement surmonté puisqu'après 25 jours pour le port 1 et 20 jours pour le port 2, l'activité de minéralisation est extrêmement rapide, allant jusqu'à plus de 50% de minéralisation en 24 heures. Ces résultats montrent bien l'adaptation rapide des micro-organismes à la charge organique imposée et suggèrent la présence d'un réel potentiel de traitement des DCB par biodégradation dans l'unité de biofiltration.

Parallèlement aux essais de minéralisation, des dénombrements bactériens ont été réalisés pour tenter de quantifier la population bactérienne responsable de la biodégradation du 1,2-DCB. La tendance observée est en accord avec les résultats présentés plus haut sur la capacité de minéralisation. En effet, les comptes commencent à être significatifs après 20 jours et stabilisent par la suite aux environs de 10^5 NPP/g de milieu filtrant sec.

Si ces résultats sont intéressants du point de vue de l'adaptation des micro-organismes à la charge organique imposée dans le biofiltre, ils le sont autrement plus lorsque vient le temps de trouver une explication aux piètres performances observées. En effet, la présence dans le milieu filtrant d'une activité microbienne importante prouve que les mauvaises performances de l'unité ne sont pas dues à l'absence d'activité microbienne. Il

L'influence de l'augmentation du contenu en eau a été étudiée sur une période de 10 jours, soit des jours 50 à 60. La figure 6.7 montre que, suite aux modifications apportées sur le milieu filtrant, les performances d'enlèvement se sont stabilisées et améliorées par rapport aux niveaux observés pendant la phase de démarrage. La capacité d'élimination moyenne sur la période d'étude était de $9,6 \pm 6,7$ g DCB/m³•h tandis que l'efficacité d'enlèvement était de $23,3 \pm 16,1\%$.

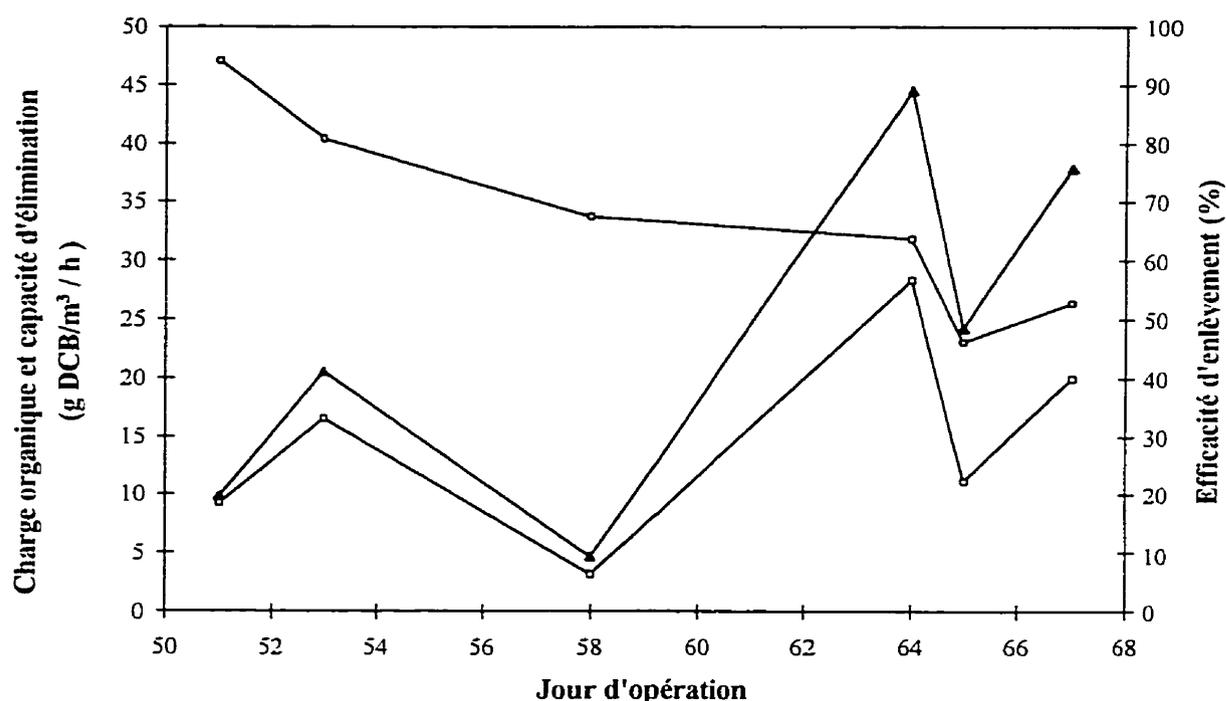


Figure 6.7 Performances d'enlèvement pendant la phase de rémédiation (◻ charge organique en g DCB/m³ h; ◻ capacité d'élimination en g DCB/m³ h; ▲ efficacité d'enlèvement en %)

Les améliorations notées suite à l'augmentation du contenu en eau du milieu filtrant n'ont toutefois pas été aussi importantes que prévu. En effet, l'une des hypothèses formulées pour expliquer les faibles performances observées lors de la phase de démarrage

concernait la faible solubilité du 1,2-DCB dans l'eau. Si effectivement les faibles performances avaient été causées par une limitation au niveau de la solubilisation du contaminant dans la phase liquide, une augmentation du contenu en eau du milieu filtrant aurait dû avoir une influence directe sur la capacité d'élimination en favorisant cette étape de transfert du contaminant vers les micro-organismes. Il est possible toutefois que la modification du contenu en eau n'ait pas été suffisamment importante pour entraîner une amélioration visible des performances sur la période d'étude. Cette hypothèse n'a donc pas pu être vérifiée avec les études menées.

6.2.2 DIMINUTION DU DÉBIT GAZEUX

Une deuxième hypothèse a été formulée pour expliquer les faibles performances obtenues lors de la phase de démarrage. Celle-ci concernait le temps de résidence du courant contaminé dans le milieu filtrant. Le débit d'air acheminé au biofiltre pendant les premiers 60 jours était de 236 ± 16 l/min, ce qui correspondait à un temps de résidence de 1,6 minute. Il est possible que ce temps de contact soit insuffisant pour assurer un transfert de matière efficace du contaminant vers les micro-organismes.

Afin de vérifier cette hypothèse, le débit d'air a été diminué au jour 60 à 170 ± 11 L/min, augmentant ainsi le temps de résidence à 2,25 minutes. Le débit d'air acheminé au système de contamination a également été ajusté de manière à conserver une concentration constante.

Les résultats présentés sur la figure 6.7 montrent que suite à ces ajustements, les performances d'enlèvement se sont sensiblement améliorées. La capacité d'élimination a en effet augmenté à $19,8 \pm 8,6$ g DCB/m³•h, tandis que l'efficacité d'enlèvement atteignait 90% (avec une moyenne de $71,1 \pm 20,7\%$). Ces résultats confirment que les conditions imposées pendant la phase de démarrage (débit plus élevé, temps de résidence plus court), en ne permettant pas un temps de contact suffisant, nuisaient au transfert de matière efficace du contaminant vers les micro-organismes.

6.2.3 ÉTUDE DE L'ÉCOULEMENT GAZEUX DANS LE MILIEU FILTRANT

Le dernier essai réalisé sur le biofiltre pilote concernait l'étude de l'écoulement gazeux à travers le milieu filtrant. Cette étude avait pour but la caractérisation qualitative de l'hydrodynamique dans l'unité. Les essais ont été réalisés en triplicatas pour les deux débits étudiés pendant la période d'opération de l'unité pilote.

Les courbes de distribution des temps de séjour (DTS) pour le débit élevé (236 ± 16 l/min) et pour le débit faible (170 ± 11 l/min) sont présentées aux figures 6.8 et 6.9, respectivement. Ces courbes donnent l'évolution de l'activité détectée à l'entrée et à la sortie du biofiltre en fonction du temps et représentent la moyenne des trois réplicats.

Ces résultats montrent que l'écoulement est plus lent que prévu dans le milieu filtrant. En effet, avec les débits alimentés, les temps de séjour devraient être de 72 et 102 secondes pour les débits élevé et faible, respectivement. Ils sont dans les faits beaucoup plus courts

étant donné que la détection du signal d'entrée n'est pas à $t=0$. Cette première observation suggère la présence de chemins préférentiels dans le milieu filtrant. De plus, les deux courbes montrent une légère bosse dans la queue, ce qui pourrait indiquer un volume mort dans le milieu filtrant. Comme cette déformation n'apparaît que pour les détecteurs situés à la sortie du biofiltre, il en découle que ce volume mort serait situé entre 1,0 et 1,5 m de hauteur dans le milieu filtrant.

Cette étude permet d'apporter des éléments nouveaux dans l'analyse des causes possibles des mauvaises performances observées lors de la phase de démarrage. En effet, l'écoulement préférentiel, observé à débit élevé, nuit aux performances d'enlèvement dans le milieu filtrant à deux niveaux. Premièrement, il nuit à l'étape de solubilisation des contaminants en limitant le temps de contact nécessaire au déroulement de ce processus. Deuxièmement, il nuit également à l'étape de biodégradation des contaminants dans la phase aqueuse. Ce deuxième effet découle en fait du premier. En limitant la solubilisation des contaminants dans la phase aqueuse, la concentration y est moins élevée. Et si on prend pour hypothèse que la cinétique de biodégradation est de premier ordre (c'est-à-dire proportionnelle à la concentration), il en résulte un ralentissement de l'activité de biodégradation et conséquemment une diminution des performances d'enlèvement.

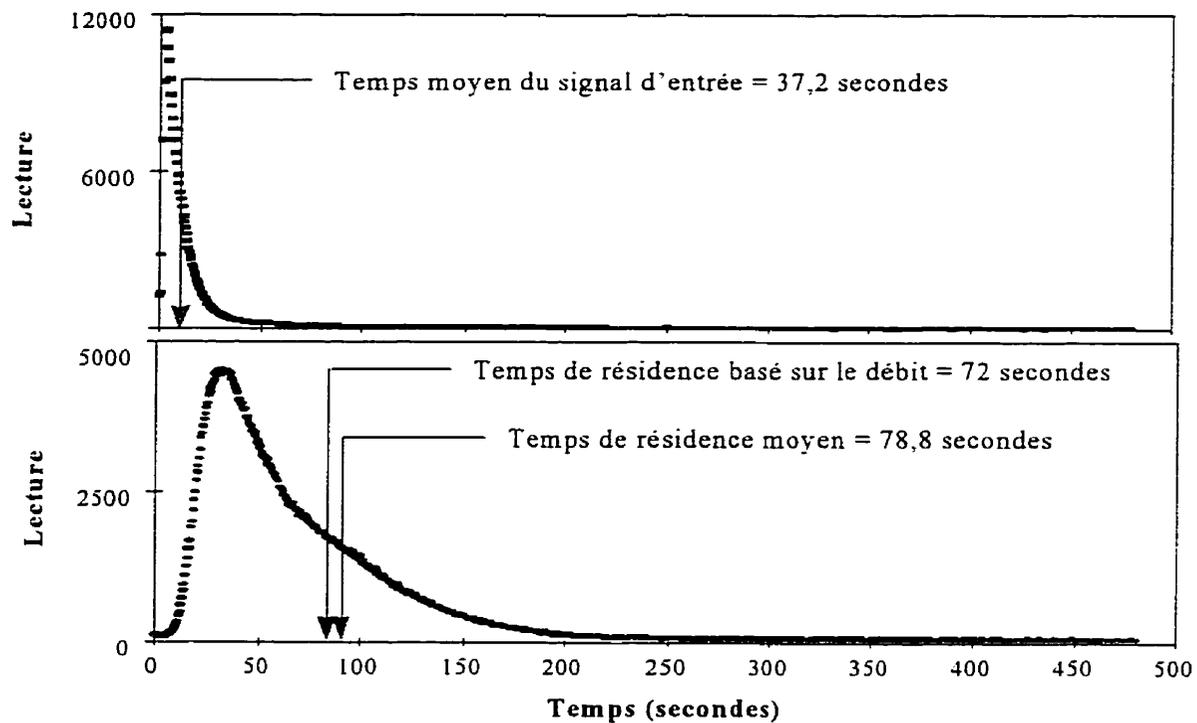


Figure 6.8 Distribution des temps de séjour dans l'unité pilote (236 ± 16 l/min)

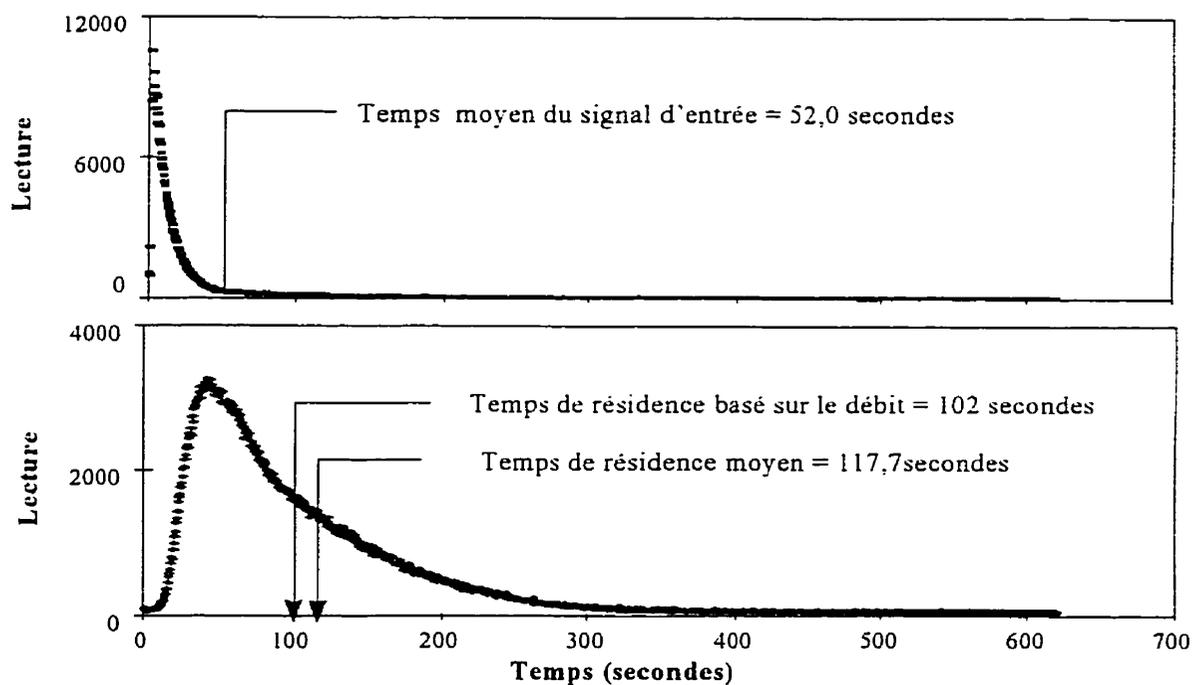


Figure 6.9 Distribution des temps de séjour dans le biofiltre (170 ± 11 l/min)

6.2.4 ÉVOLUTION DES CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU MILIEU FILTRANT PENDANT LA PHASE DE RÉMÉDIATION

Les résultats du suivi des caractéristiques physico-chimiques du milieu filtrant pendant la phase de rémédiation mènent sensiblement aux mêmes conclusions que celles obtenues pour la phase de démarrage. Le pH est demeuré constant pour les derniers 37 jours d'opération ($8,1 \pm 0,2$), tout comme la température ($17,0 \pm 0,9^{\circ}\text{C}$ et $19,8 \pm 0,9^{\circ}\text{C}$ aux ports d'échantillonnage 1 et 2, respectivement). Le contenu en eau est demeuré constant après son ajustement au jour 35, à $57,9 \pm 2,1$ % massique.

6.2.5 COMPARAISON DES RÉSULTATS AVEC LES DONNÉES RECUEILLIES SUR LE PROCÉDÉ INDUSTRIEL

Les résultats du suivi du procédé de biofiltration à l'échelle industrielle avaient montré que les performances d'enlèvement des DCB dans l'unité étaient hautement variables. Les hypothèses soulevées pour expliquer cette variabilité portaient sur les limitations au transfert de matière, la variabilité de la charge organique et la présence de naphthalène dans l'effluent à traiter. Chacune de ces hypothèses sera expliquée, détaillée et mise en relation avec les résultats obtenus suite à l'opération de l'unité pilote.

La concentration en DCB dans le courant d'air alimenté au biofiltre industriel variait entre 43 et 1057 ppbv pour le 1,2-DCB et entre 156 et 952 ppbv pour le 1,4-DCB. Ces concentrations étaient plus faibles que celles qui étaient prévues et qui avaient été utilisées pour la conception de l'unité industrielle (2 ppmv). Ces faibles concentrations

Deuxièmement, l'adaptation des micro-organismes aux conditions opératoires est plus difficile étant donné que ces conditions varient constamment. Ces derniers se retrouvant continuellement en période transitoire, il est normal que leur acclimatation soit retardée par rapport à une population bactérienne soumise à des charges plus constantes.

L'opération de l'unité pilote a réussi à démontrer que l'adaptation des micro-organismes présents dans le milieu filtrant avait lieu assez rapidement (environ 20 jours) lorsque la charge organique est soutenue, même si cette dernière était beaucoup plus importante que celle alimentée aux biofiltres à pleine échelle. L'influence d'une variation de la charge organique sur les performances d'enlèvement n'a toutefois pas été étudiée sur le montage pilote.

La troisième et dernière hypothèse pour expliquer la variabilité des performances d'enlèvement concernait la présence sporadique de naphthalène dans l'alimentation. Il a été démontré, à l'aide d'essais de minéralisation, que la présence de naphthalène nuisait à la minéralisation des DCB. Pour ces essais de minéralisation, les micro-organismes étaient de plus mis en contact avec la même quantité molaire pour tous les contaminants. Or, dans le procédé industriel, les concentrations en naphthalène pouvaient dépasser jusqu'à 7 fois les concentrations en DCB. L'influence du naphthalène se traduisait par une augmentation de la période de latence et une diminution des taux de minéralisation (maximal et moyen). Il est donc très probable que la présence de naphthalène dans l'alimentation des biofiltres à pleine échelle ait causé une diminution des taux

d'enlèvement des DCB par les micro-organismes. L'influence de ces interactions entre les contaminants n'a toutefois pas pu être vérifiée sur l'unité pilote.

L'opération de l'unité pilote de biofiltration a ainsi permis de répondre à plusieurs des questions soulevées suite au suivi des performances du procédé à pleine échelle. Quelques études supplémentaires permettraient de bien compléter la caractérisation des performances. Elles ont été ajoutées à ce projet sous forme de recommandations.

6.2.6 COMPARAISON DES PERFORMANCES AVEC LES DONNÉES RAPPORTÉES DANS LA LITTÉRATURE

Les données de performances obtenues avec l'unité pilote étudiée ici ont été comparées avec les résultats obtenus par différents auteurs. Les résultats de cette comparaison sont présentés au tableau 6.1. Le tableau a été divisé en trois parties, selon le contaminant étudié par les auteurs cités. La première partie concerne les contaminants identifiés comme étant facilement biodégradables et pour lesquels le traitement par biofiltration a été démontré comme étant efficace. La deuxième catégorie présente les résultats obtenus pour des contaminants plus récalcitrants. Finalement, la troisième partie concerne les produits chlorés. Les données trouvées chez les auteurs cités ont dû être adaptées afin de pouvoir établir une base de comparaison. Ainsi, les capacités d'élimination ont été transformées en g carbone/ m³ milieu filtrant•h. Le milieu filtrant utilisé ainsi que le temps de résidence du courant gazeux à travers ce milieu sont également présentés.

PARTIE III

Conclusion

7. CONCLUSION

Le projet présenté dans ce mémoire visait la sélection, la caractérisation et la validation d'un milieu filtrant pour le traitement par biofiltration des dichlorobenzènes en phase gazeuse. Il a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre une raffinerie de la région de Montréal et la Chaire industrielle en bioprocédés d'assainissement des sites de l'École Polytechnique de Montréal.

L'hypothèse de recherche selon laquelle les dichlorobenzènes pouvaient être biodégradés en phase gazeuse a été confirmée. De même, tous les objectifs de recherche ont été remplis. Un essai de minéralisation en phase gazeuse a été développé et des outils analytiques ont été utilisés avec succès pour en interpréter les résultats.

La méthodologie proposée pour répondre à ces objectifs était divisée en trois parties : la sélection de l'inoculum et du milieu filtrant, la caractérisation physique, chimique et microbiologique du milieu sélectionné et finalement, une démonstration à l'échelle pilote avec un courant d'air artificiellement contaminé aux DCB. La sélection de l'inoculum et du milieu filtrant ainsi que la caractérisation microbiologique ont été réalisées à l'aide d'essais de minéralisation. Afin d'optimiser à la fois le temps et les ressources disponibles, des plans expérimentaux statistiques ont été utilisés pour la majorité de ces études. Les étapes de caractérisation physique et chimique ont été effectuées en parallèle par des laboratoires externes et ceux de la Chaire. Le biofiltre pilote était une unité de 1,80 m de hauteur et de 0,57 m de diamètre, remplie de 0,4 m³ de milieu filtrant. Le montage

comprenait également une tour d'humidification, des ports d'échantillonnage (pour la phase gazeuse et le milieu filtrant) et différents appareils de mesure (rotamètre, manomètre et thermomètres) pour suivre l'évolution des conditions opératoires. La contamination de l'air acheminé au biofiltre était assurée par saturation d'un courant secondaire dans du 1,2-DCB liquide maintenu à température constante.

Une démarche de sélection du milieu filtrant a permis de choisir un milieu organique constitué de tourbe, de fumier de poulet composté et de copeaux de bois. Une démarche parallèle a permis de sélectionner les sols contaminés aux DCB qui ont été excavés et mis en biopiles sur le site de la raffinerie comme un inoculum approprié et performant. Cet inoculum est ajouté au milieu filtrant (10% v/v) pour en compléter la composition.

La caractérisation physique et chimique a démontré que les propriétés du milieu filtrant sélectionné sont satisfaisantes. Il possède en effet des propriétés physiques laissant présager une bonne stabilité dans le temps ainsi qu'un écoulement gazeux homogène et sans trop de perte de charge. Sa composition chimique et ses caractéristiques physico-chimiques devraient également assurer un environnement favorable à la croissance et à l'activité des micro-organismes.

La caractérisation microbiologique du milieu filtrant a été réalisée à l'aide d'études en mode statique (essais de minéralisation) et a couvert trois aspects. Une première étude statistique sur les caractéristiques physico-chimiques du milieu filtrant a permis d'établir que le pH et la température avaient une influence importante sur la minéralisation des contaminants par les micro-organismes présents dans le milieu filtrant. Cette influence du

pH a des conséquences majeures pour le cas étudié ici, étant donné le risque d'acidification du milieu associé au traitement biologique de contaminants chlorés. La même étude a par ailleurs révélé que le contenu en eau du milieu filtrant n'avait pas d'influence sur la minéralisation.

Une deuxième étude statistique a permis de découvrir la présence d'interactions entre les deux DCB et le naphthalène. La présence de naphthalène a un effet inhibiteur sur la minéralisation des deux DCB. L'étude a permis d'établir que cette inhibition se manifestait surtout par une augmentation de la durée de la période de latence et par une diminution des taux de minéralisation.

Une dernière étude a démontré que les trois contaminants étudiés ont un effet toxique à concentration élevée sur la population microbienne présente dans le milieu filtrant. Cet effet toxique se manifeste pour les DCB et pour le naphthalène à partir de 10 et 20 ppmv, respectivement et cause une augmentation de la durée de la période de latence ainsi qu'une diminution des taux de minéralisation et de croissance bactérienne.

La démonstration à l'échelle pilote a permis de montrer l'excellent potentiel du procédé de biofiltration pour le traitement des DCB en phase gazeuse. L'unité pilote de 0,4 m³ pouvait traiter des charges allant jusqu'à 52,1 g DCB/m³milieu filtrant•h avec une efficacité d'enlèvement maximale de 90%. La première phase de l'opération (jours 0-35) a été caractérisée par une adaptation des micro-organismes à la charge organique

alimentée, un assèchement progressif du milieu filtrant et de piètres performances d'enlèvement. La deuxième phase de l'opération (jours 35-67) a consisté en diverses mesures de rémédiation destinées à l'amélioration des performances. Ces mesures ont démontré l'influence du contenu en eau du milieu filtrant et du temps de résidence sur les performances d'enlèvement dans l'unité. En effet, un contenu en eau trop faible (< 50% massique) et un temps de résidence théorique trop court (< 2 minutes) diminuent la capacité d'élimination et l'efficacité d'enlèvement. Finalement, une étude de l'écoulement gazeux dans le biofiltre a permis de caractériser l'écoulement à travers le milieu filtrant. Cette étude a révélé d'une part, que les temps de séjour sont plus courts que prévu et d'autre part, qu'un brassage pourrait être nécessaire à moyen terme afin de réuniformiser l'écoulement gazeux.

8. RECOMMANDATIONS

Différentes études mériteraient d'être entreprises afin d'une part, de mieux caractériser et d'autre part, d'optimiser l'enlèvement des DCB en biofiltre. Les études suggérées portent sur deux aspects principaux : la caractérisation du milieu filtrant et les essais à l'échelle pilote.

Dans un premier temps, il serait intéressant de poursuivre les études amorcées dans le cadre de ce projet sur l'optimisation de la composition du milieu filtrant. On pourrait penser par exemple à modifier les proportions des différents constituants ou même à les remplacer pour obtenir une meilleure composition chimique ou un agent structurant plus performant.

Les études suggérées pour la caractérisation du milieu filtrant permettront d'avancer les connaissances sur les propriétés de la matrice. La première concerne la capacité de sorption. Cette étude permettrait de quantifier cette capacité afin de pouvoir comparer l'étendue de ce phénomène à celle de la biodégradation des contaminants. De plus, l'ajustement de paramètres d'un modèle de biofiltration à la courbe d'éluion des contaminants dans le milieu filtrant permettrait de calculer des constantes telles que le coefficient de partition et la constante de transfert de matière. Ces deux constantes pourraient apporter des informations intéressantes sur le devenir de contaminants dans le

mériterait également d'être entreprise pour vérifier que cet aspect de l'opération n'est pas limitant sur les performances d'enlèvement dans l'unité.

Finalement, une dernière étude portant sur l'influence des interactions entre le naphthalène et les DCB mériterait d'être entreprise pour quantifier cette influence en mode dynamique afin de confronter les résultats obtenus en mode statique (essais de minéralisation) à des données en situation d'écoulement gazeux. Ces résultats permettraient de poser un diagnostic plus adéquat en ce qui concerne la combinaison des deux effluents contaminés de la raffinerie dans une même unité de biofiltration.

9. BIBLIOGRAPHIE

ADU, B. et OTTEN, L. (1996). Modelling the Biofiltration Characteristics of Volatile Compounds., 89 th Annual Meeting of the Air&Waste Management Association, Nashville, Tennessee, É.U.

AL-BASHIR, B., HAWARI, J., LEDUC, R. et SAMSON, R. (1994). Behavior of Nitrogen-Substituted Naphtalenes in Flooded Soil. Part 1. Sorption/Desorption and Biodegradation. Water Research, 28, (8) : 1817-1825.

ALLEN, E.R. et KARDONO (1995). Elimination of Benzene Using a Compost Biofilter., 88th Annual Meeting and Exhibition of the AWMA, San Antonio, Texas, É.U.

ARVIN, E. et FLYVBJERG, J. (1992). Groundwater Pollution Arising from the Disposal of Creosote Waste. Journal of the IWEM, 6 : 646-652.

ARVIN, E., JENSEN, B.K. et GUNDERSEN, A.T. (1989). Substrate Interactions during Aerobic Biodegradation of Benzene. Applied and Environmental Microbiology, 55, (12): 3221-3225.

BALTZIS, B.C. et ANDROUTSOPOULOU, H. (1994). A Study on the Response of Biofilters to Shock-Loading., 87 th Annual Meeting of the Air&Waste Management Association, Cincinnati, Ohio, É.U.

BALTZIS, B.C. et SHAREEFDEEN, Z. (1993). Modeling and Preliminary Design Criteria for Packed-Bed Biofilters., 86 th Annual Meeting of the Air&Waste Management Association, Denver, Colorado, É.U.

BALTZIS, B.C., WOJDYLA, S.M. et ZAROOK, S.M. (1997). Modeling Biofiltration of VOC Mixtures Under Steady-State Conditions. Journal of Environmental Engineering, 123, (6) : 599-605.

BARBEAU, C., DESCHÊNES, L., KARAMANEV, D., COMEAU, Y. ET SAMSON, R. (1997). Bioremediation of Pentachlorophenol-contaminated Soil by Bioaugmentation Using Activated Soil. Applied Microbiology and Biotechnology, 48, : 745-752.

BARBER, L.B. (1988). Dichlorobenzene in Ground Water : Evidence for Long-Term Persistence. Ground Water, 26, (6) : 696-702.

BENITEZ, J., RUSSO, J. et ZAPATA, A. (1995). Kinetics of the Degradation of Toluene and Ethylbenzene in a Compost-Based Biofilter., 88th Annual Meeting of the Air&Waste Management Association, San Antonio, Texas, É.U.

BOHN, H.L. (1996). Biofilter Media., 89th Annual Meeting of the Air&Waste Management Association, Nashville, Tennessee, É.U.

BRAUER, H. (1986). Biological Purification of Waste Gases. International Chemical Engineering, 26, (3) : 387-395.

CHAIKUSANT, Y., YU, Q. et CONNELL, D.W. (1997). Bioconcentration of Bromo- and Chlorobenzenes by Fish (*Gambusia Affinis*). Water Research, 31, (1) : 61-68.

CHAVARIE, C., JOLICOEUR, M., KAMEN, A. ET ANDRÉ, G. (1996). Procédés de transfert en systèmes biochimiques, Notes de cours, École Polytechnique de Montréal.

CHERRY, R.S. et THOMPSON, D.N. (1997). Shift from Growth to Nutrient-Limited Maintenance Kinetics during Biofilter Acclimatation. Biotechnology and Bioengineering, 56, (3) : 330-339.

CORSI, R.L. et SEED, L. (1995). Biofiltration of BTEX : Effects of Media, Multiple Substrates and Dynamic Mass Loadings., 88 th Annual Meeting of the Air&Waste Management Association, San Antonio, Texas, É.U.

CORSI, R.L. et SEED, L. (1995). Biofiltration of BTEX : Media, Substrate, and Loadings Effects. Environmental Progress, 14, (3) : 151-158.

CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78 ème édition (1997-1998), CRC Press Inc., New York, É.U.

DAWSON, D.S. (1993). Biological Treatment of Gaseous Emissions. Water Environment Research, 65, (4) : 368-371.

DESHUSSES, M.A. (1997). Transient Behavior of Biofilters : Start-Up, Carbon Balances, and Interactions Between Pollutants. Journal of Environmental Engineering, 123, (6) : 563-568.

DESHUSSES, M.A., HAMER, G. et DUNN, I.J. (1995). Behavior of Biofilters for Waste Air Biotreatment. Part 1. Dynamic Model Development. Environmental Science & Technology, 29, (4) : 1048-1058.

DESHUSSES, M.A., HAMER, G. et DUNN, I.J. (1995). Behavior of Biofilters for Waste Air Biotreatment. Part 2. Experimental Evaluation of a Dynamic Model. Environmental Science & Technology, 29, (4) : 1059-1068.

DEVINNY, J.S. et HODGE, D.S. (1995). Formation of Acidic and Toxic Intermediates in Overloaded Ethanol Biofilters. Journal of the Air&Waste Management Association, 45: 125-131.

DEVINNY, J.S., WEBSTER, T.S., TORRES, E. et BASRAI, S. (1995). Biofiltration for Removal of PCE and TCE Vapors from Contaminated Air. Hazardous Waste & Hazardous Materials, 12, (3) : 283-293.

EBINGER, M.H., BOHN, H.L. et PULS, R.W. (1987). Propane Removal from Propane-Air Mixtures by Soil Beds. Journal of the Air Pollution Control Association, 37, (12) : 1486-1489.

ERGAS, S.J., KINNEY, K., FULLER, M.E. et SCOW, K.M. (1994). Characterization of a Compost Biofiltration System Degrading Dichloromethane. Biotechnology and Bioengineering, 44 : 1048-1054.

ERGAS, S.J., SCHROEDER, E.D., CHANG, D.P.Y. et MORTON, R.L. (1995). Control of Volatile Organic Compound Emissions Using a Compost Biofilter. Water Environment Research, 67, (5) : 816-821.

ERGAS, S.J., VEIR, J. et KINNEY, K. (1996). Control of Dichloromethane Emissions Using Biofiltration. Journal of Environmental Science and Health, part A, 31, (7) : 1741-1754.

FOGLER, H.S. (1992). Elements of Chemical Reaction Engineering. 2^e édition, Prentice-Hall.

HODGE, D.S., MEDINA, V.F., ISLANDER, R.L. et DEVINNY, J.S. (1991). Treatment of Hydrocarbon Fuel Vapors in Biofilters. Environmental Technology, 12 : 655-662.

KAMPBELL, D.H., READ, H.W., STOCKSDALE, T.T. et WILSON, J.T. (1987). Removal of Volatile Aliphatic Hydrocarbons in a Soil Bioreactor. Journal of the Air Pollution Control Association, 37, (10) : 1236-1240.

KARAMANEV, D.G. et SAMSON, R. (1998). High-Rate Biodegradation of Pentachlorophenol by Biofilm Developed in the Immobilized Soil Bioreactor. Environmental Science and Technology, 32, : 994-999.

KENNES, C., COX, H.H.J., DODDEMA, H.J. et HARDER, W. (1996). Design and Performance of Biofilters for the Removal of Alkylbenzene Vapors. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 66 : 300-304.

LEHMICKE, L.G., WILLIAMS, R.T. et CRAWFORD, R.L. (1979). ¹⁴C-Most-Probable-Number Method for Enumeration of Active Heterotrophic Microorganisms in Natural Waters. Applied and Environmental Microbiology, 38, (4) : 644-649.

LESON, G. et WINER, A.M. (1991). Biofiltration: An Innovative Air Pollution Control Technology for VOC Emissions. Journal of the Air & Waste Management Association, 41, (8) : 1045-1054.

LEVENSPIEL, O. (1972). Chemical Reaction Engineering. 2^e édition. New York, John Wiley & Sons.

LIDE, D.R., Ed. (1997-98). CRC Handbook of Chemistry and Physics, New York, CRC Press.

MARTIN, F.J. et LOEHR, R.C. (1996). Effects of Periods of Non-Use on Biofilter Performance. Journal of the Air&Waste Management Association, 46 : 539-546.

MELCER, H. et BEDFORD, W.K. (1994). Verification of the Fate of a Volatile Organic Compound in Activated Sludge. Water Environment Research, 66, (7) : 887-893.

MILLETTE, D. et al., e. (1995). Substrate Interaction during Aerobic Biodegradation of Creosote-Related Compounds : A Factorial Batch Experiment. Environement Science and Technology, 29, (8) : 1944-1952.

MORGENROTH, E., SCHROEDER, E.D., CHANG, P.Y. et SCOW, K.M. (1995). Nutrient Limitation in a Compost Biofilter Degrading Hexane., 88th Annual Meeting and Exhibition of the AWMA, San Antonio, Texas, É.U.

NAMKUNG, E. et RITTMANN, B.E. (1987). Estimating Volatile Organic Compound Emissions from Publicly Owned Treatment Works. Journal of the WPCF, 59, (7) : 670-678.

OTTENGRAF, S.P.P. et VAN DEN OEVER, A.H.C. (1983). Kinetics of Organic Compound Removal from Waste Gases with a Biological Filter. Biotechnology and Bioengineering, 25, : 3089-3102.

PETERS, D.A., HICKMAN, G.T., STEFANOFF, J.G. et GARCIA, M.B.J. (1993). Laboratory Assessment of Biofiltration for Fuel-Derived VOC Emissions Control., 86 th Annual Meeting of the Air&Waste Management Association, Denver, Colorado, É.U.

RHO, D., MERCIER, P., JETTÉ, J.F., SAMSON, R., LEI, J. et CYR, B. (1994). Performances of a 30-L Biofilter for the Treatment of Contaminated Air with Toluene and Gasoline Vapors : Filtre Media Selection, Microbial Activity and Substrate Interactions., GASReP Conference, Calgary, Alberta, Canada.

ROBERGE, F. GRAVEL, M.-J., DESCHÈNES, L., GUY, C. et SAMSON, R. (1997). Full-scale treatment of dichlorobenzenes stripped from groundwater with gas-phase biofiltration., 4 ème congrès international sur la caractérisation et le contrôle des émissions d'odeurs et de COV, Montréal, Québec, Canada.

ROGERS, H.R., CAMPBELL, J.A., CRATHORNE, B. et DOBBS, A.J. (1989). The Occurrence of Chlorobenzenes and Permethrins in Twelve U.K. Sewage Sludges. Water Research, 23, (7) : 913-921.

SAMSON, R. (1994). Biorestauration des sites contaminés : les technologies *in situ*. Centre québécois de la valorisation de la biomasse : la filière biomasse. Sainte-Foy, Québec, 17 p.

SHAREEFDEEN, Z. et BALTZIS, B.C. (1994). Biofiltration of Toluene Vapor Under Steady-State and Transient Conditions : Theory and Experimental Results. Chemical Engineering Science, 49, (24A) : 4347-4360.

SPEITEL, G.E. et McLAY, D.S. (1993). Biofilm Reactors for Treatment of Gas Streams Containing Chlorinated Solvents. Journal of Environmental Engineering, 119, (4) : 658-678.

SWANSON, W.J. et LOEHR, R.C. (1997). Biofiltration : Fundamentals, Design and Operation Principles, and Applications. Journal of Environmental Engineering, 123, (6) : 538-546.

TAHRAOUI, K., SAMSON, R. et RHO, D. (1994). Biofiltration of Waste Gasas : Influence of the Microbial Activity on Filter Bed Temperature and Water Content., GASReP Conference, Calgary, Alberta, Canada.

TANG, H.-M., HWANG, S.-H. et HWANG, S.-C. (1996). Waste Gas Treatment in Biofilters. Journal of the Air and Waste Management Association, 46 : 349-354.

WILLIAMS, T.O. et BOYETTE, R.A. (1995). Biofiltration for the Control of Odorous and Volatile Organic Compound Emissions in High Temperature Industrial Applications., 88th Annual Meeting and Exhibition of the AWMA, San Antonio, Texas, É.U.

WILLIAMS, T.O. et MILLER, F.C. (1992). Biofilters and Facility Operations. BioCycle: 75-79.

WRIGHT, W.F., SCHROEDER, E.D., CHANG, D.P.Y. et ROMSTAD, K. (1997). Performance of a Pilot-Scale Compost Biofilter Treating Gasoline Vapors. Journal of Environmental Engineering, 123, (6) : 547-555.

YANG, Y. et ALLEN, E.R. (1994). Biofiltration Control of Hydrogen Sulfide. Part 1. Design and Operational Parameters. Journal of the Air&Waste Management Association, 44 : 863-868.

YANG, Y. et ALLEN, E.R. (1994). Biofiltration Control of Hydrogen Sulfide. Part 2. Kinetics, Biofilter Performance, and Maintenance. Journal of the Air&Waste Management Association, 44 : 1315-1320.

ZAROOK, S.M. et SHAIKH, A.A. (1994). Analysis and Comparison of Biofilter Models. Chemical Engineering Journal, 65 : 55-61.

ZAROOK, S.M., SHAIKH, A.A. et ANSAR, Z. (1997). Development, Experimental Validation and Dynamic Analysis of a General Transient Biofilter Model. Chemical Engineering Science, 52, (5) : 759-773.

ANNEXE A
PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX

PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL**Protocole #:** P 17A**Pages:**4**Version:**1**Date Début:**11-08-97**Date Fin:** 17-08-97**Signatures:****Auteurs:** Marie-Julie Gravel**Approuvé par:****Date:****Titre:**

Caractérisation d'un milieu filtrant pour le traitement des dichlorobenzènes gazeux :
composition et propriétés physiques du milieu filtrant

Mots clés:

Composition du milieu filtrant, caractéristiques physiques

1.00 Objectif(s)

1. Caractériser la composition chimique du milieu filtrant
2. Déterminer les propriétés physiques du milieu filtrant.
3. Évaluer les caractéristiques physico-chimiques du milieu filtrant.

2.00 Matériels

Envoi des échantillons à Corporation des services analytiques Philip :

- 1 bouteille de verre ambré de 500 mL
- 1 glacière
- échantillon de milieu filtrant (environ 50 mL)

Envoi des échantillons en génie minéral

- 1 bécher de 2 L
- échantillon de milieu filtrant (environ 2 L)

Analyses physico-chimiques au laboratoire

- 4 cupules en aluminium
- dessiccateur
- four à 105°C
- balance analytique (précision : 1 mg)
- spatules
- 3 éprouvettes à centrifugation de 50 mL
- balance (précision 0,01 g)
- Vortex
- 3 vials à scintillation (ou tout autre contenant de volume équivalent)
- 1 pipette de 10 mL et une poire

- masse volumique : peser un volume connu de milieu filtrant

$$\rho = \frac{\text{masse de milieu filtrant (g)}}{\text{volume de milieu filtrant (l)}}$$

- porosité : calcul mathématique

$$N = 1 - \frac{\gamma_h}{G_s \cdot \gamma_w}$$

où N représente la porosité, γ_h la densité de l'échantillon (en g/L), G_s la densité des grains dans le milieu filtrant et γ_w la densité de l'eau (en g/L). La densité des grains a été estimée à l'aide de l'équation suivante :

$$G_s = 0,20 * G_s(\text{copeaux}) + 0,10 * G_s(\text{sol}) + 0,56 * G_s(\text{tourbe}) + 0,14 * G_s(\text{fumier})$$

Les paramètres $G_s(\text{copeaux})$ et $G_s(\text{sol})$ ont été estimés à l'aide de valeurs typiques. Les valeurs utilisées étaient de 0,7, 2,7, 0,1 et 2,5 pour $G_s(\text{copeaux})$, $G_s(\text{sol})$, $G_s(\text{tourbe})$ et $G_s(\text{fumier})$, respectivement.

3.3 Caractéristiques physico-chimiques

Les caractéristiques physico-chimiques seront évaluées au laboratoire de la Chaire. Ces analyses portent sur le contenu en eau et le pH du milieu filtrant.

Mesure du contenu en eau

- Placer 4 cupules en aluminium dans le dessiccateur pour une nuit,
- Peser les cupules vides à l'aide de la balance analytique et noter le poids de la cupule (PC).

- Ajouter dans les cupules environ 5 g de milieu filtrant humide et noter le poids de la cupule + échantillon humide (PH).
- Placer les cupules dans le four à 105°C pendant 24 heures.
- À la sortie du four, placer les cupules dans le dessiccateur pour une heure.
- Peser les cupules contenant le milieu filtrant sec et noter le poids de la cupule + échantillon sec (PS).
- Calcul du contenu en eau :

$$\% \text{ massique humide} = \frac{(PH - PC) - (PS - PC) * 100\%}{(PH - PC)}$$

$$\% \text{ massique sec} = \frac{(PH - PC) - (PS - PC) * 100\%}{(PS - PC)}$$

Mesure du pH

- Placer un échantillon d'environ 1 g de milieu filtrant dans une éprouvette.
- Ajouter dans l'éprouvette 17 mL d'eau distillée.
- Agiter l'éprouvette au Vortex pendant une minute.
- Laisser reposer pendant une heure.
- Prélever le liquide surnageant à l'aide d'une pipette (environ 10 mL) et le placer dans un vial de 20 mL (ou tout autre contenant équivalent)
- Lire le pH à l'aide du pH-mètre après 5 minutes (pour laisser le temps à l'électrode de se stabiliser).

4.00 Références

- Corporation des services analytiques Philip :

Paramètres mesurés	Méthode employée
Azote kjeldhal total en N	Standard Methods, 4500-Norg et 4500-NH3.F
Azote ammoniacal	Standard Methods, 4500-NH3.F
Carbone organique total (%)	LECO (méthode du fabricant)
Nitrates en N	MEF 89.07 / Ions 1.1
Nitrites	MEF 89.07 / Ions 1.1
Phosphore total en P	MENVIQ.90.05/304 - NTPT 1.1 et Standard Methods, 4500-P E
Phosphore assimilable	Mehlich III - Extractable elements
Sulfates solubles à l'eau	MEF 89.07 / Ions 1.1
Alcalinité	Standard Methods 2320B
pH	MENVIQ.89.08/113 - pH 1.1

- Mesure du contenu en eau : PSO A7
- Mesure du pH : ASTM D-2976

1.00 Objectif(s)

1. Quantifier la microbiota responsable de la minéralisation du 1,2-DCB.
2. Quantifier la microbiota responsable de la minéralisation du 1,4-DCB.
3. Quantifier la microbiota responsable de la minéralisation du naphthalène.

2.00 Matériels

2.1 Préparation du milieu minimal de croissance microbienne (MM)

- solution de KH_2PO_4 0,015 M
- solution de Na_2HPO_4 0,015 M
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- solution de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 5% (p/v)
- solution de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 8% (p/v)
- autoclave

2.2 Matériel de radio-activité

- solution de KOH 1,0 N
- solution de 1,2-DCB radio-marqué activité = 6,6 mCi/mmol
- solution de 1,4-DCB radio-marqué activité = 9,4 mCi/mmol
- solution de naphthalène radio-marqué activité = 17,8 mCi/mmol
- 75 vials à scintillation
- cocktail à scintillation (OptiPhase Hisafe-3, Wallac, Montréal, Qc)
- compteur à scintillation (Wallac, modèle 1409, Wallac, Montréal, Qc)

2.3 Matériel général

- 75 vials de 4 mL stériles
- 3 tubes à pas de vis de 50 mL, stériles
- pipettes pistons de 10 μ L, 20 μ L, 100 μ L et 1000 μ L et embouts stériles
- échantillons de milieu filtrant Recochem
- balance
- cupules en aluminium
- spatules
- Vortex

3.00 Méthodologie

3.1 Préparation du milieu minimal de croissance microbienne (MM)

- Mélanger 73,2% (v/v) de la solution de KH_2PO_4 (0.015 M) avec 26,8 % (v/v) de la solution de Na_2HPO_4 (0.015 M). On obtient une solution de tampon phosphate 0,015 M, pH 6.4
- Dissoudre 0,4 g/l de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dans la solution résultante.
- Stériliser par autoclavage (121 °C pendant 20 minutes)
- Stériliser séparément par autoclavage les solutions de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5% p/v) et de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (8% p/v)

- Pipetter 100 μl de chacune des 5 dilutions 10^{-2} dans 5 autres vials de 4 ml contenant 900 μl de MM chacun. Ceci constitue les 5 répliqués de la **dilution 10^{-3}** . Changer d'embout.
- Pipetter 100 μl de chacune des 5 dilutions 10^{-3} dans 5 autres vials de 4 ml contenant 900 μl de MM chacun. Ceci constitue les 5 répliqués de la **dilution 10^{-4}** . Changer d'embout.
- Poursuivre de la même manière jusqu'à la dilution finale.
- Placer tous les vials de 4 ml dans des vials à scintillation contenant chacun 1 ml de solution de KOH 1N. BIEN IDENTIFIER LES VIALS.
- Pipetter les volumes de contaminants indiqués au tableau 1, correspondant à 20 000 dpm, dans chacun des vials de 4 ml. Fermer immédiatement les vials à scintillation.
- Faire trois contrôles en pipettant le volume nécessaire de contaminant dans 1 ml de MM.
- Incuber 21 jours à la température de la pièce.
- Après la période d'incubation, retirer le tube de 4 ml du vial à scintillation et ajouter 10 ml de cocktail à scintillation.
- Déterminer le nombre de dpm de $^{14}\text{CO}_2$ en plaçant les vials dans le compteur à scintillation. Utiliser le protocole # 1 du compteur.

4.00 Références

PSO A7 Poids sec

Dénombrement de la microbiota totale minéralisant le pentachlorophénol, à l'aide de la méthode du Nombre le Plus Probable (NPP) et du [U-¹⁴C]PCP. Par Frédéric Shooner

5.00 Résultats et recommandations

Déterminer le nombre le plus probable à l'aide de la table en annexe. Un vial est jugé positif lorsque le nombre de dpm est supérieur à la somme dpm témoin + 100 dpm. Pour sélectionner les trois dilutions pour déterminer l'index NPP, choisir la plus grande dilution qui donne un résultat positif suivi des deux autres dilutions suivantes. Trouver à l'aide de la table l'index NPP.

Si la plus grande dilution positive est 10^0	multiplier l'index NPP par 1
Si la plus grande dilution positive est 10^{-1}	multiplier l'index NPP par 10
Si la plus grande dilution positive est 10^{-2}	multiplier l'index NPP par 100
Si la plus grande dilution positive est 10^{-3}	multiplier l'index NPP par 1000

Le résultat obtenu selon la table est exprimé pour 100 mL. Pour convertir en NPP/g milieu filtrant sec, il faut appliquer les conversions suivantes :

$$\text{NPP/g milieu filtrant sec} = \frac{\text{indice NPP (table)}}{100 \text{ mL}} * \frac{10 \text{ mL}}{\text{PS (g)}} * \text{facteur de multiplication}$$

Annexes: Modifications

Après avoir vu les résultats, il a été conclu que des dilutions plus poussées étaient requises, surtout dans le cas du naphthalène. Les essais ont donc été refaits, avec les dilutions suivantes pour chacun des contaminants :

1,2 et 1,4-DCB 10^{-1} à 10^{-7}

Naphtalène 10^{-1} à 10^{-9}

PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Protocole #: P 17E

Pages: 6

Version: 1

Date Début: 26 novembre 1997

Date Fin: 11 décembre 1997

Signatures:

Auteurs: Marie-Julie Gravel

Approuvé par:

Date:

Titre:

Caractérisation d'un milieu filtrant pour le traitement des dichlorobenzènes gazeux : Influence de certains paramètres opératoires sur la capacité de minéralisation du milieu filtrant.

Mots clés:

Paramètres opératoires, capacité de minéralisation, température, pH, contenu en eau, microcosmes

1.00 Objectif(s)

Les essais décrits dans ce protocole visent à caractériser l'influence de certains paramètres opératoires sur la capacité de minéralisation du milieu filtrant. Cet objectif sera rempli par le biais d'une étude statistique.

2.00 Matériels

2.1 Microcosmes

- 87 bouteilles sérologiques de 120 ml
- 87 anneaux métalliques (« crimp-top »)
- 87 bouchons en téflon rouge
- 87 tubes à échantillonnage de 5 ml
- échantillon de milieu filtrant
- azoture de sodium

2.2 Ajustement des paramètres

- ajustement du pH à la baisse : KH_2PO_4
- ajustement du pH à la hausse : CaCO_3
- ajustement du contenu en eau : eau distillée
- pipette de 25 ml et poire
- spatules
- cupules de plastique et d'aluminium
- balances
- pH-mètre

2.3 Matériel de radio-activité

- solution de 1,2-DCB radio-marqué activité = 6,6 mCi/mmol
- solution de KOH 1,0 N
- seringues de 100 μl pour l'injection du contaminant (hamilton)
- seringues en plastique de 5 et de 30 ml pour l'échantillonnage
- vials à scintillation
- cocktail à scintillation (OptiPhase Hisafe-3, Wallac, Montréal, Qc)
- compteur à scintillation (Wallac, modèle 1409, Wallac, Montréal, Qc)

3.00 Méthodologie

3.1 Principe général

Les essais décrits dans le présent protocole font partie d'une étude statistique portant sur les facteurs suivants :

- la température
- le taux d'humidité
- le pH

Les valeurs de ces différents facteurs pour chacun des essais sont déterminées par un plan factoriel complet de 3 paramètres à 3 modalités. Le tableau de ces valeurs pour le plan utilisé est présenté en annexe.

3.2 Préparation des milieux filtrants

Pour la réalisation de ces essais, on utilisera le milieu filtrant qu'on aura fait sécher à l'air libre pendant 24 heures. Cette étape préalable de séchage a amené le contenu en eau du milieu filtrant à 35 % (massique humide).

Les pots ayant la même composition (même contenu en eau et même pH) seront préparés en même temps. Le mélange sera séparé en parties égales lors de la mise en pots. Le milieu filtrant résiduel sera utilisé pour mesurer le contenu en eau ainsi que le pH du mélange préparé.

- Peser dans un bécher en plastique 130 g de milieu filtrant sec. Ce poids représente la quantité nécessaire pour remplir 9 microcosmes (12 g de milieu filtrant /microcosme) plus un 20 g pour la mesure du contenu en eau et du pH.
- Ajouter la quantité nécessaire (spécifiée au tableau 1) de CaCO_3 ou de KH_2PO_4 , selon que le pH doit être ajusté à la hausse ou à la baisse (voir le plan en annexe).

Pour amener le pH à 6

ajouter **13 g de KH_2PO_4**

- Sceller les bouteilles avec de la parafine.
- Procéder avec les tests préliminaires (voir la section 3.3) et inscrire les résultats sur la feuille de travail en annexe.
- Préparer les témoins abiotiques. La composition des témoins a été choisie de manière à représenter le plus de conditions possibles

# TÉMOIN	WC (% mass.)	pH	T (°C)
1	70	9,0	40
2	55	7,5	25
3	40	6,0	10
4	70	6,0	25
5	55	9,0	10
6	40	7,5	40

- Ces bouteilles sont préparées de la même manière que les autres. En plus, ajouter 0,4 g d'azoture de sodium et bien agiter manuellement.
- Quand toutes les bouteilles sont remplies, transporter le plateau vers l'aire de manipulations radioactives.
- Pour chaque bouteille, une à la fois, y insérer un tube d'échantillonnage rempli de 1 mL de solution de KOH.
- Fermer la bouteille avec le bouchon et l'anneau métallique, tout de suite après y avoir mis le tube.
- Les bouteilles sont maintenant prêtes pour l'injection des solutions radioactives.

3.3 Tests préliminaires

3.4 Ajout des solutions radioactives

- Prélever dans la bouteille de travail 50 μL de la solution radioactive de 1,2-DCB..
- Injecter la solution radioactive dans le microcosme en la laissant couler le long de la paroi du tube.

3.5 Échantillonnage

Les microcosmes seront échantillonnés deux fois par jour (à 9h00 et à 17h00) jusqu'à l'atteinte du plateau dans les courbes de minéralisation.

La procédure d'échantillonnage est décrite dans le PSO A10.

4.00 Références

PSO A7 Poids sec

Protocole ASTM D-2976 Mesure du pH d'une tourbe

PSO A10 Tests de minéralisation en microcosmes

Annexes: Modifications**Tableau 1 Plan expérimental**

# POT	WC (% mass.)	pH	T (°C)
1	70	9.0	40
2	70	9.0	25
3	70	9.0	10
4	70	7.5	40
5	70	7.5	25
6	70	7.5	10
7	70	6.0	40
8	70	6.0	25
9	70	6.0	10
10	55	9.0	40
11	55	9.0	25
12	55	9.0	10
13	55	7.5	40
14	55	7.5	25
15	55	7.5	10
16	55	6.0	40
17	55	6.0	25
18	55	6.0	10
19	40	9.0	40
20	40	9.0	25
21	40	9.0	10
22	40	7.5	40
23	40	7.5	25
24	40	7.5	10
25	40	6.0	40
26	40	6.0	25
27	40	6.0	10

PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Protocole #: P 17F

Pages: 6

Version: 1

Date Début: 11 novembre 1997

Date Fin: 23 novembre 1997

Signatures:

Auteurs: Marie-Julie Gravel

Approuvé par:

Date:

Titre:

Traitement d'un effluent gazeux contaminé par les dichlorobenzènes : étude des interactions entre les trois contaminants (1,2-DCB, 1,4-DCB et naphtalène)

Mots clés:

Interactions, contaminants, microcosmes, plan statistique

1.00 Objectif(s)

L'objectif de ce protocole expérimental est de déterminer si il existe des interactions entre les trois contaminants à traiter dans le biofiltre. Cette étude sera réalisée à l'aide d'un plan expérimental statistique et analysera l'effet sur la dégradation d'un contaminant de la présence des autres contaminants.

2.00 Matériels

2.1 Microcosmes

- 42 bouteilles sérologiques de 120 ml
- 42 anneaux métalliques (" crimp-top ")
- 42 bouchons en téflon rouge

- 42 tubes à échantillonnage de 5 ml

- azoture de sodium

2.2 Matériel de radio-activité

- solution de 1,2-DCB radio-marqué activité = 6,6 mCi/mmol
- solution de 1,4-DCB radio-marqué activité = 9,4 mCi/mmol
- solution de naphthalène radio-marqué activité = 17,8 mCi/mmol
- solution de KOH 1,0 N
- seringues de 100 μ l pour l'injection du contaminant
- seringues en plastique de 5 et de 30 ml pour l'échantillonnage
- vials à scintillation
- cocktail à scintillation (OptiPhase Hisafe-3, Wallac, Montréal, Qc)
- compteur à scintillation (Wallac, modèle 1409, Wallac, Montréal, Qc)

2.3 Milieu filtrant

Le milieu filtrant utilisé pour ces essais vient des biofiltres de chez Recochem et est constitué de :

- 56 % (v/v) de tourbe horticole
- 14 % (v/v) de fumier de poulet composté
- 10 % (v/v) de sol contaminé aux DCB (prélevé dans les biopiles chez Recochem)
- 20 % (v/v) de copeaux d'érable

2.4 Solutions froides

- 1,2-DCB liquide
- 1,4-DCB solide

- naphthalène solide
- méthanol
- 1 ballon de 100 ml et 2 de 500 ml pour la préparation des solutions
- Cupules en plastique moyennes
- Balance (précision 1 mg)
- Eau distillée
- 3 bouteilles sérologiques pour l'entreposage des solutions

3.00 Méthodologie

3.1 Principe général

Les essais décrits dans le présent protocole font partie d'une étude statistique divisée en trois plans. Les effets estimés dans chacun des plans sont les suivants :

PLAN 1 Effets sur la dégradation du 1,2-DCB de :

la présence du 1,4-DCB seul,

la présence du naphthalène seul

la présence combinée des deux

PLAN 2 Effets sur la dégradation du 1,4DCB de :

la présence du 1,2DCB seul,

la présence du naphthalène seul

la présence combinée des deux

PLAN 3 Effets sur la dégradation du naphthalène de :

la présence du 1,2-DCB seul,

la présence du 1,4-DCB seul

la présence combinée des deux

Chaque bloc comprend 4 essais (qui seront répliqués trois fois) ainsi que deux témoins abiotiques, c'est-à-dire 42 essais au total.

3.2 Préparation des pots

- Mesurer le contenu en eau du milieu filtrant (voir PE-17A).
- Mesurer le pH du milieu filtrant (voir PE-17A).
- Dans une bouteille sérologique préalablement tarée, insérer 20 g de milieu filtrant à l'aide d'une spatule et d'un petit entonnoir de papier.
- Noter le poids exact de milieu filtrant sur la feuille de travail.
- Sceller la bouteille avec une feuille de paraffine.
- Pour les témoins abiotiques, ajouter en plus 0,4 g d'azoture de sodium et bien agiter manuellement.
- Quand toutes les bouteilles sont remplies, acheminer le plateau vers l'aire de manipulations radioactives.
- Insérer dans chacune des bouteilles un tube à échantillonnage de 5 ml contenant 1 ml de KOH.
- Sceller la bouteille avec le bouchon de Téflon et l'anneau métallique.
- Les bouteilles sont maintenant prêtes pour l'injection des contaminants.

3.2 Préparation des solutions froides de contaminants

Solution de 1,2-DCB (solubilité = 100 mg/l)

- Prélever 36 μ l de 1,2-DCB liquide
- Dissoudre cette quantité dans 500 ml d'eau distillée
- Concentration finale = 90 mg/l

Solution de 1,4-DCB (solubilité = 80 mg/l)

- Peser 1 g de 1,4-DCB solide
- Dissoudre cette quantité dans 15 ml de méthanol
- Prélever 0,42 ml de cette solution
- Dissoudre cette quantité dans 500 ml d'eau distillée
- Concentration finale = 60 mg/l

Solution de naphthalène

- Peser 5 g de naphthalène solide
- Dissoudre cette quantité dans 100 ml de méthanol
- Concentration finale = 50 g/l

3.3 Ajout des contaminants radio-marqués

Les quantités de contaminant radio-marqué à ajouter sont les suivantes :

1,2-DCB (PLAN 1) 50 μ l

1,4-DCB (PLAN 2) 70 μ l

Naphtalène (PLAN 3) 50 μ l

Avant de procéder à l'injection des solutions radioactives, il est toujours bon de vérifier si les quantités indiquées au tableau équivalent toujours à 100 000 dpm (avec le protocole 00 sur le compteur). Il est en effet possible que ces quantités varient dans le temps. Noter le volume exact de contaminant injecté.

Pour chacun des microcosme :

- prélever la quantité indiquée de contaminant dans le bouteille de travail.
- injecter le contaminant dans le microcosme en le laissant couler le long de la paroi du tube à KOH.
- effectuer au moins trois contrôles pour vérifier que la quantités injectées est à peu près constante pour toutes les injections :
 - * prélever le volume nécessaire de solution radioactive.
 - * au lieu de l'injecter dans un microcosme, l'injecter directement dans un vial à scintillation contenant 10 ml de liquide à scintillation.
 - * passer les vials au compteur (protocole 01) pour compter le nombre de dpm.

- * effectuer au tout début (avant d'injecter le premier microcosme), une fois ou plus (selon le nombre de microcosme) pendant la période d'injection et une fois à la toute fin.
- * la moyenne des valeurs obtenues sera considérée comme étant la quantité totale de ce contaminant qui a été injectée dans chacun des microcosme.

3.4 Ajout des contaminants froids

Les quantités de contaminant froid à ajouter sont les suivantes :

1,2-DCB 670 μ l

1,4-DCB 1000 μ l

Naphtalène 1 μ l

Les différents contaminants froids à ajouter dans chacun des microcosme sont spécifiés dans les tableaux 1 à 3, caractérisant les essais pour chacun des blocs.

N.B. Les quantités de contaminants froids à ajouter sont telles que tous les contaminants présents auront le même nombre de moles. Cette précaution permet d'éviter qu'un contaminant soit dégradé préférentiellement juste parce qu'il se retrouve en plus grande quantité que les autres.

3.5 Échantillonnage

Les microcosmes seront échantillonnés deux fois par jour (à 9h00 et à 17h00) jusqu'à l'atteinte du plateau dans les courbes de minéralisation.

4.00 Références

MILLETTE, D., J.F. BARKER, Y. COMEAU, B.J. BUTLER, E.O FRIND, B. CLÉMENT et R. SAMSON (1995). Substrate Interaction during Aerobic Biodegradation of Creosote-Related Compounds : A Factorial Batch Experiment . Environmental Science & Technology **29**: 1944-1952.

ARVIN, E. et J. FLYVBJERG (1992) . Groundwater Pollution Arising from the Disposal of Creosote Waste . J. Inst. Water Environmental Management **6**: 646-651.

ARVIN, E., B.K. JENSEN et A.T. GUNDERSEN (1989) . Substrate Interactions during Aerobic Biodegradation of Benzene . Applied Environmental Microbiology **55**: 3221-3225.

Annexes:

Tableau 1 INTERACTIONS AVEC LE 1,2-DCB (PLAN 1)

# POT	Présence de 1,4-DCB ?	Présence de naphtalène ?
1	non	non
2	oui	non
3	non	oui
4	oui	oui
T1	non	non
T2	oui	oui

Tableau 2 INTERACTIONS AVEC LE 1,4-DCB (PLAN 2)

# POT	Présence de 1,2-DCB ?	Présence de naphtalène ?
5	non	non
6	oui	non
7	non	oui
8	oui	oui
T1	non	non
T2	oui	oui

**Tableau 3 INTERACTIONS AVEC LE NAPHTALÈNE
(PLAN 3)**

# POT	Présence de 1,2-DCB ?	Présence de 1,4-DCB ?
9A	non	non
10A	oui	non
11A	non	oui
12A	oui	oui
T1	non	non
T2	oui	oui

PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Protocole #: P 17G

Version: 1

Pages: 6

Date Début: 26 novembre 1997

Date Fin: 11 décembre 1997

Signatures:

Auteurs: Marie-Julie Gravel

Approuvé par:

Date:

Titre:

Traitement d'un effluent gazeux contaminé par les dichlorobenzènes et le naphtalène: évaluation de l'influence de la concentration des contaminants en phase gazeuse sur leur minéralisation

Mots clés:

Concentrations en phase gazeuse, microcosmes, 1,2-DCB, 1,4-DCB, naphtalène

1.00 Objectif(s)

Les essais décrits dans ce protocole ont pour but d'évaluer si la minéralisation des trois contaminants à l'étude , soit le 1,2-DCB, le 1,4-DCB et le naphtalène, peut être influencée par la concentration en phase gazeuse dans la plage 1-20 ppmv.

2.00 Matériels

2.1 Microcosmes

- 63 bouteilles sérologiques de 120 ml
- 63 anneaux métalliques (“ crimp-top ”)
- 63 bouchons en téflon rouge
- 63 tubes à échantillonnage de 5 ml
- azoture de sodium

2.2 Matériel de radio-activité

- solution de 1,2-DCB radio-marqué activité = 6,6 mCi/mmol
- solution de 1,4-DCB radio-marqué activité = 9,4 mCi/mmol
- solution de naphthalène radio-marqué activité =17,8 mCi/mmol
- solution de KOH 1,0 N
- seringues de 100 µl pour l'injection du contaminant
- seringues en plastique de 5 et de 30 ml pour l'échantillonnage
- vials à scintillation
- cocktail à scintillation (OptiPhase Hisafe-3, Wallac, Montréal, Qc)
- compteur à scintillation (Wallac, modèle 1409, Wallac, Montréal, Qc)

2.3 Milieu filtrant

Le milieu filtrant utilisé pour ces essais vient des biofiltres de chez Recochem et est constitué de :

- 56 % (v/v) de tourbe horticole
- 14 % (v/v) de fumier de poulet composté
- 10 % (v/v) de sol contaminé aux DCB (prélevé dans les biopiles chez Recochem
- 20 % (v/v) de copeaux d'érable

2.4 Solutions froides

- 1,2-DCB liquide
- 1,4-DCB solide
- Naphtalène solide
- Méthanol
- 3 ballons de 100 ml pour la préparation des solutions
- 3 bouteilles sérologiques pour l'entreposage des solutions
- seringues Hamilton de 1, 10 et 50 μ l pour l'injection des solutions
- cupules en plastiques moyennes
- balance (précision 1 mg)

3.00 Méthodologie

3.1 Principe général

Il s'agit de mettre la microflore présente dans le milieu filtrant en contact avec différentes concentrations de contaminants et de suivre, par la suite, l'évolution de la minéralisation dans le temps (essais en microcosmes).

Les concentrations choisies sont de 1, 5, 10 et 20 ppmv (en phase gazeuse). Pour chaque concentration de chaque contaminant, trois réplicats ainsi qu'un témoin abiotique seront préparés.

3.2 Préparation des microcosmes

- Dans une bouteille sérologique préalablement tarée, insérer 20 g de milieu filtrant à l'aide d'une spatule et d'un petit entonnoir de papier.
- Noter le poids exact de milieu filtrant sur la feuille de travail.

- Peser 5 g de naphthalène solide
- Dissoudre cette quantité dans 100 ml de méthanol
- Concentration finale = 50 g/l

3.4 Injection des solutions radioactives

Pour chacun des contaminants, le volume de solution radioactive à ajouter est le suivant.

1,2-DCB	50 μ l	1,4-DCB	70 μ l	Naphtalène	50 μ l
---------	------------	---------	------------	------------	------------

Avant de procéder à l'injection des solutions radioactives, il est toujours bon de vérifier si les quantités indiquées au tableau équivalent toujours à 100 000 dpm (avec le protocole 00 sur le compteur). Il est en effet possible que ces quantités varient dans le temps. Noter le volume exact de contaminant injecté.

Pour chacun des microcosme :

- prélever la quantité indiquée de contaminant dans le bouteille de travail.
- injecter le contaminant dans le microcosme en le laissant couler le long de la paroi du tube à KOH.
- effectuer au moins trois contrôles pour vérifier que la quantités injectées est à peu près constante pour toutes les injections :
 - * prélever le volume nécessaire de solution radioactive.
 - * au lieu de l'injecter dans un microcosme, l'injecter directement dans un vial à scintillation contenant 10 ml de liquide à scintillation.
 - * passer les vials au compteur (protocole 01) pour compter le nombre de dpm.

- * effectuer au tout début (avant d'injecter le premier microcosme), une fois ou plus (selon le nombre de microcosme) pendant la période d'injection et une fois à la toute fin.
- * la moyenne des valeurs obtenues sera considérée comme étant la quantité totale de ce contaminant qui a été injectée dans chacun des microcosme.

3.4 Injection des solutions froides

Pour chacun des contaminants et chacune des concentrations, les quantités de solutions froides à injecter (en μl) sont indiquées au tableau 2.

Contaminants	1 ppmv	5 ppmv	10 ppmv	20 ppmv
1,2-DCB	1.2	6.0	12.0	24.0
1,4-DCB	1.2	6.0	12.0	24.0
Naphtalène	1.2	6.0	12.0	24.0

Comme pour les solutions radioactives, les solutions froides seront injectées en les laissant couler le long de la paroi du tube à KOH.

3.5 Échantillonnage

Les microcosmes seront échantillonnés deux fois par jour (à 9h00 et à 17h00) jusqu'à l'atteinte du plateau dans les courbes de minéralisation.

La procédure d'échantillonnage est décrite dans le PSO A10.

4.00 Références

PSO A10 Tests de minéralisation en microcosmes

PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL**Protocole #:** P 17H**Version:** 1**Auteurs:** Marie-Julie Gravel**Pages:****Date Début:** 30 juin 1998**Date Fin:** 30 juin 1998**Signatures:****Approuvé par:****Date:****Titre:**

Traitement d'un effluent gazeux contaminé par les dichlorobenzènes : étude qualitative de l'écoulement gazeux dans le milieu filtrant

Mots clés:

Hydrodynamique, milieu filtrant, échelle pilote, distribution des temps de séjour, argon radioactif

1.00 Objectif(s)

L'objectif des essais décrits dans ce protocole expérimental est d'étudier de façon qualitative l'écoulement gazeux dans le milieu filtrant. Cette étude sera réalisée à l'aide d'un essai de traceur pour déterminer la courbe de distribution des temps de séjour. Le traceur utilisé sera l'argon radioactif.

2.00 MatérielsMontage expérimental :

- Tuyaux et joints en cuivre (1/2 po de diamètre)
- Tuyaux et joints en PFA (1/2 po de diamètre)
- Trappe à l'huile

La méthode la plus utilisée pour réaliser ce type de comparaison est la fonction “distribution des temps de séjour” (DTS ou RTD en anglais). On mesure le temps de résidence des atomes dans le réacteur. Dans un réacteur piston idéal, les atomes “voyagent” ensemble en tout temps. Ceux qui entrent dans le réacteur en même temps vont en sortir en même temps. Ils auront séjourné dans le réacteur pour exactement la même durée. Dans un CSTR idéal, les atomes qui entrent dans le réacteur se trouvent aussitôt mélangés au reste des atomes. Ils y circulent pendant un certain temps puis en sont évacués. La distribution des temps de séjour est donc beaucoup plus large. Dans la vraie vie, on s'éloigne plus ou moins du comportement idéal et la fonction de distribution des temps de séjour donne de bonnes informations à ce sujet. La figure 1 montre les différentes distributions de temps de séjour qu'on peut obtenir selon l'hydrodynamique du réacteur étudié.

La DTS est déterminée expérimentalement en injectant dans le réacteur à un temps $t = 0$ un composé chimique inerte, un traceur, et en mesurant sa concentration en fonction du temps à la sortie. Les traceurs doivent respecter certaines caractéristiques :

- est facile à détecter de façon précise jusqu'à de très faibles concentrations;
- a les mêmes propriétés d'écoulement que le fluide du système;
- est complètement soluble dans le fluide;
- ne modifie pas l'écoulement du système;
- ne réagit pas avec le fluide ou n'importe quel autre élément du système;
- ne s'adsorbe pas sur les parois ou sur les particules du système;
- est sécuritaire.

Le traceur choisi pour la présente étude est l'argon radioactif. Ce composé répond à toutes les caractéristiques mentionnées mais doit être utilisé avec les précautions relatives à l'utilisation des produits radioactifs.

La méthode utilisée dans le cadre de ce protocole est l'injection par impulsion ("pulse input"). Dans cette méthode, une certaine quantité de traceur est injectée soudainement dans l'alimentation du réacteur en un temps le plus court possible. La concentration en traceur est ensuite mesurée à la sortie. La courbe du graphique de la concentration en fonction du temps est connue sous le nom de la courbe C. Avec les données recueillies, il sera possible de déterminer quel type d'écoulement prévaut dans le réacteur.

3.2 Préparation du montage expérimental

Le montage doit être préparé selon les spécifications de la figure 2.

Figure 2 Montage expérimental

3.3 Méthodologie

Préparation du montage

- Préparer le montage tel qu'indiqué à la figure 2.
- Remplir le biofiltre pilote de milieu filtrant (1,5 m de hauteur).

Calibration des détecteurs

Avec Robert Delisle, procéder à la calibration des détecteurs. Il faut :

- Aller chercher un échantillon d'argon radioactif au laboratoire de Génie nucléaire (temps d'activation = 5 minutes).
- Pour chaque détecteur, ajuster le signal de l'oscilloscope à 6,5 V en ajustant les boutons "Fine" et "Coarse" sur les amplificateurs.
- Procéder à un essai blanc du logiciel pour vérifier que tout fonctionne.

Saturation du milieu filtrant en argon

- Ouvrir l'alimentation du montage et fixer le débit d'air à la valeur désirée.
- Ouvrir l'alimentation en argon.
- Saturer le milieu filtrant en argon en alimentant le biofiltre pendant au moins une heure.

Injection du traceur

- Prélever l'argon radioactif dans le vial de plastique à l'aide d'une seringue.
- Injecter l'argon dans la conduite principale le plus rapidement possible.
- Les concentrations d'argon radioactif dans l'air seront analysées par les détecteurs situés à l'entrée au milieu et à la sortie du biofiltre. L'essai devrait durer jusqu'à ce

que l'argon radioactif ne soit plus détecté par le système. Le temps total de l'essai est équivalent à 5 fois le temps de résidence.

- Répéter l'essai trois fois pour les deux débits étudiés, c'est-à-dire 172 l/min (position 26 du rotamètre principal) et 236 l/min (position 36 du rotamètre principal).

3.4 Influence du débit sur le comportement hydrodynamique

Après avoir réalisé tous les essais à 250 l/min, répéter pour des débits de 150 l/min et de 350 l/min. Pour chaque débit, faire l'essai trois fois.

4.00 Références

FOGLER, H.S., Elements of Chemical Reaction Engineering, 2^{ème} édition, Prentice Hall, É-U, 1992, pp.708-794.

5.00 Résultats et recommandations

Pour avoir une caractérisation plus précise de l'écoulement et surtout pour pouvoir utiliser la méthode des moments pour calculer le temps de résidence moyen dans l'unité, il faut placer des briques de plomb autour des détecteurs pour limiter leur faisceau de détection à une tranche de la hauteur du détecteur lui-même. Si on ne prend pas cette précaution, la courbe de distribution des temps de séjour obtenue ne peut être utilisée pour aucune évaluation quantitative.

PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Protocole #: PE 171

Pages: 10

Version: 1

Date Début: 27 avril 1998

Date Fin: 10 mai 1998

Signatures:

Auteurs: Marie-Julie Gravel

Approuvé par:

Date:

Titre:

Traitement d'un effluent gazeux contaminé par les dichlorobenzènes : étude de performances du milieu filtrant à l'échelle pilote – Caractérisation de la période de démarrage

Mots clés:

Échelle pilote, période de démarrage, caractérisation physico-chimique et microbiologique

1.00 Objectif(s)

L'opération de l'unité pilote permettra de valider la technologie de biofiltration pour le traitement des DCB. Les essais décrits dans ce protocole permettront de caractériser la période de démarrage de l'unité. Les sous-objectifs sont les suivants :

1. Caractériser l'évolution de l'adaptation de la population microbienne dans le temps.
 - évolution de la microbiota : comptes microbiens sélectifs
 - évolution de la capacité de minéralisation
2. Suivre l'évolution dans le temps des caractéristiques physico-chimiques du milieu filtrant.
3. Suivre l'évolution du profil de concentration selon la hauteur dans le biofiltre

2.00 Matériels

Montage expérimental

- Tuyaux et joints en cuivre (½ po de diamètre)
- Tuyaux et joints en PFA (½ po de diamètre)
- Trappe à l'huile
- Détendeur
- Rotamètre
- Tour d'humidification
- Biofiltre pilote (1.80 m de hauteur ; 0.57 m de diamètre)
- 0,4 m³ de milieu filtrant dont la composition est la suivante :
 - 56 % de tourbe horticole dépoussiérée (Éco-Flo, Premier Tech)
 - 20 % de copeaux d'érable (1-2 po)
 - 14 % de fumier de poulet composté
 - 10 % de sol contaminé aux DCB
- pompe seringue (ATI Orion, modèle M365)
- 1,2-DCB liquide

Matériel d'échantillonnage

- 8 cannettes d'échantillonnage pour la phase gazeuse
- Tuyaux d'échantillonnage
- 12 bouteilles de 500 ml de verre ambré pour la prise d'échantillons du milieu filtrant
- 2 bouteilles de 500 ml de verre ambré pour l'envoi des analyses chimiques

- Spatules et cuillères

Matériel pour les différentes mesures

- 48 cupules en aluminium pour la mesure du contenu en eau
- 36 éprouvettes pour la mesure du pH
- pH-mètre
- 300 vials à scintillation pour les comptes microbiens
- 300 vials de 4 ml pour les comptes microbiens
- 48 bouteilles sérologiques de 120 ml
- 48 tubes de 5 ml
- 48 anneaux métalliques (crimp top)
- solution de 1,2-DCB radio-marqué activité = 6,6 mCi/mmol
- cocktail à scintillation
- solution de KOH 1 N
- GC/MS gazeux
- Standards de DCB pour la calibration de l'appareil

3.00 Méthodologie

3.1 Préparation du montage expérimental

Le montage doit être préparé selon les spécifications de la figure 1.

Figure 1 Montage expérimental

3.2 Démarrage de l'unité

- Ouvrir l'alimentation d'eau à la tour d'humidification (**eau du robinet tiède à ± 0.30 °C**)
- Ouvrir l'alimentation d'air avec un **débit de 250 L/min.**
- Laisser stabiliser pendant une heure en vérifiant le fonctionnement de l'unité :
 - * Mesurer le débit d'air à l'entrée du biofiltre.

* Mesurer les pertes de charge au biofiltre.

- Démarrer la pompe d'alimentation de 1,2-DCB et régler les sélecteurs % *flow* et *range* à 15,0% et X1/1000, respectivement.

Débit de 1,2-DCB = 0.0116 ml/min

Concentration attendue dans l'air = 10 ppm.

- Noter l'heure exacte de départ.
- Débuter les échantillonnages deux heures après le démarrage de l'unité. Les différents échantillons à prélever, les endroits d'échantillonnage et la fréquence sont précisés au tableau 1.

Tableau 1 Échantillonnages pour la caractérisation de la période de démarrage

Endroits à échantillonner	Paramètres à échantillonner	Fréquence d'échantillonnage
Phase gazeuse à l'entrée	Débit	en continu
	Température	en continu
	Pression dans la conduite	1 fois par jour
	Concentration en DCB	1 fois par jour
Phase gazeuse à la sortie	Débit	en continu
	Température	en continu
	Concentration en DCB	1 fois par jour
Phase gazeuse dans le milieu filtrant (aux deux ports d'échantillonnage)	Concentration en DCB	1 fois par jour
Milieu filtrant (aux deux ports d'échantillonnage)	Contenu en eau	aux deux jours
	pH	aux deux jours
	Température	en continu
	Comptes cellulaires	aux deux jours
	Capacité de minéralisation	aux deux jours

3.3 Analyses à réaliser sur les échantillons prélevés

Échantillons gazeux

⇒ pour suivre l'évolution dans le temps du profil de concentration en fonction de la hauteur de milieu filtrant

Précautions à prendre lors de la prise des échantillons :

- tenir la canette élevée et à l'envers pour éviter le condensat dans le canette
- ouvrir très peu la valve

Analyses:

- analyses au GC/MS par Gino pour évaluer les concentrations en DCB à 4 endroits dans le biofiltre
 - à l'entrée (C_0)
 - au port d'échantillonnage 1 ($C_{0.5}$)
 - au port d'échantillonnage 1 (C_1)
 - à la sortie ($C_{1.5}$)
- analyses au GC/MS par Gino pour évaluer les concentrations en COV et en naphthalène (ces composés pourraient être présents dans l'air ambiant).

Échantillons de milieu filtrant

⇒ pour suivre l'évolution dans le temps des paramètres physico-chimiques du milieu filtrant

⇒ pour suivre l'évolution dans le temps de l'activité biologique en termes de nombre de bactéries actives, de répartition spatiale de ces bactéries et d'activité de biodégradation.

Prise des échantillons :

- Prélever à chacun des ports d'échantillonnage l'équivalent d'une bouteille de 500 ml de milieu filtrant.
- Remplacer le milieu filtrant prélevé par du milieu frais pour remplir le trou créé par la prise d'échantillon.
- Alternner , pour chaque prise d'échantillon, entre les deux ports d'un même niveau.

Analyses :

- | | |
|---|--------------------|
| ● mesure du contenu en eau | PE-17A |
| ● mesure du pH | PE-17A |
| ● mesure du nombre de bactéries actives | PE 17-C |
| ● mesure de la capacité de minéralisation | PE 17-E et PSO A10 |
| ● évaluation de la composition chimique | PE 17-A |

5.00 Résultats et recommandations

La seringue de 50 mL utilisée avec la pompe-seringue n'est pas étanche lorsque couchée. Le 1,2-DCB liquide fuit et corrode la pompe.

Le système de contamination de l'air acheminé au biofiltre a été remplacé par le système montré à la figure 2.

Depuis l'installation du nouveau système, les concentrations sont plus constantes et les odeurs de 1,2-DCB dans le labo sont moins fortes (les voisins sont contents...).

Tableau 2 Échantillonnages pour la caractérisation de la période de démarrage

Endroits à échantillonner	Paramètres à échantillonner	Fréquence d'échantillonnage
Phase gazeuse à l'entrée	Débit	1 fois par jour
	Température	1 fois par jour
	Pression dans la conduite	1 fois par jour
	Concentration en DCB	1 fois par jour
Phase gazeuse à la sortie	Température	1 fois par jour
	Concentration en DCB	1 fois par jour
Milieu filtrant (aux deux ports d'échantillonnage)	Contenu en eau	aux 5 jours
	pH	aux 5 jours
	Température	aux 5 jours
	Comptes cellulaires	aux 5 jours
	Capacité de minéralisation	aux 5 jours

PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Protocole #: PE 17J

Pages: 14

Version: 1

Date Début: 27 avril 1998

Date Fin: 10 mai 1998

Signatures:

Auteurs: Marie-Julie Gravel

Approuvé par:

Date:

Titre:

Traitement d'un effluent gazeux contaminé par les dichlorobenzènes : étude de performances du milieu filtrant à l'échelle pilote – Mesures pratiques d'amélioration des performances d'enlèvement

Mots clés:

Échelle pilote, amélioration des performances, ajout d'eau, diminution du débit gazeux

1.00 Objectif(s)

Le suivi des paramètres opératoires de l'unité pilote pendant la phase de démarrage (voir PE-17I) a permis de constater que les performances d'enlèvement dans l'unité étaient variables et assez faibles (< 50%).

Les essais décrits dans ce protocole proposent différentes mesures pour tenter d'améliorer les performances d'enlèvement dans l'unité, tant au niveau de la stabilité que de l'efficacité de l'enlèvement.

Plus spécifiquement, les objectifs poursuivis sont les suivants :

1. Vérifier l'effet d'un ajout d'eau dans le milieu filtrant

2. Vérifier l'effet d'une diminution du débit gazeux sur les niveaux de performances (efficacité d'enlèvement du 1,2-DCB) dans l'unité pilote.

2.00 Matériels

En plus du matériel présenté dans le PE-17I :

- bocal de 4L muni d'un bouchon percé
- eau du robinet

3.00 Méthodologie

3.1 Rappel du montage expérimental

Le montage est préparé selon les spécifications de la figure 1.

Figure 1 Montage expérimental

3.2 Ajustement du contenu en eau

L'objectif est d'augmenter le contenu en eau de 50 à 80% massique. La quantité d'eau totale à ajouter est de 87 litres.

Cet ajout se fera en trois temps (pour éviter de trop compacter le milieu filtrant) à l'aide d'un "arrosoir" (bocal muni d'un bouchon percé). Cet ajustement devrait se faire sur 6 jours, en laissant une période de 48 heures entre chaque ajout.

L'arrosage se fera directement sur la surface du milieu filtrant par le dessus du biofiltre. On ajoutera l'eau manuellement de la façon la plus homogène possible sur la surface.

Après chaque ajout, il faudra vérifier si il y a lixiviation de l'eau ajoutée dans l'espace vide sous le lit filtrant. Si c'est le cas, l'eau lixiviée sera remise dans le milieu filtrant par le haut du biofiltre.

3.3 Diminution du débit gazeux

L'objectif est d'augmenter le temps de résidence des gaz dans le milieu filtrant. Pour ce faire, on diminuera le débit du courant principal de 236 l/min à 170 l/min. Cette diminution permettra de diminuer la vitesse superficielle dans le milieu filtrant de 56 m/h à 40 m/h et d'augmenter le temps de résidence de 90 à 135 secondes.

Afin de conserver une concentration constante, il faut également ajuster le débit de l'air acheminé au système de contamination en 1,2-DCB.

Plus précisément :

- ajuster le rotamètre principal à la division 26 (172 l/min)
- ajuster le petit rotamètre à la division 20 (1 l/min)

3.4 Suivi des conditions opératoires

Le suivi des différents paramètres se poursuivra selon les nouvelles indications présentées au tableau 2 dans le PE-17I.

B.1 Résultats de l'étude sur les caractéristiques physico-chimiques

Tableau B.1 Sommaire des résultats

Effet	ddl (effet)	MS (effet)	ddl (erreur)	MS (erreur)	F	p-level
1	2	1.97 *	54	0.223	8.81 *	0.00049 *
2	2	111.86 *	54	0.223	500.33 *	0.00000 *
3	2	487.81 *	54	0.223	2181.84 *	0.00000 *
4	21	19.93 *	1134	0.033	594.18 *	0.00000 *
12	4	1.01 *	54	0.223	4.53 *	0.00314 *
13	4	1.42 *	54	0.223	6.36 *	0.00029 *
23	4	27.08 *	54	0.223	121.13 *	0.00000 *
14	42	1.47 *	1134	0.033	43.75 *	0.00000 *
24	42	3.34 *	1134	0.033	99.59 *	0.00000 *
34	42	12.16 *	1134	0.033	362.46 *	0.00000 *
123	8	1.32 *	54	0.223	5.90 *	0.00002 *
124	84	0.44 *	1134	0.033	13.05 *	0.00000 *
134	84	1.58 *	1134	0.033	47.09 *	0.00000 *
234	84	3.29 *	1134	0.033	98.19 *	0.00000 *
1234	168	0.45 *	1134	0.033	13.46 *	0.00000 *

1-Contenu en eau

2-pH

3-Température

4-Temps

B.2 Résultats de l'étude des interactions avec le 1,2-DCB

B.2.1 Résultats de l'analyse par la méthode du "within-factor"

Tableau B.2 Sommaire des résultats

Effet	ddl (effet)	MS (effet)	ddl (erreur)	MS (erreur)	F	p-level
1	1	0.005	8	0.039	0.125	0.73273
2	1	13.38	8	0.039	339.23 *	0.00000 *
3	17	154.33	136	0.123	1252.05 *	0.00000 *
12	1	0.005	8	0.039	0.117	0.74087
13	17	0.288	136	0.123	2.34 *	0.00365 *
23	17	7.65	136	0.123	62.10 *	0.00000 *
123	17	0.205	136	0.123	1.66	0.05662

1- Présence de 1,4-DCB

2- Présence de naphthalène

3- Temps

B.2.2 Résultats des analyses sur les paramètres caractéristiques des courbes de minéralisation

1- Présence de 1,4-DCB

2- Présence de naphthalène

Tableau B.3 Influence de la présence de 1,4-DCB et de naphthalène sur le %MAX

Effet	ddl (effet)	MS (effet)	ddl (erreur)	MS (erreur)	F	p-level
1	1	0.0919	8	0.713142	0.129	0.72893
2	1	240.5761	8	0.713142	337.35 *	0.00000
12	1	0.0784	8	0.713142	0.11	0.74872

Tableau B.4 Influence de la présence de 1,4-DCB et de naphthalène sur le LAG

Effet	ddl (effet)	MS (effet)	ddl (erreur)	MS (erreur)	F	p-level
1	1	0.011	8	0.0076	1.43	0.26642
2	1	0.347	8	0.0076	45.83 *	0.00014
12	1	0.028	8	0.0076	3.70	0.09044

Tableau B.5 Influence de la présence de 1,4-DCB et de naphthalène sur le RMAX

Effet	ddl (effet)	MS (effet)	ddl (erreur)	MS (erreur)	F	p-level
1	1	0.11	8	0.2357	0.45	0.52060
2	1	58.48	8	0.2357	248.06 *	0.00000
12	1	0.10	8	0.2357	0.43	0.52781

B.3 Résultats de l'étude des interactions avec le 1,4-DCB

B.3.1 Résultats de l'analyse par la méthode du "within-factor"

Tableau B.8 Sommaire des résultats

Effet	ddl (effet)	MS (effet)	ddl (erreur)	MS (erreur)	F	p-level
1	1	0.158	8	0.033	4.77	0.06035
2	1	1.29	8	0.033	38.86 *	0.00025 *
3	17	286.70	136	0.7195	398.46 *	0.00000 *
12	1	0.013	8	0.033	0.41	0.54057
13	17	0.760	136	0.7195	1.06	0.40320
23	17	59.03	136	0.7195	82.04 *	0.00000 *
123	17	0.710	136	0.7195	0.99	0.47697

1- Présence de 1,2-DCB

2- Présence de naphtalène

3- Temps

Tableau B.12 Influence de la présence de 1,4-DCB et de naphtalène sur le RAVG

Effet	ddl (effet)	MS (effet)	ddl (erreur)	MS (erreur)	F	p-level
1	1	0.59	8	0.4152	1.42	0.26752
2	1	44.01	8	0.4152	106.00 *	0.00000 *
12	1	0.26	8	0.4152	0.62	0.45312

Tableau B.13 Influence de la présence de 1,4-DCB et de naphtalène sur le BDI

Effet	ddl (effet)	MS (effet)	ddl (erreur)	MS (erreur)	F	p-level
1	1	0.68	8	0.2671	2.53	0.15006
2	1	29.99	8	0.2671	112.28 *	0.00000 *
12	1	0.23	8	0.2671	0.85	0.38367

B.4 Résultats de l'étude des interactions avec le naphthalène

B.4.1 Résultats de l'analyse par la méthode du "within-factor"

Tableau B.14 Sommaire des résultats

Effet	ddl (effet)	MS (effet)	ddl (erreur)	MS (erreur)	F	p-level
1	1	0.12	8	0.1874	0.67	0.43801
2	1	0.02	8	0.1874	0.09	0.77662
3	17	373.54	136	0.4433	842.61 *	0.0000 *
12	1	0.26	8	0.1874	1.38	0.27424
13	17	0.3.74	136	0.4433	8.44 *	0.00000 *
23	17	0.20	136	0.4433	0.45	0.96831
123	17	2.25	136	0.4433	5.07 *	0.00000

1- Présence de 1,2-DCB

2- Présence de 1,4-DCB

3- Temps

B.4.2 Résultats des analyses sur les paramètres caractéristiques des courbes de minéralisation

1- Présence de 1,2-DCB

2- Présence de 1,4-DCB

Tableau B.15 Influence de la présence de 1,2-DCB et de 1,4-DCB sur le %MAX

Effet	ddl (effet)	MS (effet)	ddl (erreur)	MS (erreur)	F	p-level
1	1	2.28	8	3.3685	0.68	0.43456
2	1	0.28	8	3.3685	0.08	0.78079
12	1	4.67	8	3.3685	1.39	0.27262

Tableau B.16 Influence de la présence de 1,2-DCB et de 1,4-DCB sur le LAG

Effet	ddl (effet)	MS (effet)	ddl (erreur)	MS (erreur)	F	p-level
1	1	0.010	8	0.00142	7.16 *	0.02807 *
2	1	0.002	8	0.00142	1.69	0.22980
12	1	0.004	8	0.00142	3.09	0.11665

Tableau B.17 Influence de la présence de 1,2-DCB et de 1,4-DCB sur le RMAX

Effet	ddl (effet)	MS (effet)	ddl (erreur)	MS (erreur)	F	p-level
1	1	53.13	8	6.4887	8.19 *	0.02110 *
2	1	1.88	8	6.4887	0.29	0.60502
12	1	15.99	8	6.4887	2.46	0.15516

Tableau B.18 Influence de la présence de 1,2-DCB et de 1,4-DCB sur le RAVG

Effet	ddl (effet)	MS (effet)	ddl (erreur)	MS (erreur)	F	p-level
1	1	61.43	8	7.5208	8.17 *	0.02122 *
2	1	4.98	8	7.5208	0.66	0.43937
12	1	23.05	8	7.5208	3.06	0.11814

Tableau B.19 Influence de la présence de 1,2-DCB et de 1,4-DCB sur le BDI

Effet	ddl (effet)	MS (effet)	ddl (erreur)	MS (erreur)	F	p-level
1	1	22.03	8	2.9131	7.56 *	0.02505 *
2	1	1.72	8	2.9131	0.59	0.46462
12	1	10.67	8	2.9131	3.67	0.09188