UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

# COMPORTEMENT D'UN RBS SOUMIS À DES PICS DE CONCENTRATION DE 4-CHLOROPHÉNOL

MARIE-ÈVE SCHOEB
DÉPARTEMENT DES GÉNIES CIVIL, GÉOLOGIQUE ET DES MINES
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CIVIL)
JUIN 2002

©Marie-Eve Schoeb, 2002

Library and Archives Canada

Published Heritage Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et Archives Canada

Direction du Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

*Your file Votre référence*
*ISBN: 0-612-97983-0*
*Our file Notre référence*
*ISBN: 0-612-97983-0*

NOTICE:
The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

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

AVIS:
L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

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

---

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

# COMPORTEMENT D'UN RBS SOUMIS À DES PICS DE CONCENTRATION DE 4-CHLOROPHÉNOL

présenté par : SCHOEB Marie-Ève
en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. JOLICOEUR Mario, Ph.D., président
M. COMEAU Yves, Ph.D., membre et directeur de recherche
Mme ROY Christiane, M.Sc.A., membre

## REMERCIEMENTS

*Cette recherche a été effectuée dans les laboratoires de la Coordinación de Bioprocesos Ambientales de l'Instituto de Ingeniería de l'Université Nationale Autonome de Mexico (UNAM) sous la direction du Dr. Germán Buitrón.*

Je remercie particulièrement le Dr. Germán Buitrón de m'avoir accueillie et permis de faire mon projet de maîtrise sous sa direction. Je remercie également les gens d'automatisation de l'Instituto de Ingeniería de la UNAM soit le Dr. Jaime Moreno et Manuel Betancur pour leur aide précieuse et leurs conseils judicieux. Je remercie le Conacyt (proyecto 27 498T) pour m'avoir financée. Je remercie grandement mon directeur de recherche Yves Comeau, Micheline Legault et Sylvie Mailhot pour m'avoir toujours épaulée dans cette aventure au Mexique. Je remercie mes parents Denise Vézina et Michel Schoeb pour leur soutien financier, leur compréhension et leur ouverture. Merci à Miguel Vera pour son soutien financier, son aide logistique et pour être toujours présent et à l'écoute. Merci à Luis Hernández et sa famille pour leur accueil, leur patience et leur appui en toutes circonstances ainsi qu'à Loana Zafra pour son encouragement et pour être un exemple incroyable de volonté et de discipline. Je remercie de tout cœur Monica Lentz pour sa patience d'ange, son appui inconditionnel et sa sagesse. Enfin, je tiens à remercier Manon Latour qui, jusqu'au dernier moment, m'a soutenue, aidée et réconfortée. C'est grâce à elle si ce mémoire fut déposé à temps et avec les standards de l'École Polytechnique de Montréal.

# RÉSUMÉ

Le comportement de la biomasse d'un réacteur biologique séquentiel (RBS) est étudié lorsqu'il y a introduction de pics de concentration d'un composé toxique (4-chlorophénol, 4-CP) dans le réacteur. Deux stratégies de contrôle, basées sur la concentration d'oxygène dissous mesurée en continu, sont évaluées.

La première stratégie, appelée sous-optimale, détecte la fin de la période de dégradation microbienne et arrête la réaction. Le système automatisé cherche donc le moment où l'oxygène dissous passe par un minimum, la consommation d'oxygène dissous étant alors à son maximum en conséquence de l'activité métabolique des microorganismes, et tout de suite après par un maximum dû à la saturation de l'eau en oxygène, il arrête alors la réaction. Pour la seconde stratégie de contrôle, appelée optimale, le système automatisé tente de maintenir le taux de croissance spécifique à son maximum. Le taux de croissance spécifique maximum est le taux de croissance critique lorsque le substrat utilisé est toxique. Le taux de croissance critique est évalué par l'équation de Haldane. Un filtre de Kalman étendu est utilisé comme observateur/estimateur et estime les variables d'état suivantes: les concentrations de substrat, de biomasse et d'oxygène dissous. Le signal de l'oxygène dissous mesuré est envoyé à un ordinateur via l'acquisition de données et est utilisé par un algorithme programmé en MATLAB avec l'aide de SIMULINK pour corriger l'estimation en temps réel.

Le système opéré avec la stratégie de contrôle sous-optimale est stable et efficace lorsque les microorganismes sont acclimatés à une concentration initiale de 350 mg 4-CP/l et qu'ils sont exposés à des pics de concentration ponctuels de 700 mg 4-CP/l. Un pic de concentration de 4-CP supérieur ou égal à 1050 mg/l perturbe le système à court et à moyen terme (un mois). Le pic de 1400 mg 4-CP/l résulte en une forte inhibition et réduit l'activité métabolique des microorganismes à zéro provoquant ainsi l'arrêt total du réacteur. Avec la stratégie de contrôle sous-optimale, la biomasse acclimatée supporte partiellement les variations de concentration de composé toxique à

l'affluent jusqu'au moment où la concentration à l'affluent provoque une forte inhibition qui cause l'arrêt du système.

Avec la stratégie optimale et lorsque la biomasse est acclimatée au 4-CP, le système est stable et fonctionne efficacement lorsqu'il y a introduction des pics de concentration ponctuels de 700, 1050 et 1400 mg 4-CP/l. Le système contrôlé par la stratégie optimale traite une concentration de 1400 mg 4-CP/l en moins de huit heures sans affecter l'opération du réacteur. Nous concluons donc que la stratégie optimale est plus efficace que la stratégie sous-optimale pour contrôler un bioréacteur lorsqu'il a des fluctuations de concentration à l'affluent.

La perspective, qu'apporte l'emploi de la stratégie de contrôle optimale, est la possibilité d'utiliser un procédé biologique pour traiter efficacement et rapidement des effluents industriels contenant des concentrations élevées en composé toxique et présentant de grandes fluctuations de concentration.

## ABSTRACT

The biomass behaviour of a sequencing batch bioreactor is evaluated when high concentration peaks of a toxic compound (4-chlorophenol, 4-CP) are introduced into the reactor. Two control strategies using the dissolved oxygen concentration, measured on line, are tested.

The first strategy, called sub-optimal, detects the end of the microbial degradation period to stop the reaction. The automated system searches for the moment when the dissolved oxygen passes by a minimum as a consequence of the metabolic activity of the microorganisms and, right after to a maximum due to the saturation of the water and then, stops the reaction. In the second control strategy, called optimal, the automated system tries to maintain the critical specific growth rate, which is the maximum growth rate when the substrate is toxic. This critical specific growth rate is evaluated using the Haldane equation for substrate inhibition. An extended Kalman filter is used as an observer and estimates the following state variables: substrate, biomass and dissolved oxygen concentrations. The dissolved oxygen signal is sent to a personal computer via data acquisition and control using MATLAB and the SIMULINK package to correct the estimation on real time basis

The system operating under the sub-optimal strategy presented a stable and efficient operation when the acclimated microorganisms to an initial concentration of 350 mg 4-CP/L were exposed to punctual concentration peaks of 700 mg 4-CP/L. A 4-CP concentration peak superior or equal to 1050 mg/L disturbed the system from a short to a medium term (one month). The 1400 mg/L peak caused a strong inhibition and a shut down in the metabolic activity of the microorganisms that leads to the reactor failure. The biomass acclimated with the sub-optimal strategy can partially support the variations of the toxic influent since, at the moment in which the influent becomes inhibitory, there is a failure of the system.

With the optimal strategy and acclimated biomass, the system was stable and worked efficiently when punctual concentration peaks of 700, 1050 and 1400 mg 4-CP/L were

introduced. The system controlled by the optimal strategy treated 1400 mg 4-CP/L in less than 8 hours without affecting the operation of the reactor. We conclude that the optimal strategy is more efficient that the sub-optimal strategy to control a bioreactor when there is variations of concentration in the influent.

The perspective, given by the optimal control strategy, is the possibility to use the biological process to treat efficiently and fast industrial effluents containing high toxic concentrations and having important peaks of toxic compound.

# TABLE DES MATIÈRES

**REMERCIEMENTS** ..... **iv**

**RÉSUMÉ** ..... **v**

**ABSTRACT** ..... **vii**

**TABLE DES MATIÈRES** ..... **ix**

**LISTE DES TABLEAUX** ..... **xii**

**LISTE DES FIGURES** ..... **xiii**

**LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS** ..... **xvi**

**LISTE DES ANNEXES** ..... **xvii**

**INTRODUCTION** ..... **1**

**CHAPITRE 1 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE** ..... **3**

1.1 Indicateurs de contrôle ..... 3

1.2 Techniques d'estimation des variables d'état ..... 5

1.3 Contrôle ..... 7

1.4 Réacteur biologique séquentiel (RBS) ..... 14

1.5 Chloropénols ..... 15

**HYPOTHÈSE DE TRAVAIL** ..... **18**

**OBJECTIFS** ..... **18**

**CHAPITRE 2 MÉTHOLOLOGIE ET CONCEPTION DE L'EXPÉRIMENTATION** ..... **19**

2.1 Montage expérimental ..... 19

2.1.1 Pilote ..... 21

2.2 Conditions de fonctionnement du réacteur ..... 21

2.3 Stratégies de contrôle ..... 25

2.3.1 Stratégie sous-optimale ..... 25
2.3.2 Stratégie optimale ..... 26
2.4 Plan de travail ..... 28
2.5 Stratégie expérimentale ..... 28
2.6 Techniques analytiques ..... 29
2.6.1 Cinétiques de dégradation ..... 29
2.6.2 Technique de détermination de l'activité respirométrique ..... 32
2.7 Variables de procédé calculées ..... 35
2.7.1 Taux spécifique de dégradation ($q_x$) ..... 35
2.7.2 Détermination de l'efficacité d'enlèvement ..... 35
2.7.3 Détermination du temps de rétention cellulaire ($\theta_x$) ..... 36
2.7.4 Détermination des taux de charge volumétrique (TCV) et massique (TCM) ..... 37

**CHAPITRE 3 DÉVELOPPEMENT MATHÉMATIQUE ET AUTOMATISATION DU PROCÉDÉ ..... 39**

3.1 Modèle mathématique ..... 39
3.2 Loi de contrôle ..... 42
3.3 Observateur/estimateur des variables d'état en temps réel ..... 44
3.4 Système automatisé ..... 46
3.5. Détermination des paramètres cinétiques ..... 52
3.5.1 Simulateur BioReV ..... 52
3.5.2 Détermination des paramètres de la loi de Haldane : $\mu^*$, $\mu_{max}$, $K_I$, $K_S$ $S^*$ et $S_m$ ..... 54
3.5.3 Détermination du coefficient de conversion biomasse/substrat : $Y_{x/s}$ ..... 56
3.5.3. Détermination du coefficient de conversion biomasse/oxygène : $Y_{x/o}$ ..... 56
3.5.4 Détermination de $K_L a$ et de b ..... 57
3.5.5 Détermination de $k_d$ ..... 62

**CHAPITRE 4 RÉSULTATS ..... 63**

4.1 Stratégie sous-optimale ..... 63
4.1.1 Comportement général du système ..... 63
4.1.2 Cinétiques des pics de concentration de 4-chlorophénol ..... 65

4.1.3. Analyse des résultats ..... 73
4.1.4 Conclusions partielles de la première phase d'expérimentation ..... 82
4.2 Stratégie optimale ..... 82
4.2.1 Comportement général du système ..... 82
4.2.2 Cinétiques des pics de concentration ..... 83
4.2.3. Analyse des résultats ..... 90
4.2.4 Conclusions partielles de la deuxième phase d'expérimentation ..... 95

**CHAPITRE 5 DISCUSSION ..... 98**

5.1 Comparaison entre les deux stratégies de contrôle ..... 98
5.2 Revue de l'hypothèse et des objectifs de la recherche ..... 102
5.3 Évaluation des pertes, des erreurs ou des manques de contrôle ..... 107
5.4 Implications et applications des résultats ..... 108
5.5 Avenues de recherche ..... 111

**CONCLUSION ..... 112**

**RÉFÉRENCES ..... 115**

**ANNEXES ..... 122**

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Trois techniques d'estimation, leur fondement et exemples d'application.... 6
Tableau 2.1 Automatisation du fonctionnement des équipements en fonction de l'étape. ..... 20
Tableau 2.2 Solutions de nutriments utilisées pour l'alimentation ..... 23
Tableau 2.3 Durée d'un cycle typique sous stratégie sous-optimale ..... 26
Tableau 2.4 Durée d'un cycle typique sous stratégie optimale..... 28
Tableau 4.1 Résumé de l'analyse des résultats de la première phase d'expérimentation..... 81
Tableau 4.2 Résumé de l'analyse des résultats de la deuxième phase d'expérimentation..... 94
Tableau 4.3 Résumé des paramètres de Haldane déterminés et utilisés pour la deuxième phase d'expérimentation..... 96

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Voie métabolique de la biodégradation des chlorophénols (Commandeur et Parsons, 1990) ..... 17
Figure 2.1 Description du système pilote durant la première phase d'expérimentation : 21
Figure 2.2 Stratégie sous-optimale ..... 25
Figure 2.3 Loi de Haldane versus loi de Monod ..... 27
Figure 2.4 Instrumentation pour la détermination de l'activité respirométrique : ..... 34
Figure 3.1 Loi de contrôle ..... 43
Figure 3.2 Observateur/estimateur, filtre de Kalman étendu, en temps réel ..... 46
Figure 3.3 Arrangement des différents programmes et équipements utilisés pour l'automatisation du procédé ..... 46
Figure 3.4 Première fenêtre du panneau de contrôle COCKPIT ..... 50
Figure 3.5 Deuxième fenêtre du panneau de contrôle COCKPIT ..... 50
Figure 3.6 Les différentes périodes de temps utilisées par le système automatisé ..... 51
Figure 3.7 Schématisation de l'algorithme de contrôle ..... 52
Figure 3.8 Fenêtre d'entrée de données du simulateur BioReV ..... 53
Figure 3.9 Schématisation des différents blocs du simulateur BioReV avec SIMULINK ..... 54
Figure 3.10 Ajustement de la courbe de b à 3 litres avec le simulateur ..... 59
Figure 3.11 Ajustement de la courbe de $K_La$ à 3 litres avec le simulateur ..... 60
Figure 4.1 Solides dans le réacteur et à l'effluent et indice de volume de boues ..... 64
Figure 4.2 Taux spécifique de dégradation et efficacité d'enlèvement ..... 64
Figure 4.3 Activité respirométrique avec 4-CP et acétate comme sources de carbone ..... 65
Figure 4.4 Cinétiques de dégradation obtenues avant (A), durant (B) et après (C) le pic de 700 mg 4-CP/l (MES dans le réacteur sont en moyenne de 3370 mg/l). ..... 66
Figure 4.5 Taux spécifique de dégradation ($q_x$) avant, durant et après le pic de 700 mg/l ..... 67
Figure 4.6 Solides avant, durant et après le pic de 700 mg/l de 4-CP ..... 67

Figure 4.7 Activité respirométrique avant, durant et après le pic de 700 mg/l de 4-CP ..... 67
Figure 4.8 Cinétiques de dégradation obtenues avant (A), durant (B) et après (C) le pic de 1050 mg 4-CP/l (MES dans le réacteur sont en moyenne de 3010 mg/l). ..... 69
Figure 4.9 Taux spécifique de dégradation ($q_x$) avant, durant et après le pic de 1050 mg 4-CP/l ..... 70
Figure 4.10 Solides avant, durant et après le pic de 1050 mg 4-CP/l ..... 70
Figure 4.11 Activité respirométrique avant, durant et après le pic de 1050 mg 4-CP/l .. 70
Figure 4.12 Cinétiques de dégradation obtenues avant (A) et durant (B) le pic de 1400 mg/l (MES dans le réacteur sont en moyenne de 2870 mg/l). ..... 71
Figure 4.13 Taux spécifique de dégradation ($q_x$) avant et durant le pic de 1400 mg 4-CP/l ..... 72
Figure 4.14 Solides avant et durant le pic de 1400 mg/l de 4-CP ..... 72
Figure 4.15 Activité respirométrique avant et durant le pic de 1400 mg/l de 4-CP ..... 72
Figure 4.16 Ratio $MES_e$ / $MES_e$ avant pour chacun des pics de 700, 1050 et 1400 mg/l ..... 75
Figure 4.17 Taux de charge avant, durant et après les pics de 700, 1050 et 1400 mg 4-CP/l ..... 76
Figure 4.18 Activité respirométrique relative pour les pics de 700, 1050 et 1400 mg 4-CP/l ..... 78
Figure 4.19 Taux spécifique de dégradation relatif pour les pics de 700, 1050 et 1400 mg 4-CP/l ..... 79
Figure 4.20 Cinétique de dégradation avant les pics de 4-CP ..... 84
Figure 4.21 Cinétique de dégradation durant le pic de 700 mg/l de 4-CP ..... 85
Figure 4.22 Cinétique de dégradation durant le pic de 1050 mg/l de 4-CP ..... 86
Figure 4.23 Cinétique de dégradation durant le pic de 1400 mg/l de 4-CP ..... 87
Figure 4.24 Cinétique de dégradation après les pics de 700, 1050 et 1400 mg/l de 4-CP ..... 88
Figure 4.25 Taux spécifique de dégradation ($q_x$) avant, durant et après les pics de 700, 1050 et 1400 mg/l de 4-CP ..... 89

Figure 4.26 Solides avant, durant et après les pics de 700, 1050 et 1400 mg/l de 4-CP ..... 89
Figure 4.27 Activité respirométrique avant, durant et après les pics de 700, 1050 et 1400 mg/l de 4-CP ..... 90
Figure 4.28 Taux de charge avant, durant et après les pics de 700, 1050 et 1400 mg 4-CP/l ..... 92
Figure 4.29 Courbes de Haldane pour chacune des réactions sous la stratégie optimale ..... 96
Figure 5.1 Matières en suspension à l'effluent - comparaison entre les stratégies sous-optimale et optimale ..... 103
Figure 5.2 Activité respirométrique avec 4-CP - comparaison entre les stratégies sous-optimale et optimale ..... 103
Figure 5.3 Taux de charge volumétrique - comparaison entre les stratégies sous-optimale et optimale ..... 104
Figure 5.4 Taux de charge massique - comparaison entre les stratégies sous-optimale et optimale ..... 104
Figure 5.5 Taux de dégradation avec 4-CP - comparaison entre les stratégies sous-optimale et optimale ..... 105
Figure 5.6 Comparaison entre les différents taux de dégradation obtenus lors d'études récentes sur la dégradation du 4-CP. ..... 107

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

| | |
|---|---|
| CER : | « Carbon dioxide Evolution Rate » (Taux d'évolution du dioxyde de carbone en mg $CO_2$/l/h) |
| COD : | Carbone organique dissous (mg/l) |
| DBO : | Demande biochimique en oxygène (mg/l) |
| DCO : | Demande chimique en oxygène (mg/l) |
| EKF : | « Extended Kalman Filter » (filtre de Kalman étendu) |
| MES : | Matières en suspension (mg/l) |
| MVES : | Matières volatiles en suspension (mg/l) |
| $O_2$ ou O : | Oxygène |
| ORP | Potentiel d'oxydo-réduction |
| PCP | Pentachlorophénol |
| pH : | Potentiel hydrogène |
| $q_x$ : | Taux spécifique de dégradation du substrat (g substrat/h/g MES) |
| RBS : | Réacteur biologique séquentiel |
| $r_{CO2}$ : | Vitesse de production du dioxyde de carbone (mg $CO_2$/l/h) |
| rpm : | Révolutions par minute |
| S : | Concentration de substrat (mg/l) |
| $S_0$ : | Concentration initiale de substrat (mg/l) |
| TCM : | Taux de charge massique (g DCO/l/d) |
| $T_c$ : | temps de cycle (h) |
| $T_{dég}$ : | Temps de dégradation (h) |
| V : | Volume liquide (l) |
| X : | Concentration de biomasse (mg/l) |
| $Y_{x/s}$ | Coefficient de conversion biomasse/substrat (mg MES/mg substrat) |
| $Y_{x/o}$ | Coefficient de conversion biomasse/oxygène (mg MES/mg $O_2$) |
| $\mu$ (ou mu ): | Taux de croissance ($h^{-1}$) |
| $\theta_x$ : | Temps de rétention cellulaire (d) |
| 4-CP : | 4-chlorophénol |
| $X_0$ : | Concentration initiale de biomasse (mg/l) |

## LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A.1 Instructions « CinéticaSustrato » et « EstimarHaldane » en Mathlab .... 123
ANNEXE A.2 Courbes présentant les effets de chacune des paramètres de Haldane. ..... 127
ANNEXE A.3 Schéma du réacteur d'acrylique utilisé pour la seconde phase d'expérimentation ainsi que le schéma de son agitateur. ..... 130
ANNEXE A.4 Graphiques montrant l'évolution de la biomasse pour les phases d'expérimentation avec stratégies sous-optimale et optimale..... 135

# INTRODUCTION

La production mondiale annuelle de chlorophénols est estimée à près de 200 000 tonnes, dont 80% sont utilisés dans l'industrie du bois. Les problèmes environnementaux liés à la production et au rejet de tels composés toxiques sont évidents. Le procédé de traitement le plus utilisé pour traiter les eaux contaminées par ces produits chimiques de synthèse est physico-chimique. Or, lors de ce type de traitement, on ne fait que retirer le ou les contaminants de la phase aqueuse. C'est-à-dire qu'on déplace le problème puisque le ou les toxiques se retrouvent alors dans les boues dont il faudra disposer par la suite.

Les procédés de traitement biologiques, aérobies ou anaérobies pour traiter des effluents toxiques, sont beaucoup moins coûteux et, grâce à l'utilisation de microorganismes qui dégradent et minéralisent (biodégradation) le ou les contaminants, ils éliminent le ou les toxiques de l'environnement. Cependant, l'utilisation de procédés biologiques pour traiter des eaux contaminées par des toxiques est très peu acceptée principalement à cause d'un manque de maîtrise des processus biologiques liés à la biodégradation.

Le rejet d'eaux usées industrielles ou contaminées par des produits chimiques présente généralement de grandes fluctuations de débit et de concentration de produits toxiques qui limitent considérablement les pourcentages d'enlèvement et augmente substantiellement le volume de réacteur utile pour biodégrader efficacement ces eaux. Dans ces conditions, il est particulièrement difficile de contrôler et ainsi maîtriser un procédé de traitement biologique. Il devient alors nécessaire d'automatiser ce type de procédés et d'utiliser des stratégies de contrôle adéquates.

Le réacteur biologique séquentiel (RBS) est considéré comme une bonne option de traitement biologique aérobie car il est possible de biodégrader des concentrations élevées de toxiques (Ketchum, 1997) comme les phénols suite à une acclimatation préliminaire des microorganismes (Buitrón, 1998). Pour automatiser un tel réacteur, on utilise comme indicateur de contrôle la concentration d'oxygène dissous dans le réacteur

tout au long de la réaction. Cette respirométrie en ligne et l'utilisation d'un observateur/estimateur (programme informatique) permet d'estimer les autres variables d'état du procédé soit : les concentrations de substrat et de biomasse. Le substrat utilisé est un chlorophénol, le 4-chlorophénol, qui nous servira de modèle de composé toxique.

Deux stratégies de contrôle ont été développées afin d'automatiser un réacteur de type RBS, avec biomasse en suspension, utilisé pour traiter des eaux usées contenant des concentrations élevées de toxiques : la stratégie sous-optimale (Sheppard et Cooper, 1990 et Buitrón, 1993) et la stratégie optimale (Moreno et Buitrón, 1998, Vargas, 1999a, Vargas et al, 1999b et Soto, 2000). Le but de ce présent travail est de déterminer quelle stratégie (sous-optimale ou optimale) permet de mieux contrôler un réacteur RBS lorsqu'il est soumis à de grandes fluctuations en concentration de composé toxique (pics de concentration) sans qu'il y ait de pertes de performance importantes. On fait l'hypothèse que la stratégie de contrôle optimale est la plus efficace puisque lors de l'application de cette stratégie, on cherche à maintenir le taux de croissance maximum de la biomasse. Avec l'utilisation de cette stratégie optimale, on souhaite traiter des concentrations beaucoup plus élevées en produit toxique qu'avec la stratégie sous-optimale et on cherche à maintenir les taux spécifiques de dégradation des microorganismes ainsi que la qualité de l'effluent.

Ce travail est divisé en cinq sections. Dans la première section, on présente la synthèse bibliographique du sujet. La seconde section est consacrée à la description de la méthodologie employée et à la conception de l'expérimentation. Dans la troisième section, on présente le développement mathématique ainsi que les outils utilisés pour automatiser le fonctionnement du réacteur. La présentation des résultats ainsi que leur analyse sont exposées dans la quatrième section. Enfin, dans la cinquième section, les résultats des deux stratégies de contrôle seront comparés et discutés afin de confirmer ou infirmer l'hypothèse de travail et de valider ou non les objectifs du projet de recherche.

# CHAPITRE 1
# SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Le design d'un procédé de traitement biologique est généralement basé sur le débit d'eaux usées à traiter et sur la concentration en matières organiques et/ou en contaminants dans ces eaux usées. Lors du design, il est fréquent de fixer le débit et la concentration en matières organiques et/ou en contaminants à une ou des valeurs constantes dans le temps. Or, il arrive que ceux-ci varient considérablement et ce, plus particulièrement pour les effluents industriels. Ces variations amènent des problèmes importants au niveau de l'opération du procédé de traitement biologique. Le contrôle des fluctuations de débit et de concentration est alors nécessaire et il devient crucial de développer des modèles et des stratégies de contrôle pour stabiliser le processus de biodégradation.

## 1.1 Indicateurs de contrôle

Le développement de techniques de contrôle pour les bioprocédés se fait en grande partie à partir des années 1980 (Olsson et al., 1998). L'utilisation d'indicateurs de contrôle, comme la respirométrie ou la mesure du taux de consommation de l'oxygène dissous en continu, la vitesse de production du dioxyde de carbone ($r_{CO2}$), le potentiel d'oxydo-réduction (ORP), le pH, etc., devient alors important afin de suivre le procédé. Dans un procédé biologique, un bon indicateur de contrôle se mesure facilement en continu et est représentatif de l'activité microbienne. Ainsi, lorsque les microorganismes ont des problèmes, l'indicateur le montre. De plus, les probabilités que le contrôle effectué, en utilisant un bon indicateur, fonctionne bien sont beaucoup plus élevées. Selon Grady et al. (1989), si on maîtrise l'inoculum (les microorganismes) on maîtrise le processus biologique de la dégradation.

Plusieurs auteurs utilisent un indicateur de contrôle afin de connaître le comportement de leur bioprocédé et d'être en mesure de le contrôler. Moreno et Buitrón (1998) utilisent la respirométrie pour contrôler la biodégradation d'eaux usées industrielles. Buitrón et al. (1992 et 1993), Buitrón (1993) et Buitrón et Capderville (1993) contrôlent la dégradation

du phénol et d'autres composés xénobiotiques avec l'aide de la vitesse de production (ou taux d'évolution) du $CO_2$. Charpentier J. et al. (1987) se servent du potentiel d'oxydo-réduction pour optimiser un procédé de boues activées. Lee et al. (1998) utilisent l'oxygène dissous et le pH pour contrôler un procédé de boues activées traitant l'effluent de coke. Enfin, Müller et al. (1997) utilise la concentration d'hydrogène ainsi que le taux de production de biogaz pour contrôler un procédé anaérobie qui traite un effluent d'une usine de fermentation.

*La respirométrie*

Dans les procédés aérobies, on retrouve généralement trois réactions primordiales :

1. l'oxydation de la matière organique ou substrat par les microorganismes. Cette oxydation amène la production d'énergie et la formation de produits finaux, comme le $CO_2$ par exemple;
2. la synthèse où les microorganismes utilisent la matière organique ou substrat ainsi que de l'énergie pour se reproduire;
3. la respiration endogène car en absence de matière organique ou de substrat, les microorganismes utilisent leurs propres tissus et produisent du $CO_2$, de l'eau et l'énergie nécessaire pour se maintenir.

Les microorganismes aérobies ont besoin de l'oxygène pour réaliser chacune de ces réactions plus particulièrement lors de la dégradation de la matière organique ou substrat. Ainsi, le taux de consommation d'oxygène nous donne une bonne indication des conditions du procédé de dégradation de la matière organique ou substrat par les microorganismes.

La respirométrie (taux de consommation d'oxygène dissous) est donc particulièrement utilisée comme indicateur de contrôle pour le contrôle des procédés aérobies avec boues activées. Spanjers et al. (1996) soulignent d'ailleurs la diversité des systèmes de contrôle basés sur le taux de consommation d'oxygène. Gaudy et al. (1988), Grady et al. (1989) et Spanjers et al. (1996) font ressortir la relation étroite entre le taux de consommation d'oxygène dissous et l'activité microbienne lors de la dégradation aérobie

du ou des substrats. De plus, selon Spanjers et al. (1996), le taux de consommation d'oxygène dissous est directement lié à deux procédés biochimiques importants qui doivent être contrôlés dans une usine de traitement : la croissance de la biomasse et la consommation du ou des substrats.

## 1.2 Techniques d'estimation des variables d'état

Les variables d'état d'un procédé sont les variables qui spécifient l'état du procédé à chaque instant. Par exemple, les concentrations de substrat, de biomasse et d'oxygène dissous sont les variables d'état pour un procédé de dégradation aérobie. Ainsi, pour contrôler efficacement un procédé aérobie, il est nécessaire d'avoir des renseignements, en tout temps, concernant ces variables. Cependant, en pratique, les mesures en continu de chacune des variables d'état d'un procédé sont rarement possibles et/ou disponibles. Farza et al. (1998) soulignent que le manque de détecteurs est particulièrement notable pour détecter et mesurer les concentrations de substrat ainsi que les concentrations des précurseurs, des produits intermédiaires et finaux d'une réaction. Toutefois, il est possible d'obtenir de l'information sur les variables d'état de façon continue en utilisant les techniques d'estimation appropriées.

Les techniques d'estimation sont basées sur un modèle mathématique représentatif du bioprocédé et qui permet d'obtenir de l'information en tout temps sur les variables d'état (Soroush, 1998). Il est à noter qu'on peut aussi utiliser des techniques pour estimer les paramètres cinétiques mais on parle alors de techniques d'identification (Farza et al., 1998).

L'observabilité est une notion importante dans le design d'un estimateur puisqu'elle permet de savoir théoriquement si certaines variables d'état du système peuvent être estimées avec la ou les variables mesurées (Soroush, 1998). À noter cependant que lorsqu'on parle d'un observateur, on se réfère généralement à une technique d'estimation ou encore à l'estimateur comme tel d'où la terminologie : « observateur/estimateur ».

L'estimation des variables d'état peut se faire à l'aide de techniques linéaires comme le filtre de Kalman ou l'observateur de Luenberger ou avec des techniques non-linéaires comme le filtre de Kalman étendu. Le tableau 1.1 donne quelques exemples de techniques d'estimation et un exemple d'application possible pour chacune des techniques citées.

Tableau 1.1 Trois techniques d'estimation, leur fondement et exemples d'application.

| Technique d'estimation | Fondements | Données importantes | Exemple d'application | Référence |
|---|---|---|---|---|
| **Filtre de Kalman** (linéaire) ou **Filtre de Kalman étendu** (non-linéaire) | Équations différentielles qui permettent à l'estimateur de faire une prédiction avec l'observation dans le temps et de la corriger lorsqu'il y a une nouvelle observation. | Paramètres cinétiques du système. | Procédé biologique comme les procédé de décontamination des sols. | Soroush (1998) |
| **Observateur asymptotique** | Observateur utilisé pour construire un modèle en modélisant les réseaux des relations entre les différentes variables indépendamment des paramètres cinétiques. | Matrices des coefficients de conversion, débits d'alimentation et de production de gaz. | Procédé biologique de traitement des eaux usées comme les boues activées. | Dochain et al. (1997) |
| **Réseau de neurones** | Intelligence artificielle : les détecteurs ou neurones artificiels déduisent et apprennent le fonctionnement du système et ensuite, prédisent les valeurs en ligne. Aucun paramètre nécessaire. | Au départ : Données d'entrée et données de sortie | Procédé biologique de traitement des eaux usées comme un système de fermentation. | Choi et Park (2001) |

## 1.3 Contrôle

Lorsqu'on utilise un observateur/estimateur, le contrôle se définit comme l'utilisation de la ou des variables d'état estimées (données de sortie de l'estimation) afin de manipuler la ou les variables de contrôle (donnée d'entrée pour le contrôle) selon une loi de contrôle préalablement établie. On définit cette loi à partir des objectifs de contrôle suivants :

1. le maintien des données de sorties aux valeurs constantes désirées (normes ou autres) supprimant ainsi les influences des fluctuations externes et/ou forçant les données à suivre un profil désiré;
2. la stabilisation d'un procédé instable ou potentiellement instable;
3. l'optimisation des performances définies par l'utilisateur comme, par exemple, les coefficients de conversion, la productivité ou les économies de coûts.

Le développement d'un système de contrôle passe généralement par les étapes qui suivent :

1. la synthèse du contrôle à appliquer, considérant que toutes les variables d'état requises sont mesurables et fiables;
2. le design d'un observateur/estimateur qui est en mesure d'estimer les valeurs des variables d'état non disponibles (non mesurables) en tout temps.

Il y a plusieurs types de contrôleurs possibles, tout comme les techniques d'estimation. Pour ce qui est de leur classification, plusieurs auteurs ont des approches différentes. On citera ici la classification donnée par Rehm et Reed (1991). Le contrôle de bas niveau regroupe tous les types d'actions directes liés à l'opération du procédé tandis que le contrôle de haut niveau travaille plutôt à planifier certaines actions à long terme. Sous le contrôle de bas niveau, on retrouve généralement la majorité des contrôleurs usuels. Le contrôle de haut niveau regroupe des systèmes plus complexes. Les grandes catégories du contrôle bas niveau et leurs sous-catégories selon Rehm et Reed (1991) sont :

a) contrôle simple par ordinateur :
    a) contrôle digital direct (DDC);
    b) contrôle par point fixe (« Set-point »);
    c) superviseur;
b) contrôle « Proportional Integral Derivative » (PID) et ces variantes P, PD ou PI (80% des applications de contrôle selon Rehm et Reed, 1991) ;
c) contrôle séquentiel;
d) contrôle par boucle simple (« simple loop ») (pour le contrôle de débit, de pression, de température et/ou d'oxygène dissous);
e) Contrôle avancé :
    a) contrôle « feedforward »;
    b) contrôle adaptable;
    c) contrôle dispersé (« fuzzy »);
    d) contrôle multi-boucles (« multi-loop ») :
        i) cascade;
        ii) ratio.

Le type de contrôleur utilisé dans cette étude est proportionnel intégral (PI). Pour ce qui est des exemples d'application de contrôle, on se limitera à présenter trois exemples :

Müller et al. (1997) proposent de contrôler le traitement d'un effluent industriel provenant d'une usine de fermentation et qui contient une concentration de carbone organique dissous (COD) très élevée (30 g/l) et de l'ammoniaque ainsi qu'une concentration de sulfate qui peut aller jusqu'à 4,3 g/l. Une telle concentration est équivalente à une concentration de 0,3 g/l Tensid anionique ou sodium-dodecylbenzene-sulfonate (une concentration de plus de 0,2 g/l de Tensid anionique est toxique pour les bactéries anaérobies). Un procédé de traitement anaérobie-aérobie est utilisé pour traiter cet effluent réel et est équipé d'un pré-testeur (petit réacteur) anaérobie afin de détecter les fluctuations de concentration de sulfate (Tensid), ainsi que d'un réservoir tampon pour emmagasiner les fluctuations de concentration de sulfate. La toxicité de l'effluent est évaluée à l'aide des indicateurs suivants : taux de production de biogaz et la concentration en hydrogène ($H_2$). Un contrôleur dispersé (« fuzzy control ») est intégré

afin d'éviter les effets néfastes dus à la toxicité d'un tel effluent. Les actions de contrôle sont les suivantes : contournement de l'étape anaérobie, emmagasinage dans le réservoir tampon et dilution partielle avec l'effluent traité. Sans le contrôle dispersé, les pics de concentration de sulfate, soit une concentration de Tensid anionique de 0,3 g/l, causent des dommages irréversibles au procédé anaérobie. L'enlèvement du COD diminue de 55% à 24% et le taux d'enlèvement de 55% ne sera pas récupéré par la suite. Avec le contrôle dispersé, la concentration de Tensid est toujours basse. La concentration maximale enregistrée est de 0,16 g/l soit 47% inférieure au pic de concentration sans le contrôle. De plus, cette concentration de 0,16 g/l est inférieure au seuil de toxicité pour les bactéries anaérobies et n'affecte donc pas le taux d'enlèvement du COD.

Lee et al. (1998) utilisent un contrôleur proportionnel-intégral (PI) afin d'améliorer les performances d'un traitement aérobie combiné à un traitement chimique pour un effluent de coke (sous-produit de l'industrie pétrolière) qui contient des composés toxiques et des dérivés du charbon (phénols, ammoniaque, HAP, thiocyanates, cyanides et naphthalène). Quatre détecteurs : ORP, MES (Matières en suspension), oxygène dissous et pH sont placés dans chacun des bassins d'aération. Un contrôle de l'aération est effectué de façon à maintenir la concentration d'oxygène dissous dans les bassins à une valeur prédéterminée en contrôlant la vitesse des aérateurs de surface. On contrôle également le pH, qui a tendance à être acide, en ajustant le débit d'entrée d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à l'aide d'une pompe doseuse à vitesse variable. Grâce au contrôle de l'oxygène dissous, la consommation d'énergie électrique a été réduite de 42% lorsqu'on considère l'énergie utilisée par les aérateurs et de 23% en ce qui concerne l'énergie totale de l'usine de traitement. Quant au contrôle du pH, le pH a été maintenu entre 6,5 et 7,5 dans les bassins d'aération et ce, même lorsqu'il a diminué à près de 5 à l'affluent. Ainsi, le contrôle de l'oxygène dissous et du pH a réduit les fluctuations quant à la qualité de l'effluent traité et a augmenté la qualité de l'effluent traité.

Yu et al. (1998) cherchent à contrôler les étapes du traitement d'un effluent domestique contenant des matières organiques, d'ammoniaque et du phosphore. Le traitement

employé est un réacteur séquentiel mais avec alimentation en continu où la durée de chacune des phases (anaérobie, aérobie et anoxique) est fixée. Un système de contrôle en temps réel, combinant des mesures en continu de l'ORP et du pH ainsi qu'un réseau de neurones artificiels, est testé et utilisé. On mesure également en continu les MES et la concentration d'oxygène dissous. Grâce aux profils de l'ORP et du pH (Yu et al, 1997) et des prédictions du réseau de neurones, il est possible de détecter les moments où les microorganismes terminent les phases aérobie et anoxique et ainsi réduire la durée de chacune de ces phases. La phase aérobie à été réduite à 55% du temps initial et la phase anoxique à 84,5%. Ce qui signifie également une économie d'énergie de 45% lors de l'aération et une récupération de 23,75% du temps total de rétention.

La majorité des références, qui mentionnent l'utilisation d'un système de contrôle, établissent une stratégie de contrôle afin d'améliorer les performances de leur procédé. Il est évident que ces stratégies de contrôle tendent vers un ou plusieurs des objectifs de contrôle présentés précédemment. De plus, ces références concluent généralement que les performances augmentent (le taux d'élimination du substrat augmente, les temps de réaction et/ou les coûts d'opération diminuent, etc.). La stratégie de contrôle qu'emploient Müller et al. (1997) possède deux étapes : la détection des pics de concentration de toxique (sulfate) et la réduction de la concentration du pic lorsqu'il est détecté par des actions de contrôle ciblées. La stratégie de contrôle de Lee et al. (1998) est la stabilisation du procédé biologique quant au pH requis dans les bassins d'aération et l'économie d'énergie par le contrôle de la concentration d'oxygène dissous. Enfin, Yu et al (1998) utilisent la stratégie de la réduction du temps de rétention hydraulique en déterminant, avec les profils en continu de l'ORP et du pH, le temps réel nécessaire aux microorganismes pour faire leur travail de biodégradation.

*Stratégies de contrôle*

Une stratégie de contrôle est la méthodologie qui permet de rencontrer un ou des objectifs de contrôle. En général, les objectifs de contrôle tendent vers l'optimisation des systèmes (Walters et Robinson, 1997). Les deux stratégies de contrôle, qui font l'objet de ce présent travail, ont été énoncées et parfois testées mais dans des conditions

différentes. Dans cette partie, on présentera donc une revue des différents auteurs qui ont travaillé sur ces deux types de stratégies de contrôle.

Stratégies de contrôle basées sur la détermination du **temps de réaction**

Sheppard et Cooper (1990) et Brown (1991) proposent une stratégie où le temps de réaction, dans un procédé de fermentation utilisant de l'oxygène, est contrôlé par l'activité microbiologique. Sheppard et Cooper montrent qu'il y a une forte corrélation entre la concentration d'oxygène dissous, mesurée en continu, et la quantité de substrat disponible aux microorganismes. Lorsqu'il n'y a plus de substrat, la concentration d'oxygène dissous remonte à son maximum (concentration d'oxygène à saturation dans l'eau). Il est alors facile pour un système automatisé de détecter la fin de la réaction et d'alimenter de nouveau en substrat évitant ainsi les périodes de jeûne. Cette stratégie de contrôle est appelée SCF (Self Cycling Fermentation).

Milet et Duff (1998) utilisent la stratégie de contrôle SCF pour traiter l'effluent d'une brasserie avec un réacteur aérobie de type RBS avec biomasse fixée. Ils obtiennent un meilleur taux d'enlèvement de la demande biochimique en oxygène (DBO) totale (83 à 92%) et une réduction du temps de rétention hydraulique. Brown (1998) utilise la stratégie de contrôle SCF dans des procédés qui permettent d'éliminer l'azote ainsi que le toluène avec l'ORP. L'efficacité d'enlèvement pour ces deux procédés est de plus de 95% par cycle. La stratégie de contrôle SCF est également mise à l'essai pour traiter le condensé de l'accumulateur et de l'évaporateur d'une usine de pâtes et papiers (Nguyen et al, 2000). Un RBS est utilisé et l'application de la stratégie SCF permet de dégrader 100% du méthanol et 88% du COD.

Buitrón et al. (1992, 1993 et 1994) et Buitrón (1993) présentent une stratégie de contrôle basée sur le taux de production du $CO_2$ ou taux d'évolution du $CO_2$ (Carbone dioxide Evolution Rate : CER). En effet, le CER est également représentatif du métabolisme de biodégradation puisqu'il indique le taux de minéralisation du substrat. Ainsi, lorsque le CER passe par un maximum, la concentration de substrat est alors à son minimum et donc, la réaction de biodégradation est terminée et arrêtée. Cette stratégie de contrôle

est ensuite appliquée (Buitrón, 1993) pour le traitement aérobie de solutions synthétiques avec un substrat simple (le phénol puis le 4-chlorophénol) et avec un substrat complexe (200 mg/l de phénol, 100 mg/l de 4-chlorophénol et 100 mg/l de 2-4-dichlorophénol) dans un RBS pilote. Avec une concentration initiale de 4-chlorophénol (4-CP) de 100 mg/l dans le réacteur, l'auteur obtient un taux spécifique de dégradation de 115 mg 4-CP/g MES/h (dégradation de 100 mg 4-CP/l en 0,7 heure) et réussit à dégrader une concentration de 4-CP de 325 mg/l. Lors de la dégradation du substrat complexe, la concentration résiduelle après 2,75 heures de réaction est inférieure à 0,1 mg/l.

Yoong et al (2000) utilisent une stratégie similaire à la stratégie SCF en suivant le taux d'utilisation de l'oxygène pour traiter une eau synthétique contenant jusqu'à 1300 mg/l de phénol dans un RBS pilote. Le substrat est minéralisé à plus de 97%. Cependant, on observe une mauvaise décantabilité des solides à des concentrations de phénol élevées. Enfin Yang et Maa (1998) utilisent l'oxygène dissous comme indicateur pour déterminer les périodes d'alimentation en substrat d'un fermenteur pilote. Le taux d'enlèvement du substrat (sucre) est de 99,9%.

Stratégies de contrôle basées sur le **taux spécifique de croissance**

Agrawal et al. (1989) proposent un algorithme basé sur la recherche du taux de croissance optimal ($\mu_{opt}$) des bactéries lors d'un processus de fermentation. Ce taux est fondé sur un modèle sélectionné en fonction du type de substrats utilisés. Il y a 4 modèles de croissance possibles. L'algorithme possède un estimateur et diverses stratégie de remplissage du réacteur dépendamment de l'incertitude de certains paramètres et du modèle de croissance choisi. Les simulations faites avec cet algorithme sont concluantes cependant, aucun essai n'a été réalisé en laboratoire avec un bioréacteur pilote.

Rutgers et al. (1993) présentent un mécanisme ou une stratégie pour le développement d'une culture de microorganismes capables de dégrader le pentachlorophénol (PCP) à l'aide un système pilote appelé Nutristat. Le Nutristat possède un réacteur qui fonctionne

en continu et où la concentration de substrat est maintenue dans une plage déterminée. Les concentrations de substrat possibles peuvent augmenter avec le degré d'acclimatation des bactéries au substrat toxique. Il est à noter que la concentration de substrat est mesurée en ligne à l'aide d'un filtre tangentiel et d'un spectrophotomètre. Les auteurs ne cherchent pas nécessairement à optimiser le taux de croissance des microorganismes mais, selon eux, le Nutristat tend vers ce taux maximal. En fait, Rutgers et al. (1996) obtiennent un taux de croissance d'environ 0,142 $h^{-1}$ pour une plage de concentration de 37 à 168 μM mais lorsqu'ils augmentent la concentration au-delà de 168 μM, le taux spécifique de croissance diminue indiquant un effet d'inhibition. Ils concluent donc qu'ils ont atteint le taux de croissance maximal.

Prising et al. (1996) appliquent une stratégie basée sur le maintien du taux de croissance maximal des bactéries nitrifiantes afin de traiter des effluents qui présentent de fortes variations de concentration en ammoniaque. On détermine donc, à l'aide d'un identificateur, les paramètres de l'équation de Haldane (lorsque le substrat inhibe la biodégradation) et on tente ensuite de maintenir la concentration optimale de substrat afin d'obtenir un taux spécifique de croissance près du maximum. Plusieurs variables d'état sont mesurées en ligne (CER, débit de base, débit d'entrée, pH et le taux d'utilisation de l'oxygène dissous) afin de déterminer les concentrations d'ammoniaque et de nitrite. Ces concentrations permettent d'estimer les paramètres cinétiques de Haldane pour ensuite effectuer les actions de contrôle sur le pH et le débit d'entrée (variables de contrôle). Cependant, lors de l'essai du système pilote, certaines erreurs au niveau de l'estimation des paramètres et des mesures effectuées empêchent le système de bien fonctionner lors des pics de concentration élevés.

Moreno et Buitrón (1998) développent également une stratégie de contrôle basée sur le maintien du taux spécifique de croissance des microorganismes près du maximum fixé par la loi de Haldane. Cette stratégie de contrôle, appelée optimale, est utilisée principalement pour éviter que les fluctuations de concentration de composé toxique affectent le fonctionnement des microorganismes lors de la biodégradation. Ils construisent un observateur/estimateur (filtre de Kalman étendu) des variables d'état (concentrations de substrat, biomasse et oxygène) pour un procédé RBS. Cet

observateur/estimateur corrige son estimation en temps réel à l'aide de la mesure en continu de l'oxygène dissous. Vargas et al (1999) et Soto (2000) simulent la stratégie de contrôle optimale puis le fonctionnement de cette stratégie est mis à l'épreuve avec un pilote et une concentration de substrat dans l'alimentation de 762 mg 4-CP/l. La stratégie optimale fonctionne bien et le meilleur taux spécifique de dégradation est de 20 mg 4-CP/g MES/h.

### 1.4 Réacteur biologique séquentiel (RBS)

Le réacteur biologique séquentiel (RBS) est un procédé qui utilise une culture mixte de microorganismes (biomasse) en suspension comme le procédé de boues activées. Cependant, le RBS est un système orienté par rapport au temps où le débit d'alimentation, le volume dans le réservoir ainsi que l'énergie utilisée varient avec la stratégie d'opération préalablement déterminée.

En général, le procédé RBS se distingue par trois caractéristiques importantes :

1. la répétition d'une séquence de 4 ou 5 phases bien définies : remplissage, réaction, décantation, vidange, temps mort ou temps de préaération si nécessaire. Cette séquence est appelée un cycle d'opération;
2. la durée de chaque phase qui est déterminée en fonction des résultats recherchés;
3. le déroulement de la réaction qui se fait en fonction du temps au lieu de l'espace.

Deux des avantages d'un tel procédé sont qu'on peut atteindre un degré de contrôle important sur la sélection des miroorganismes et que ce système offre beaucoup de flexibilité pour l'implantation de stratégies de contrôle (Irvine et Ketchum, 1989). Ainsi, le système RBS peut être opéré comme un système à forte charge ou à faible charge dans pratiquement la même installation physique. Il est à souligner que le système RBS fait partie de la catégorie des procédés avec boues activées et régime transitoire. De tels systèmes amènent des variations au niveau du taux de croissance des microorganismes ainsi qu'au niveau de la concentration en oxygène dans le milieu (peut alterner entre des périodes aérobies, anoxiques et anaérobies). Ces variations peuvent être utilisées pour contrôler les dynamiques des différentes populations de microorganismes dans le

réacteur ainsi que leur état physiologique. Buitrón et al. (1992, 1993 et 1994), l'ont montré dans un procédé RBS utilisé pour l'élimination d'effluents industriels.

## 1.5 Chloropénols

Les chlorophénols constituent une classe importante de contaminants principalement à cause de leur usage étendu dans l'industrie, entre autres, dans l'industrie du bois et des pâtes et papiers mais également dans l'industrie chimique et pétrochimique, et pour leur persistance dans l'environnement (Häggblom, 1990). Les chlorophénols migrent facilement dans des environnements aqueux et peuvent donc contaminer les eaux de surface ainsi que les eaux souterraines (Smith et Novak, 1987).

Le 4-chlorophénol est considéré toxique principalement à cause de sa constante de perméabilité qui est élevée (log P = 2,4) (Beltrame et al., 1987). Ainsi, le 4-chlorophénol peut se diffuser rapidement à travers les membranes comme celles de l'estomac ou de l'intestin puisqu'il est un composé fortement lipophilique. La toxicité générale des chlorophénols est montée par Deichmann et al (1963) : « l'administration orale, cutanée et péritonéale d'une dose létale de chlorophénol provoque des symptômes similaires à un empoisonnement ». Cependant, la dose létale par voie orale est la plus faible et les symptômes apparaissent plus rapidement que par la voie cutanée. Les réponses physiologiques sur les rats lors d'un empoisonnement aux monochlorophénols sont l'augmentation du taux respiratoire et la diminution du rythme cardiaque après quelques minutes, les tremblements, les convulsions et le coma. Des symptômes semblables se produisent lors de l'ingestion du 4-chlorophénol par les rats mais les convulsions sont plus sévères. La dose létale du 4-chlorophénol par voie orale pour les rats est de 0,67 g/kg. Une dose non létale de monochlorophénol provoque des dommages importants aux reins, au foie et des hémorragies aux intestins.

Il existe une grande variété de procédés de traitement des eaux contaminées aux chlorophénols. Il existe également des procédés biologiques de traitement de ces eaux comme les lits fluidisés, les disques biologiques, les procédés avec biofilm fixé ou avec boues activées, etc. (Young et Cerniglia, 1995). Cependant, la distinction entre

enlèvement et adsorption du contaminant n'est parfois pas observée. Un taux de charge en chlorophénols de 78 à 445 g/l/d a été traité par un réacteur à lit fluidisé avec une efficacité d'enlèvement de 99% (Young et Cerniglia 1995). Les concentrations en chlorophénols traitées et citées par Young et Cerniglia (1995) sont de l'ordre de 25 à 55 mg/l et les concentrations résiduelles peuvent être aussi faibles que 0,002 à 0,075 mg/l. On peut donc affirmer qu'il est possible de biodégrader les chlorophénols jusqu'à leur complète minéralisation en dioxyde de carbone, eau et autres produits finaux.

La figure 1.1 présente une voie métabolique identifiée pendant la biodégradation du 4-chlorophénol lors de notre expérimentation. En effet, durant la dégradation du 4-chlorophénol, il y a parfois formation d'un produit intermédiaire de coloration jaune et dont le maximum d'absorption se situe à 380 nm. Westmeier et Rehm (1987) ont observé l'accumulation d'une substance jaunâtre avec des caractéristiques de l'absorption dans l'ultraviolet correspondant à celles de l'acide semi-aldéhyde 5-chloro-2-hydroxymuconique dont le maximum d'absorption est à 380 nm. Ce métabolite est considéré comme un intermédiaire toxique pour les microorganismes (Westmeier et Rehm, 1987) et peut apparaître brusquement au moment où le 4-chlorophénol est dégradé avec une vitesse maximale (Buitrón, 1993). Généralement, le métabolite ne s'accumule pas et est dégradé presque instantanément. Cependant, lorsqu'il y a accumulation du métabolite (c'est-à-dire que le métabolite n'est pas dégradé avant la fin de la réaction) cela indique que les microorganismes sont en difficulté. D'où l'intérêt de mesurer l'absorbance à 380 nm.

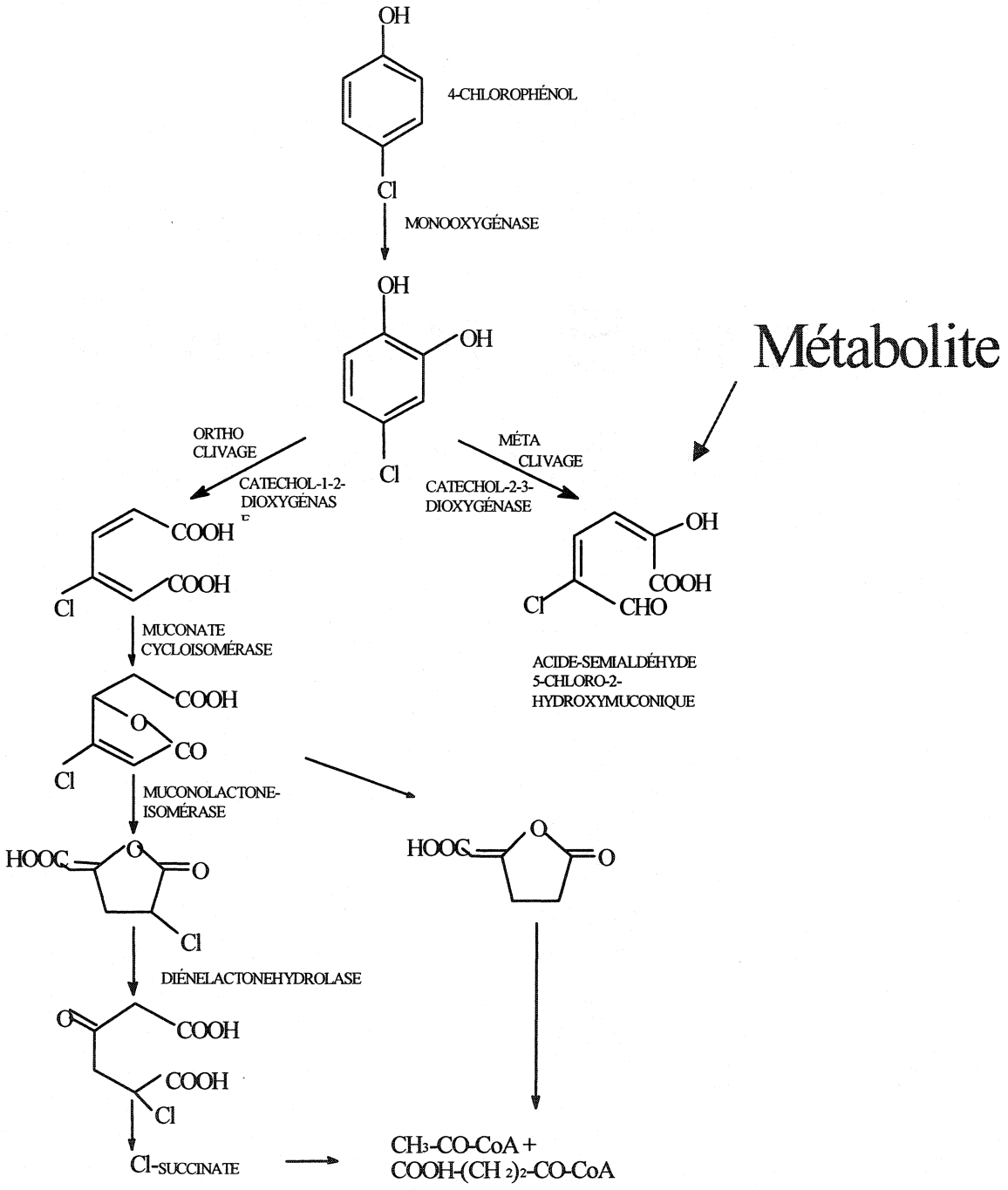



*Figure 1.1 Voie métabolique de la biodégradation des chlorophénols (Commandeur et Parsons, 1990)*

## HYPOTHÈSE DE TRAVAIL

Deux stratégies, utilisant la mesure de l'oxygène dissous comme indicateur, sont testées et ce, afin de contrôler un procédé de traitement biologique. Ce procédé, de type RBS, est employé pour traiter un effluent contenant des fluctuations élevées de concentration de 4-chlorophénol (concentrations de 2 à 4 fois plus élevées que la concentration à laquelle les microorganismes sont acclimatés).

L'hypothèse qui est posée dans ce travail est la suivante : la stratégie optimale, qui basée sur le maintien du taux spécifique de croissance près de son maximum, est plus efficace qu'une stratégie basée sur la détermination du temps de réaction pour contrôler un RBS soumis à des fluctuations de concentration de composé toxique. L'efficacité d'enlèvement du 4-chlorophénol ainsi que le taux spécifique de dégradation seront parmi les variables de procédé utilisées pour déterminer la stabilité et l'efficacité de chacune des stratégies de contrôle testées.

Ce travail est original parce qu'on applique une stratégie de contrôle basée sur le taux spécifique de croissance à un bioréacteur pilote réel qui traite une concentration élevée de 4-chlorophénol (350 mg 4-CP/l et plus). L'originalité de ce travail vient aussi de l'emploi de fluctuations ou pics de concentration d'un composé toxique pour tester les deux stratégies de contrôle. Les concentrations de 4-chlorophénol employées lors des pics sont parmi les plus élevées rapportées dans la littérature jusqu'à maintenant. Quant au contrôle, l'estimation de la concentration de substrat en temps réel, à l'aide de la mesure d'oxygène dissous seulement, est aussi original, plus particulièrement pour un procédé de traitement concret.

## OBJECTIFS

1. Déterminer quelle stratégie de contrôle permet de traiter efficacement un effluent ayant de grandes fluctuations de concentration de composé toxique;

2. Déterminer les limites de chacune des stratégies de contrôle testées.

# CHAPITRE 2
# MÉTHOLOLOGIE ET CONCEPTION DE L'EXPÉRIMENTATION

## 2.1 Montage expérimental

Le montage expérimental est schématisé à la figure 2.1. Il est formé d'un réacteur colonne en acrylique de 8,5 litres dont 7 litres sont utilisés. Dans la seconde phase d'expérimentation, on utilisera plutôt un réacteur dont la base est de forme conique tronquée. Ce deuxième réacteur peut contenir jusqu'à 12,85 litres bien qu'on utilise seulement 7 litres de volume utile. La température de l'eau à l'intérieur du réacteur est généralement constante à 20 ± 2 °C puisqu'il y a une circulation d'eau préalablement chauffée à l'intérieur de la double paroi du réacteur. Quant à l'alimentation du réacteur, la solution synthétique de 4-chlorophénol et nutriments est préparée et introduite dans le baril d'alimentation.

Un agitateur est employé dans le réacteur et tourne à raison de 60 à 120 rpm. Deux pompes péristaltiques (Masterflex - modèle 7523-20) sont utilisées pour remplir et vider le réacteur. Pour contrôler le débit d'air lors de la première phase d'expérimentation, on utilise une valve régulatrice de pression (SMC – modèle AR4000) suivie d'un rotomètre et d'une valve solénoïde (SMC – modèle VXD2124). Dans la seconde phase, le débit d'aération est assuré par un débitmètre massique (AALBORG – modèle GFC17). Le réacteur est également équipé d'une sonde à oxygène (YSI – modèle 5740 pour la première phase d'expérimentation et Endress + Hauser – modèle COS4 pour la seconde phase) et d'un oxymètre (YSI – modèle 58 pour la première phase d'expérimentation et Endress + Hauser – modèle COM223 pour la seconde phase) afin de mesurer la concentration d'oxygène dissous durant la réaction. Toutes ces composantes sont reliées à une carte d'acquisition de données qui transfert toute l'information au système d'automatisation qui est situé dans l'ordinateur.

Le système d'automatisation est un programme graphique, conçu avec MATLAB et SIMULINK. Le cycle automatisé du réacteur est de type RBS et comprend cinq étapes : le remplissage, la réaction, la décantation (30 minutes), la vidange ou purge du

surnageant et la préaération (10 minutes à 2 heures). On a également automatisé le fonctionnement des différents équipements selon l'étape en cours (voir le tableau 2.1)

Tableau 2.1 Automatisation du fonctionnement des équipements en fonction de l'étape.

| ÉTAPE | POMPE DE REMPLISSAGE | POMPE DE VIDANGE | AGITATEUR | VALVE SOLÉNOÏDE (AIR) |
|---|---|---|---|---|
| **Remplissage** | X | | X | X |
| **Réaction** | X | | X | X |
| **Décantation** | | | | |
| **Vidange** | | X | | |
| **Préaération** | | | X | X |

***Note : X** = en fonctionnement*

Deux programmes de visualisation et de capture de données, COCKPIT et TRACE, permettent à l'usager d'être en mesure de suivre l'évolution du système, de changer d'étape, d'arrêter le fonctionnement d'un équipement, etc.

2.1.1 Pilote

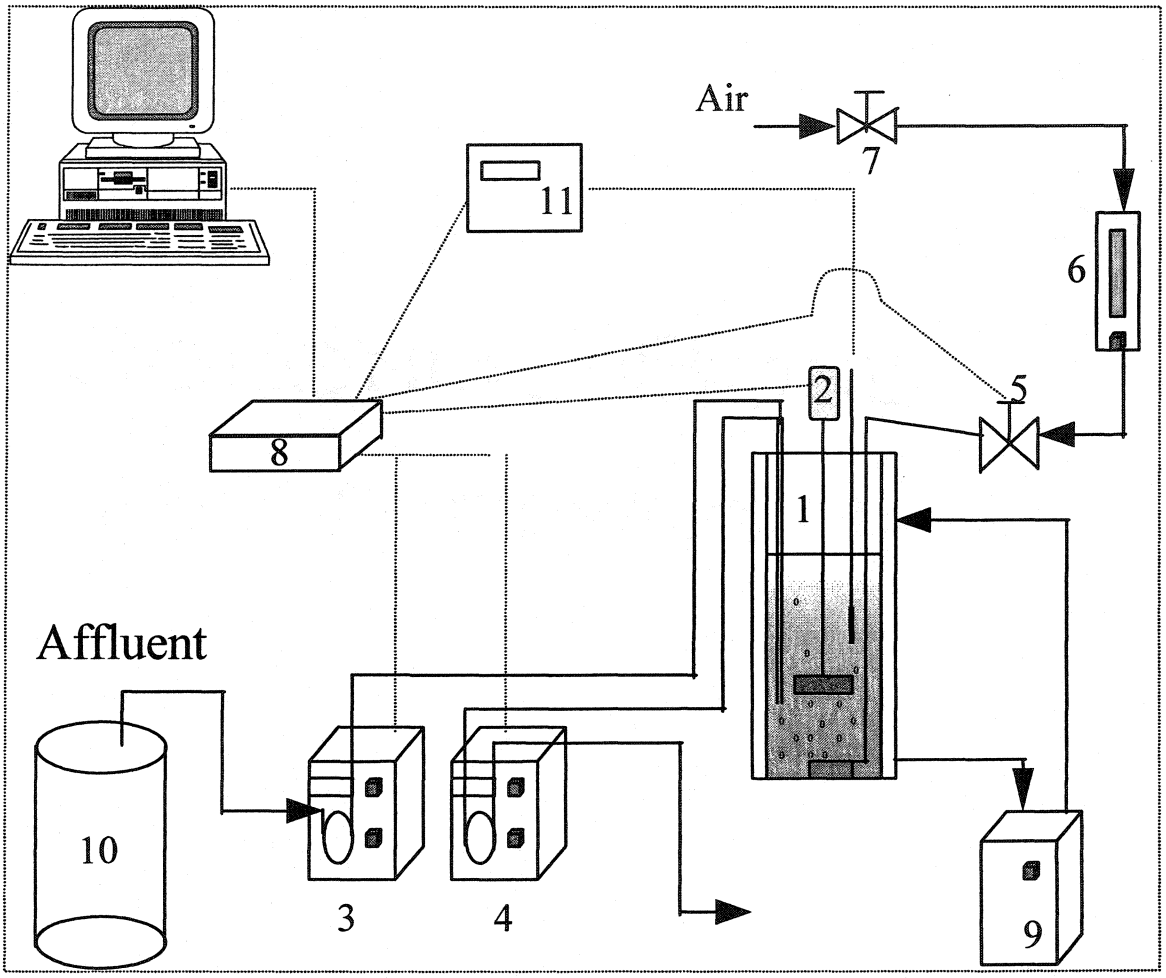



*Figure 2.1 Description du système pilote durant la première phase d'expérimentation :*

1.Réacteur de 7 l de volume utile, 2.Agitateur à , 3.Pompe de remplissage, 4.Pompe de vidange, 5.Valve solénoïde, 6.Rotomètre, 7.Valve régulatrice de pression, 8.Carte d'acquisition de données, 9.Chauffe-eau (20 ± 2 ºC), 10.Baril d'alimentation et 11.Oxymètre

## 2.2 Conditions de fonctionnement du réacteur

Le système RBS fonctionne par lot ou par batch, c'est-à-dire que le cycle d'un réacteur de type RBS dure une certaine période de temps puis l'eau traitée est vidangée et le cycle recommence. Le cycle d'un réacteur de type RBS comprend cinq étapes : le

remplissage, la réaction, la décantation (30 minutes), la vidange ou purge du surnageant et la préaération (10 minutes à 2 heures).

Dans cette étude, le volume d'échange du réacteur est d'environ 57% (soit quatre litres alimentés ou purgés sur sept litres de volume total) et le débit d'air est de deux litres par minute. On maintient une concentration de solides dans le réacteur d'environ 2800 mg/l (MES) et un temps de rétention cellulaire ($\theta_x$) d'approximativement vingt jours.

### 2.2.1 Substrat utilisé

Le 4-chlorophénol (4-CP) est utilisé comme substrat (seule source de carbone) et comme modèle de composé toxique parce que, même si ce composé est toxique, il est facilement biodégradable lorsque la biomasse a été acclimatée préalablement. De plus, c'est un composé que l'on retrouve dans plusieurs effluents industriels notamment pour les industries papetières, pharmaceutiques, chimiques et pétrochimiques. Il est important de noter que toute concentration de 4-chlorophénol mentionnée dans cet ouvrage est donnée à l'extérieur du réacteur soit, dans le baril d'alimentation.

Afin de tamponner la solution synthétique de 4-chlorophénol préparée pour alimenter le réacteur et afin d'assurer le bon fonctionnement des microorganismes, on ajoute, à la solution de 4-chlorophénol, cinq solutions de nutriments contenant de l'azote, du phosphore et des oligo-éléments (AFNOR, 1985). La concentration, en grammes par litre, de chacun des éléments contenus dans les solutions de nutriments utilisées est présentée dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 Solutions de nutriments utilisées pour l'alimentation

| | Composé | Concentration dans la solution (g/l) |
|---|---|---|
| **Solution A** | $KH_2PO_4$ | 8,50 |
| | $K_2HPO_4$ | 10,875 |
| | $Na_2HPO_4\ 7H_2O$ | 25,152 |
| | $NH_4Cl$ | 2,50 |
| **Solution B** | $MgSO_4\ 7H_2O$ | 22,50 |
| **Solution C** | $CaCl_2\ 2\ H_2O$ | 36,40 |
| **Solution D** | $FeCl_3\ 6H_2O$ | 0,250 |
| **Solution E** | $MnCl_2\ 4H_2O$ | 0,0354 |
| | $H_3BO_4$ | 0,0572 |
| | $ZnCl_2$ | 0,0203 |
| | $(NH_4)_6\ Mo_7(O_2)_4$ | 0,0347 |
| | $Na_2C_{10}H_{14}N_2O_8\ 2H_2O$ | 0,0555 |
| | $FeCl_3\ 6H_2O$ | 0,0445 |

Pour ce qui est de la quantité de solutions utilisées, elle est déterminée selon le protocole suivant :

**Solution A** : on doit d'abord calculer la proportion de carbone provenant du 4-chlorophénol. On sait que le 4-chlorophénol contient environ 56% de carbone. Donc, lorsqu'on prépare une solution de 700 mg/l de 4-chlorophénol, la concentration de carbone est de 700 mg/l X 56% = 392 mg/l. Il existe une relation importante à maintenir entre la source de carbone, l'azote et le phosphore afin d'obtenir une bonne croissance biologique : 100 $DBO_5$ / 5 N / 1 P (pour cent moles de $DBO_5$ il faut au moins cinq moles d'azote et une mole de phosphore). Par contre, comme il y a un excédent en phosphore, on utilise la proportion d'azote pour déterminer la quantité de solution A à ajouter.

Ainsi, lorsqu'on a 392 mg/l de carbone, il faut au moins 392 mg/l X 5/100 = 19,6 mg/l d'azote. Or, la solution A contient 1,9627 mg d'azote pour 3 ml de solution, ce qui

représente 29,96 ml de solution A pour 19,6 mg d'azote/l. Puisqu'il est extrêmement important que les microorganismes aient suffisamment d'azote, on applique un facteur de 2 à la quantité de solution A nécessaire. On se retrouve donc avec une quantité de 59,92 ml de solution A à ajouter par litre d'alimentation préparée lorsque la concentration de 4-chlorophénol dans l'alimentation est de 700 mg/l.

**Solutions B, C, D et E** : on ajoute 1 ml de chacune de ces solutions par litre d'alimentation préparée (ex : si on prépare 100 litres d'alimentation au total, on ajoutera 100 ml de solution B, 100 ml de solution C, 100 ml de solution D et 100 ml de solution E).

### 2.2.2 Inoculum

Le réacteur a été ensemencé avec des boues activées provenant des bassins d'aération de l'usine de traitement d'eaux usées municipales Cerro de la Estrella. Ces boues ont été d'abord aérées durant quelques heures et puis décantées afin d'élever la concentration en solides de ces boues. Lors de l'inoculation, la concentration des boues était d'environ 2500 mg/l de MES.

### 2.2.3 Acclimatation

Les microorganismes ont été acclimatés jusqu'à une concentration de 350 mg/l de 4-chlorophénol. Cette concentration a été choisie en fonction des travaux précédents qui utilisaient le 4-chlorophénol comme substrat soit les travaux de Buitrón (1993) et de Soto (2000). L'acclimatation de l'inoculum à une concentration de 350 mg/l de 4-chlorophénol a duré environ deux semaines. On a d'abord alimenté le réacteur avec une concentration de 175 mg/l de 4-chlorophénol et les premiers cycles sont fixés à 24 heures. Après deux jours environ, on a réduit le temps des cycles en se basant sur la consommation d'oxygène durant l'étape de la réaction. Après une semaine environ, on a augmenté la concentration à 350 mg/l de 4-chlorophénol et on a refait le même cheminement jusqu'à obtenir un temps de réaction d'environ deux heures. On considère que l'acclimatation des microorganismes est terminée lorsque l'activité respirométrique

en présence du 4-chlorophénol est aux alentours de 15 milligrammes d'oxygène par gramme MES par heure et que l'activité respirométrique en présence de l'acétate est inférieure.

## 2.3 Stratégies de contrôle

Dans le présent travail, deux stratégies de contrôle du réacteur de type RBS sont proposées et utilisées. Les deux stratégies sont basées sur l'activité respirométrique des microorganismes puisqu'on sait qu'il y a une relation claire entre la consommation d'oxygène dissous dans un réacteur aérobie et la consommation du substrat à biodégrader (Gaudy et al., 1988; Grady et al., 1989 et Spanjers et al, 1996).

### 2.3.1 Stratégie sous-optimale

Durant la stratégie sous-optimale, le remplissage du réacteur se fait le plus rapidement possible puis, lorsque le réacteur est plein, l'étape de la réaction commence et la concentration en oxygène dissous dans le réacteur est mesurée en continu à l'aide de la sonde à oxygène. L'ordinateur détecte la fin de la réaction lorsque l'oxygène dissous mesuré arrive par un maximum (près de la concentration d'oxygène à saturation) après avoir passé par un minimum (voir figure 2.2). Il arrête alors l'étape de la réaction pour passer à l'étape de la décantation puis l'étape de la vidange et de la préaération et ainsi compléter un cycle.

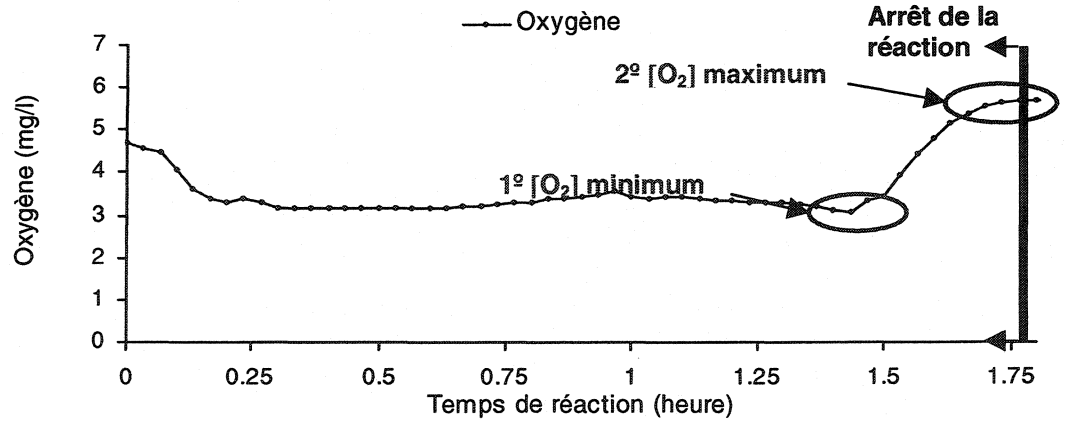



*Figure 2.2 Stratégie sous-optimale*

Tableau 2.3 Durée d'un cycle typique sous stratégie sous-optimale

| Étape | Temps |
|---|---|
| Remplissage | 15 minutes |
| Réaction | Variable en fonction de l'état de la biomasse (du taux de croissance$\mu$) et de [4-CP] dans l'alimentation |
| Décantation | 30 minutes |
| Vidange ou purge | 15 minutes |
| Préaération | 10 minutes à 2 heures |

2.3.2 Stratégie optimale

Durant la stratégie optimale, on maintient la concentration de substrat dans le réacteur afin que le taux de croissance de la biomasse ($\mu$) soit le plus près possible du taux de croissance critique ($\mu^*$). Ceci permet de diminuer le temps de réaction. Le taux de croissance critique est basé sur la loi de Haldane. La loi de Haldane (figure 2.3) s'applique lorsque le substrat utilisé est considéré toxique pour les microorganismes. Elle tient compte de l'inhibition de la croissance des microorganismes lorsque ceux-ci sont en présence du substrat toxique. On observe ainsi que le taux de croissance des microorganismes augmente en fonction de la quantité de substrat jusqu'à un maximum (le taux de croissance critique, $\mu^*$) qui correspond à une concentration de substrat toxique de $S^*$. À partir de ce maximum, si on augmente la concentration en substrat toxique ($S > S^*$), le taux de croissance des microorganismes diminue. Il est à noter que le taux de croissance maximum ($\mu_{max}$), lorsque le substrat n'est pas toxique, est basé sur l'équation de Monod (voir figure 2.3).

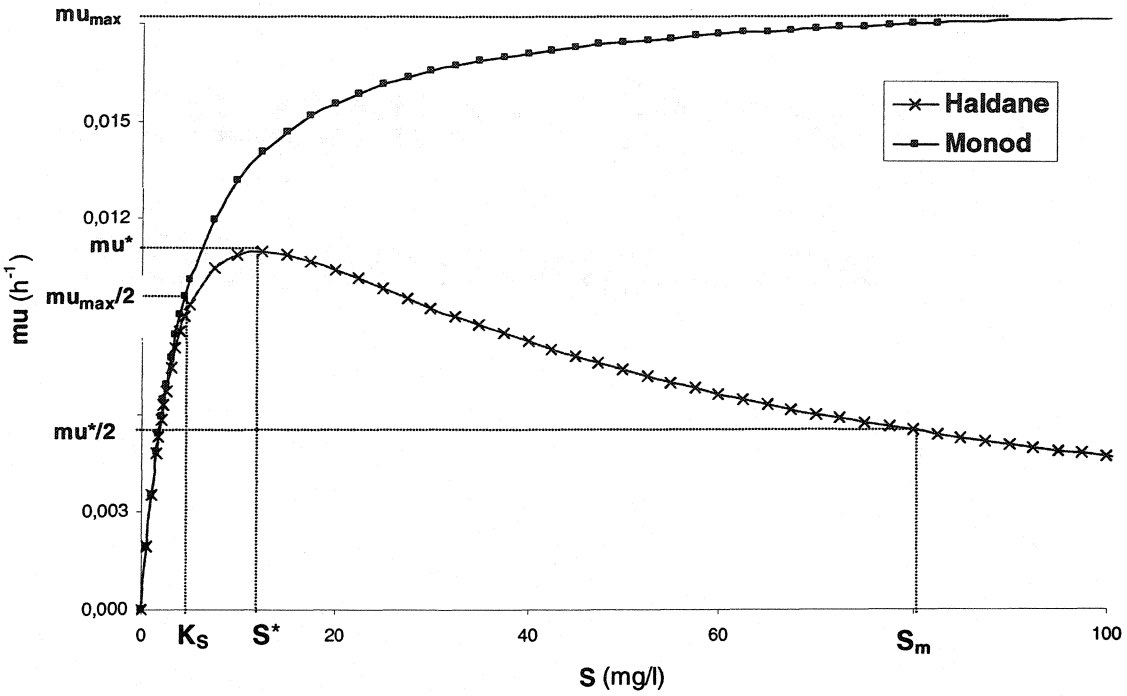



*Figure 2.3 Loi de Haldane versus loi de Monod*

On cherche donc à se rapprocher du taux de croissance critique ($\mu^*$) en alimentant peu à peu le réacteur et ainsi conserver une concentration de substrat dans le réacteur près de S* (ce qui implique que les étapes de remplissage et de réaction se confondent). On conserve la concentration de substrat dans le réacteur aux alentours de S* grâce à la mesure de l'oxygène dissous en continu et à un observateur/estimateur du procédé. L'observateur/estimateur est un algorithme qui estime la concentration de substrat ainsi que d'autres variables du procédé et corrige les valeurs estimées à l'aide de la mesure d'oxygène dissous. Grâce à ces valeurs, on peut effectuer un contrôle sur le débit d'entrée de l'alimentation du réacteur.

Pour que l'observateur/estimateur fonctionne bien, il est indispensable que les paramètres cinétiques du réacteur réel soient identifiés préalablement et qu'ils soient entrés dans l'algorithme de l'observateur/estimateur. Lorsque le volume du réacteur atteint son maximum, l'ordinateur arrête alors la pompe remplissage. Il déterminera

ensuite la fin de la réaction au moment où la concentration de substrat estimée atteindra un minimum préétabli. Il arrête alors la réaction et passe ensuite à l'étape de la décantation puis à la vidange et à la préaération complétant ainsi un cycle.

Tableau 2.4 Durée d'un cycle typique sous stratégie optimale

| **Étape** | **Temps** |
|---|---|
| Remplissage et réaction | Variable en fonction de l'état de la biomasse (du taux de croissance$\mu$) et de [4-CP] dans l'alimentation |
| Décantation | 30 minutes |
| Vidange ou purge | 15 minutes |
| Préaération | 10 minutes à 2 heures |

## 2.4 Plan de travail

Le plan de travail de l'expérimentation comporte 2 parties ou phases. Lors de la première phase, la stratégie de contrôle sous-optimale sera évaluée. Dans la deuxième phase de l'expérimentation, ce sera le tour d'évaluer la stratégie optimale.

## 2.5 Stratégie expérimentale

Le but de la stratégie expérimentale est de suivre le comportement du système lorsqu'on introduit des fluctuations ou pics de concentration de 4-chlorophénol. En effet, on acclimate d'abord les microorganismes à une concentration constante et inférieure à celles des pics de concentration puis on introduit chacun des pics de façon ponctuelle. Bien entendu, la stratégie expérimentale qui suit sera reprise lors de chacune des phases d'expérimentation afin de déterminer quelle stratégie de contrôle (sous-optimale ou optimale) est la plus robuste face à des fluctuations de concentration.

Notre stratégie expérimentale se divise en 2 ou 3 étapes dépendamment de la phase d'expérimentation :

1. Acclimatation des microorganismes à une concentration constante d'alimentation de 350 mg/l de 4-chlorophénol.
2. Détermination des paramètres cinétiques de la loi de Haldane correspondant à la réaction de biodégradation (pour la seconde phase d'expérimentation seulement) à l'aide de cinétiques « batch » et du simulateur BioReV.
3. Introduction des pics de concentration de 700, 1050 et 1400 mg/l de 4-chlorophénol.

À chacune de ces étapes, on réalise les techniques analytiques qui suivent.

## 2.6 Techniques analytiques

### 2.6.1 Cinétiques de dégradation

La cinétique de dégradation permet de suivre l'évolution de la réaction et de chacune des variables de procédé qui se déterminent expérimentalement selon les techniques présentées dans cette sous-section.

Lors d'une cinétique de dégradation, on prélève à même le réacteur plusieurs échantillons répartis durant tout le temps de la réaction. Pour prélever un échantillon, on prend un certain volume de la liqueur mixte (environ 50 ml) et on laisse reposer environ deux minutes. On note le temps qui s'est alors écoulé depuis le début de la réaction. On retire le surnageant à l'aide d'une seringue de 10 ml et on filtre l'échantillon avec un papier filtre de fibre de verre de 0,45 μm (GF/A de 22 mm de diamètre). L'échantillon filtré est alors gardé dans un tube de verre étiqueté. On accumule ainsi les différents échantillons d'une même réaction afin de déterminer l'évolution des variables de procédé suivantes :

1. La concentration de 4-chlorophénol, afin de déterminer s'il y a bien dégradation du substrat et quel est le temps de dégradation ($T_{dég}$) ;

2. L'absorbance à 380 nm, afin de vérifier s'il y a présence et accumulation du métabolite particulièrement à la fin de la réaction car la présence de métabolite est un bon indicateur de l'état de la biomasse (il apparaît à la fin de la réaction et son accumulation peut causer de l'inhibition chez les microorganismes) ;
3. La concentration de COD (carbone organique dissous), afin de s'assurer que le substrat à bien été minéralisé (biodégradé et complètement assimilé) par les microorganismes ;
4. Le pH, pour s'assurer que celui-ci reste aux alentours de 7,0 ± 0.5.

À la fin de la cinétique de réaction, on détermine les solides (MES) dans le réacteur et à l'effluent, l'indice de volume de boues ainsi que l'activité respirométrique des microorganismes.

*Technique de détermination de la concentration de 4-chlorophénol*

Pour déterminer la concentration de 4-chlorophénol, on utilise la méthode colorimétrique (4 amino-antipyridine) (Rodier, 1978).

Premièrement, il faut diluer les échantillons car la limite de détection de l'appareil de mesure Hach DR/2000 est de 4 mg/l de 4-chlorophénol. De chacun des échantillons filtrés, déterminer le volume à utiliser pour la dilution en se basant sur la concentration probable de 4-chlorophénol qu'il contient. Les dilutions se réalisent dans un volume de 50 ml avec de l'eau distillée. Ensuite dans un Erlenmeyer de 100 ml, ajouter 1,25 ml de solution tampon de $NH_4OH$ (pH=7.9), 0,5 ml de solution de 4 amino-antipyridine et 0,5 ml de solution de $K_3Fe(CN)_6$. Bien mélanger et attendre 15 minutes. Par la suite, déterminer la concentration de 4-chlorophénol à l'aide de l'appareil de mesure Hach DR/2000 à une longueur d'onde de 500 nm et multiplier cette lecture par la dilution effectuée auparavant.

*Technique de détermination du métabolite*

La présence du métabolite se note lorsque l'eau du réacteur devient de couleur jaune. Sa présence et surtout son accumulation peuvent amener une inhibition chez les microorganismes lors de la dégradation du 4-chlorophénol. Il est donc important de déterminer la présence et la quantité de métabolite en unité d'absorbance à l'aide du spectrophotomètre DU série 650 BECKMAN avec une longueur d'onde de 380 nm. L'échantillon est directement transféré dans une cellule de quartz puis introduit dans le spectrophotomètre où mesure l'absorbance à 380 nm.

*Technique de détermination du COD*

Pour la détermination du COD, il faut préserver les échantillons en ajoutant une goutte d'acide phosphorique dilué (1:20). La détermination du COD se fait avec un appareil de marque Shimadzu modèle TOC-5050.

*Technique de détermination des solides ou matières en suspension*

Selon la technique de APHA et al. (1992), on pèse les filtres au préalable. On filtre un volume de 10 ml pour l'échantillon de liqueur mixte et de 100 ml pour l'échantillon d'effluent à la fin de la réaction et on introduit les filtres dans le four à 105 °C pendant une heure. On place ensuite les filtres dans le désécateur pendant 15 minutes. On repèse alors les filtres et on en déduit la masse de solides en suspension (MES). Pour la détermination des matières volatiles en suspension (MVES), on reprend les filtres et on les place dans la moufle à 550 °C pendant trente minutes. On les met dans le désécateur pendant 15 minutes, on les pèse et on en déduit les MVES.

*Technique de détermination de l'indice de volume de boues (IVB)*

L'indice de volume de boues ou indice de Molhaman représente le volume occupé par un gramme de biomasse après 30 minutes de décantation dans un cylindre gradué de un litre. Ainsi, à la fin de la réaction, on s'assure que le réacteur est bien mélangé et on

ajoute un litre de liqueur mixte provenant du réacteur dans le cylindre gradué. On laisse alors les boues décanter pendant 30 minutes. Dès que les 30 minutes sont écoulées, on mesure le niveau des boues décantées en millilitres et on divise cette valeur par la concentration de solides (MES) en grammes par litre dans le réacteur.

$$IVB = \frac{VD_{30}}{X} \tag{2.1}$$

où,

$VD_{30}$ = volume des boues décantées dans un cylindre gradué de un litre pendant 30 minutes, ml;

X = concentration de la biomasse dans le réacteur, g MES/l.

À noter que les indices inférieurs à 100 ml/g montrent que les boues décantent facilement. Par contre, les indices supérieurs à 200 ml/g démontrent une mauvaise séparation solide-liquide.

### 2.6.2 Technique de détermination de l'activité respirométrique

L'activité respirométrique se détermine en fonction de la consommation de l'oxygène dissous pour biodégrader une source de carbone (substrat). Dans la technique de détermination de l'activité respirométrique qu'on utilise, deux sources de carbone sont retenues soit, l'acétate de sodium et le 4-chlorophénol.

Pour déterminer l'activité respirométrique, on doit donc préparer les solutions suivantes :

a). Une solution de nutriments sans aucune source de carbone (afin de déterminer la valeur de la respiration endogène des microorganismes présents dans l'échantillon de liqueur mixte);

b). Une solution de nutriments avec de l'acétate de sodium à une concentration de 50 mg/l;

c). Une solution de nutriments avec du 4-chlorophénol à une concentration de 20 mg/l.

Les trois solutions mentionnées doivent être saturées en air et être à une température de 25 ± 2 °C avant d'initier la détermination de l'activité respirométrique. On utilisera 100 ml de liqueur mixte provenant du réacteur comme échantillon.

Installer un récipient sur la base de l'agitateur magnétique dans lequel on ajoute de l'eau à 25 ± 2 °C. Si nécessaire, calibrer l'oxymètre avec de l'eau distillée saturée en air et calibrer également le graphicateur. Prélever, à l'aide d'une seringue spéciale pour ce type de technique, 10 ml de liqueur mixte et éliminer les bulles d'air qui s'y sont formées. Introduire, dans le petit réacteur d'acrylique, la barre magnétique et la solution a), b) ou c) correspondante à l'activité respirométrique à déterminer. Il est très important qu'aucune bulle d'air ne soit introduite lors du remplissage avec la solution correspondante. Introduire l'électrode de l'oxymètre dans le petit réacteur lentement jusqu'à ce que le tampon de caoutchouc referme l'entrée du réacteur. Aucune bulle d'air ne doit être présente. Placer le réacteur dans le récipient et injecter le 10 ml de liqueur mixte par le petit tube situé sur le dessus du tampon. S'assurer que le niveau de l'eau dans le récipient soit suffisamment élevé pour couvrir toute la hauteur du petit réacteur afin de maintenir la température constante tout au long de l'expérience. Allumer l'agitateur magnétique et s'assurer que l'agitation soit constante. Allumer le graphicateur et laisser aller l'expérience pendant 15 minutes.

Lorsque l'expérience est terminée, déterminer la concentration en MES dans le réacteur.

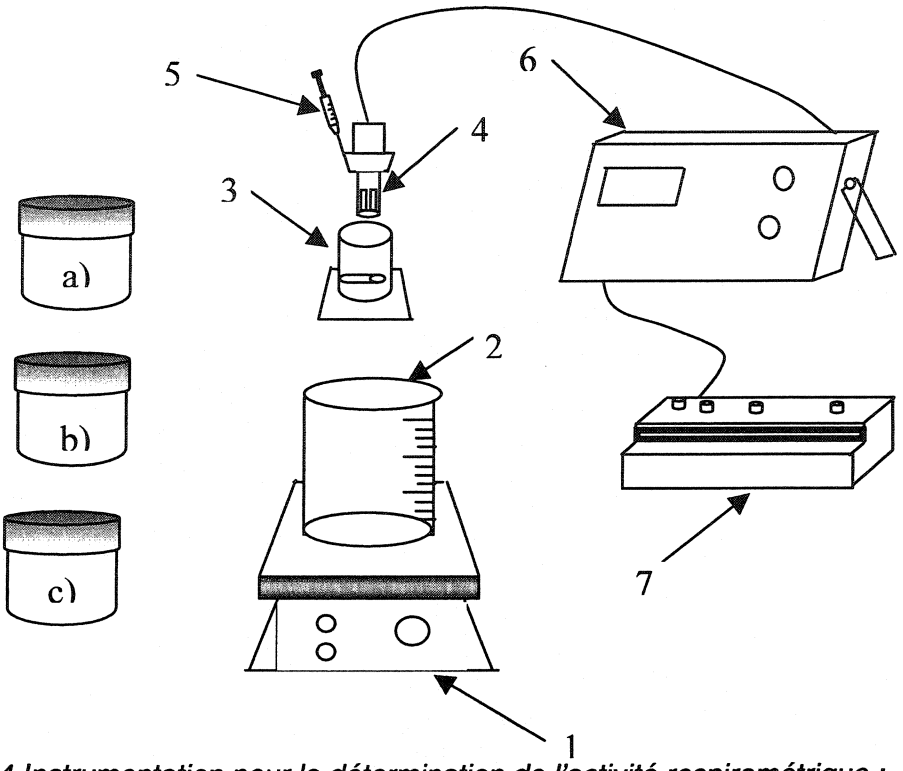



*Figure 2.4 Instrumentation pour la détermination de l'activité respirométrique :*

1.Agitateur magnétique, 2.Récipient (d'au moins 1l), 3.Réacteur d'acrylique et barre magnétique, 4.Électrode de l'oxymètre avec tampon de caoutchouc, 5.Seringue (10 ml), 6.Oxymètre, 7.Graphicateur.

a), b) et c): Solutions de nutriments sans source de carbone, avec acétate de sodium et avec 4-chlorophénol.

Calculs :

1. Déterminer la concentration de solides (MES) selon la technique de APHA et al. (1992).
2. À la fin de l'expérience, on obtient 3 courbes (respiration endogène, l'activité respirométrique avec l'acétate de sodium et avec le 4-chlorophénol). Déterminer la pente maximum de chacune de ces courbes et diviser ensuite chaque pente par la concentration de solides (MES) correspondante.

3. Soustraire aux pentes de l'acétate de sodium et du 4-chlorophénol, la pente de la respiration endogène (solution nutriments seulement). On obtient alors l'activité respirométrique sous forme du taux de consommation spécifique de l'acétate de sodium et du 4-chlorophénol exprimé en mg $O_2$/g MES/h.

## 2.7 Variables de procédé calculées

### 2.7.1 Taux spécifique de dégradation ($q_x$)

On calcule le taux spécifique de dégradation afin d'évaluer l'activité de la biomasse lorsqu'elle consomme le substrat :

$$q_x = \frac{\left( S_{en} \cdot \frac{\Delta V}{V} - S_{ef} \right)}{X * T_{dég}} \qquad (2.2)$$

où,

$q_x$ = taux spécifique de dégradation, mg 4-CP /g MES/h;

$S_{en}$ = concentration de substrat dans le débit d'entrée, mg 4-CP/l;

$S_{ef}$ = concentration de substrat à l'effluent, mg 4-CP/l;

X = concentration de biomasse dans le réacteur, g MES/l;

$T_{dég}$ = temps de dégradation, h;

$\Delta V$ = volume d'échange (volume d'alimentation ou de vidange), l;

V = volume d'opération du réacteur, l.

### 2.7.2 Détermination de l'efficacité d'enlèvement

L'efficacité d'enlèvement du substrat se calcule comme montré à l'équation 2.3.

$$\eta = \frac{S_{en} - \left( S_{ef} \cdot \frac{V}{\Delta V} \right)}{S_{en}} \qquad (2.3)$$

où,

$\eta$ = efficacité d'enlèvement;

$S_{en}$ = concentration de substrat dans le débit d'entrée, mg 4-CP/l;

$S_{ef}$ = concentration de substrat à l'effluent, mg 4-CP/l;

$\Delta V$ = volume d'échange (volume d'alimentation ou de vidange), l;

V = volume d'opération du réacteur, l.

2.7.3 Détermination du temps de rétention cellulaire ($\theta_x$)

Le temps de rétention cellulaire se détermine par le calcul suivant :

$$\theta_x = \frac{V \cdot X}{\left( V_p \cdot X + \Delta V \cdot n_c \cdot X_{ef} \right) + V_{éch} \cdot X} \qquad (2.4)$$

où,

X = concentration de biomasse dans le réacteur, g MES/l;

$V_p$ = volume de liqueur mixte purgé par jour, l/d;

$n_c$ = nombre de cycle réalisés par jour;

$X_{ef}$ = concentration de biomasse à l'effluent, g MES/l;

$V_{éch}$ = volume des échantillons prélevés par jour, l/d.

2.7.4 Détermination des taux de charge volumétrique (TCV) et massique (TCM)

La charge organique de l'affluent est la quantité de matière organique oxydable par unité de temps. La demande chimique en oxygène (DCO) se calcule de manière stochiométrique grâce à l'équation suivante :

$$C_6H_5ClO + 6\frac{3}{4}O_2 \rightarrow 6CO_2 + 2\frac{1}{2}H_2O + Cl \tag{2.5}$$

On détermine alors le facteur de conversion f comme étant le rapport entre la masse d'oxygène nécessaire pour oxyder la masse de substrat (4-CP) sur la masse de 4-CP. Ce facteur de conversion est de 1,667 g DCO/g 4-CP

Le calcul des taux de charge volumétrique (TCV) et massique (TCM) peut se faire à partir de la quantité de substrat à dégrader ou à partir de la masse d'oxygène nécessaire pour oxyder le substrat en question. Nous utiliserons ici la quantité de substrat. Cependant, si on applique le facteur de conversion aux équations qui suivent, on aura alors des taux en fonction de la masse de DCO.

$$TCV = \frac{S_{en}}{T_c} \cdot \left(\frac{\Delta V}{V}\right) \tag{2.6}$$

$$TCM = \frac{S_{en}}{T_c \cdot X} \cdot \left(\frac{\Delta V}{V}\right) \tag{2.7}$$

où,

TCV = taux de charge volumétrique, g 4-CP/l/d;

TCM = taux de charge massique, g 4-CP/g MES/d;

$S_{en}$ = concentration de substrat dans le débit d'entrée, g 4-CP/l;

$T_c$ = temps du cycle, d;

$\Delta V$ = volume d'échange (volume d'alimentation ou de vidange), l;

V = volume d'opération du réacteur, l;

X = concentration de biomasse dans le réacteur, g MES/l.

L'équation (2.8) permet aussi de déterminer les taux de charge volumétrique ou massique éliminés par les microorganismes ($TCV_é$ ou $TCM_é$) :

$$TCM_{é} = TCM \cdot \eta \tag{2.8}$$

# CHAPITRE 3
# DÉVELOPPEMENT MATHÉMATIQUE ET AUTOMATISATION DU PROCÉDÉ

Dans cette section, on aborde plusieurs sujets qui s'appliquent exclusivement à la stratégie de contrôle optimale. Cette stratégie est d'ailleurs plus complexe et son implantation demande beaucoup plus de travail au niveau des techniques de contrôle en automatisation de procédé. Ainsi, les sous-sections : modèle mathématique, loi de contrôle, observateur/estimateur des variables d'état en temps réel et détermination des paramètres cinétiques ne s'appliquent qu'à la stratégie de contrôle optimale.

## 3.1 Modèle mathématique

Pour le contrôle du procédé lorsqu'on utilise la stratégie optimale, on dispose d'un modèle mathématique basé sur le bilan massique de chacune des variables d'état du système (biomasse, substrat, concentration d'oxygène dissous et volume) durant les étapes de remplissage et de réaction (Moreno et Buitrón, 1998). Selon Soto (2000), le modèle macroscopique utilisé par Moreno et Buitrón et décrit dans les lignes qui suivent, représente de manière satisfaisante les phénomènes physiques que l'on retrouve dans le fonctionnement du réacteur de type RBS.

*Considérations pour l'application du modèle mathématique*

1. On considère qu'il existe un mélange parfait durant les étapes de remplissage et de réaction. On retrouve donc la même concentration en tout point du réacteur (homogénéité de la phase liquide) ;
2. Même si la biomasse est formée d'un consortium de microorganismes ayant différents comportements individuels, on fait l'hypothèse que la biomasse est homogène et possède des caractéristiques similaires ;
3. On suppose qu'il y a un seul substrat et que la concentration de l'alimentation est préalablement connue ;
4. On considère que la concentration en oxygène dissous dans le réacteur est en quantité suffisante et ne limite donc pas le taux de croissance des microorganismes.

Si on tient compte des considérations énumérées, les équations différentielles qui suivent permettent de décrire le comportement du système durant les étapes de remplissage et de réaction (Schügerl, 1987) :

$$\frac{dX}{dt} = \mu \cdot X - k_d \cdot X - X \cdot \frac{Q_{en}}{V} \tag{3.1}$$

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y_{x/s}} \cdot \mu \cdot X + \left(S_{en} \cdot \frac{\Delta V}{V} - S\right) \cdot \frac{Q_{en}}{V} \tag{3.2}$$

$$\frac{dO}{dt} = -\frac{1}{Y_{x/o}} \cdot (\mu + b) \cdot X + K_L a \cdot \left(O_S - O\right) + \left(O_{en} \cdot \frac{\Delta V}{V} - O\right) \cdot \frac{Q_{en}}{V} \tag{3.3}$$

$$\frac{dV}{dt} = Q_{en} \tag{3.4}$$

où,

X = concentration de biomasse dans le réacteur, mg MES/l;

S = concentration de substrat dans le réacteur, mg 4-CP/l;

O = concentration d'oxygène dissous dans le réacteur, mg $O_2$/l;

V = volume de liquide dans le réacteur, l;

$\Delta V$ = volume d'échange (volume d'alimentation ou de vidange), l;

$Y_{x/s}$ = coefficient de conversion biomasse/substrat, mg MES/mg 4-CP;

$Y_{x/o}$ = coefficient de conversion biomasse/oxygène, mg MES/mg $O_2$;

$K_La$ = coefficient de transfert de masse, $h^{-1}$ ;

b = taux spécifique de la respiration endogène de la biomasse (Bailey et Ollis, 1986), $h^{-1}$;

$k_d$ = taux de décomposition endogène dû à l'énergie utilisée pour le maintien cellulaire, à la mortalité et à la prédation, $h^{-1}$;

$\mu$ = taux de croissance spécifique de la biomasse, $h^{-1}$ ;

$Q_{en}$ = débit d'entrée de l'alimentation, l/h;

$S_{en}$ = concentration de substrat dans le débit d'entrée, mg 4-CP/l;

$O_{en}$ = concentration d'oxygène dissous dans le débit d'entrée, mg $O_2$/l;

$O_S$ = concentration à saturation d'oxygène, mg $O_2$/l.

À noter que les variables X, S, O et V doivent être positives ( $\geq 0$), que la variable V est restreinte aux dimensions du réacteur ($V < V_{max}$) et que le débit d'entrée de l'alimentation $Q_{en}$ ne prend que des valeurs entre 0 et $Q_{max}$.

*Loi de Haldane*

La loi de Haldane s'exprime mathématiquement comme suit :

$$\mu = \frac{\mu_{max} \cdot S}{K_S + S + \frac{S^2}{K_I}} \qquad (3.5)$$

où,

$\mu$ = taux de croissance spécifique des microorganismes, $h^{-1}$;

$\mu_{max}$ = taux de croissance maximum des microorganismes (de la loi de Monod, c'est-à-dire en l'absence d'inhibiteur), $h^{-1}$;

S = concentration de substrat toxique dans le réacteur, mg/l;

$K_S$ = constante d'affinité de Michaelis-Menten, mg/l;

$K_I$ = constante d'inhibition, mg/l;

À noter que la loi de Haldane ne tient pas compte des phases d'acclimatation.

La figure 2.3 montre la loi de Monod et la loi de Haldane sur le même graphique. Il est à noter que s'il n'y avait aucune inhibition $K_I = 0$, le taux de croissance critique ($\mu^*$) de Haldane serait égal au taux de croissance maximum ($\mu_{max}$) de la loi de Monod.

Ainsi, selon la loi de Haldane, il existe une concentration de substrat S* à laquelle le taux de croissance des microorganismes $\mu$ est à son maximum réel en présence d'un substrat inhibiteur. Ce taux est le taux de croissance critique, $\mu^*$. En utilisant l'équation (3.5) et le fait que le pic de la courbe de Haldane se situe lorsque $d\mu/dS = 0$, on obtient l'équation suivante :

$$S^* = \sqrt{K_I K_S} \tag{3.6}$$

Ainsi,

$$\mu^* = \frac{\mu_m}{1 + 2\sqrt{\frac{K_S}{K_I}}} \tag{3.7}$$

La détermination des paramètres du pic de Haldane [$\mu^*$, S*] est très importante car lorsque le taux de croissance critique est atteint et que l'on passe à la portion de la courbe de Haldane où l'inhibition entre en jeu, le procédé de biodégradation du substrat toxique devient fragile et peut alors connaître des baisses de performance importantes et des détériorations soudaines de l'effluent (Rozich et al., 1983).

### 3.2 Loi de contrôle

La loi de contrôle pour la stratégie optimale utilise la variable de contrôle $Q_{en}$ durant les étapes de remplissage et de réaction ainsi que la variable temps de dégradation ($T_{dég}$) pour déterminer la fin de la réaction de dégradation.

On suppose que

$$Q_{en} \in [0, Q_{max}]$$

La loi de contrôle développée pour la stratégie optimale (Moreno et Buitrón, 1998) est la suivante et elle est également illustrée à la figure 3.1 par les états $E_1$, $E_2$ et $E_3$:

Si $V = V_{max}$ ou si $S > S^* \rightarrow Q_{en} = 0$
Si $V < V_{max}$ et si $S = S^* \rightarrow Q_{en} = Q_{sen}$ (3.8)
Si $V < V_{max}$ et si $S < S^* \rightarrow Q_{en} = Q_{max}$

où $Q_{sen}$ = débit d'alimentation (l/h) lorsque $S = S^*$ et $\mu = \mu^*$.

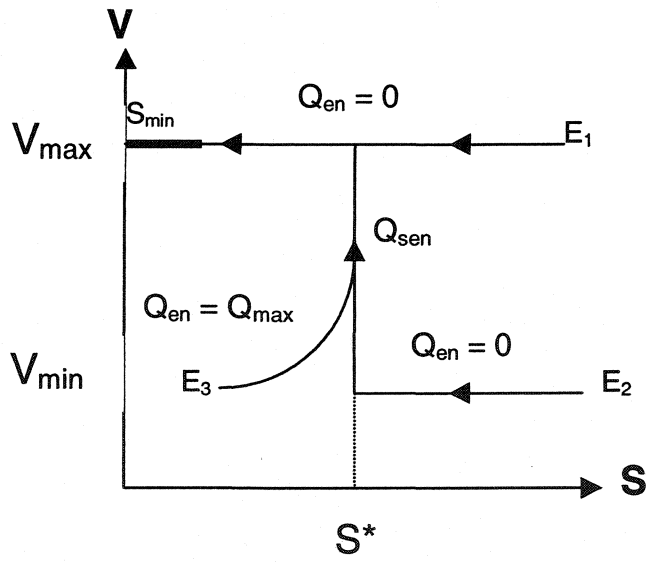



*Figure 3.1 Loi de contrôle*

L'état $E_1$ représente la période où le volume d'opération a atteint son maximum et où la concentration dans le réacteur est supérieure à la concentration désirée (S*). Le système attend donc que la dégradation du substrat se fasse et aucune action n'est entreprise. Pendant les états $E_2$ et $E_3$, le volume du réacteur n'a pas encore atteint son maximum. Pour l'état $E_2$, la concentration de substrat est plus élevée que S*, on doit

donc attendre que les microorganismes consomment l'excédent de substrat. Quant à l'état $E_3$, la concentration de substrat est inférieure à S*. On utilise donc le débit maximum afin d'arriver rapidement à la concentration désirée puis on maintiendra ensuite le débit à $Q_{sen}$ afin de conserver cette concentration dans le réacteur.

Ainsi, lorsqu'on alimente à $Q_{sen}$ il n'y a donc pas de variation de la concentration de substrat en fonction du temps. On peut alors déterminer $Q_{sen}$ à partir de l'équation (3.2) lorsque dS/dt=0 :

$$0 = -\frac{1}{Y_{x/s}} \cdot \mu^* \cdot X + \left(S_{en} - S^*\right) \cdot \frac{Q_{sen}}{V} \quad .$$

Lorsqu'on isole $Q_{sen}$ on obtient la formule qui suit :

$$Q_{sen} = \frac{\mu^* \cdot V \cdot X}{Y_{x/s} \cdot \left(S_{en} - S^*\right)} \tag{3.9}$$

Note : important de s'assurer que $Q_{sen} \leq Q_{max}$.

Cependant, pour appliquer cette loi de contrôle, il faut connaître en tout temps les concentrations de biomasse et de substrat ainsi que le volume dans le réacteur.

### 3.3 Observateur/estimateur des variables d'état en temps réel

Il est difficile et coûteux de mesurer en continu les concentrations de biomasse et de substrat ainsi que le volume dans le réacteur. Pour cette raison et afin d'être en mesure d'appliquer la loi de contrôle pour la stratégie optimale, on utilise un observateur/estimateur pour estimer les variables d'état. Cette estimation se fait à partir de la variable de contrôle ($Q_{en}$) et d'un terme correcteur provenant de la mesure, en temps réel, de la concentration d'oxygène dissous (Moreno et Buitrón, 1998). Pour ce qui est de l'obtention de la variable du volume, on ne fait qu'intégrer la variable de contrôle, soit le débit d'entrée de l'alimentation ($Q_{en}$), dans le temps.

L'observateur/estimateur utilisé est un filtre de Kalman étendu (EKF) qui travaille en temps réel. Son fonctionnement est schématisé à la figure 3.2. Ainsi, à l'aide de la variable de contrôle, il estime les autres variables d'état (concentrations d'oxygène dissous, de biomasse et de substrat dans le réacteur). La valeur de l'oxygène dissous estimée est ensuite comparée avec la valeur de l'oxygène mesurée en continu par la sonde placée dans le réacteur. L'erreur entre les deux valeurs d'oxygène dissous est alors déterminée et un terme correcteur est ensuite appliqué au modèle afin de minimiser cette erreur et d'estimer de nouveau les variables d'état. Il est à noter que tout ce processus se fait simultanément.

Dans ce projet, le filtre de Kalman étendu (EKF) converge exponentiellement et localement (Vargas, 1999). Ce qui garantit que les variables d'état estimées convergent vers leurs valeurs réelles rapidement si les valeurs initiales (conditions initiales) sont suffisamment près des valeurs réelles. De plus, cette convergence ne peut se réaliser que si certains paramètres cinétiques ($\mu^*$, $S^*$ et $K_La$), entrés préalablement et utilisés par l'observateur/estimateur, sont semblables à ceux du réacteur réel.

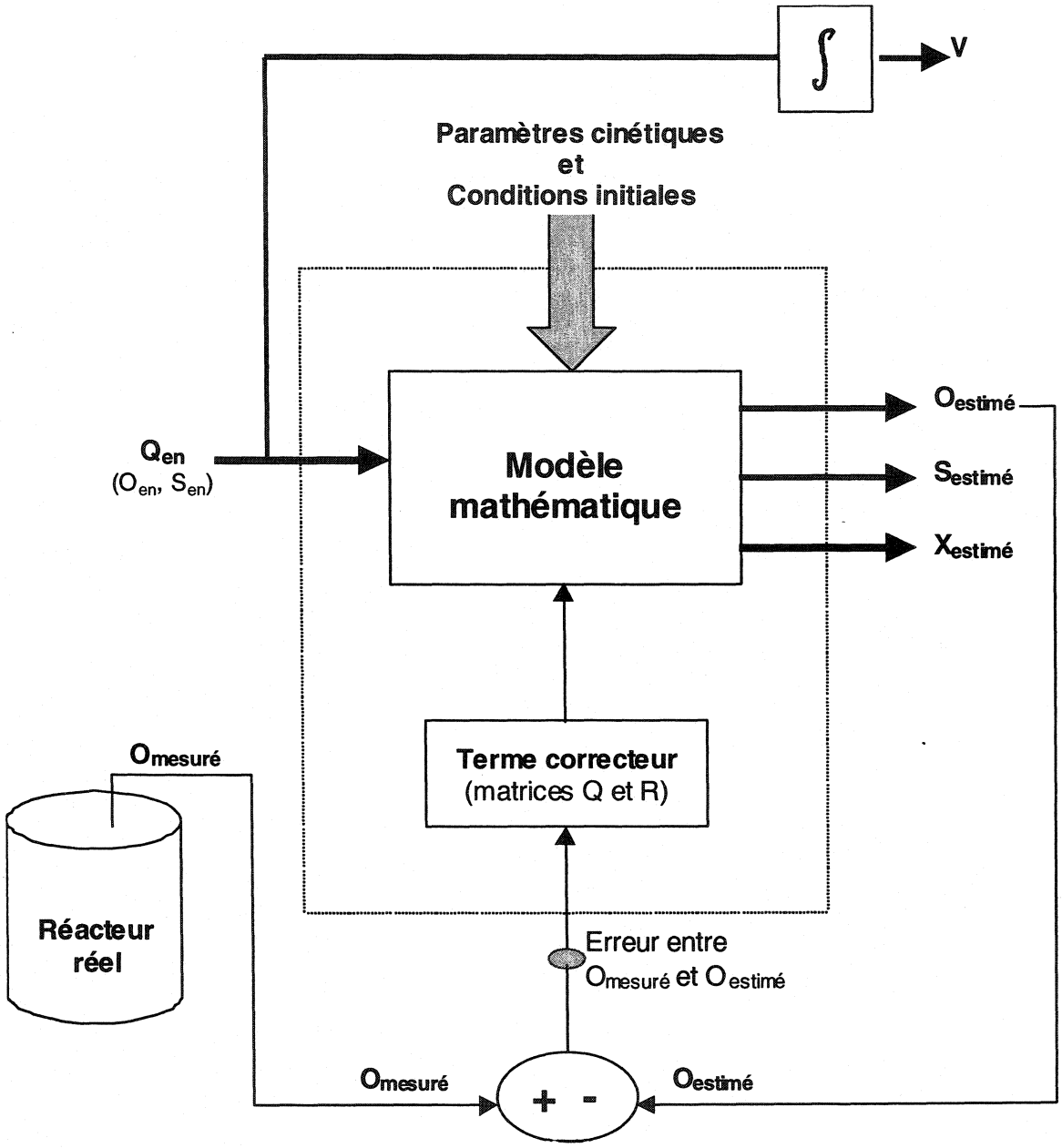



*Figure 3.2 Observateur/estimateur, filtre de Kalman étendu, en temps réel*

### 3.4 Système automatisé

L'automatisation du réacteur s'est faite avec un algorithme programmé en MATLAB à l'aide de SIMULINK et d'une carte d'acquisition de données dSPACE DS1102. Le contrôle visuel du procédé se réalise avec les programmes de visualisation TRACE et

COCKPIT. La figure 3.3 montre l'arrangement des différents programmes et équipements utilisés pour l'automatisation du procédé.

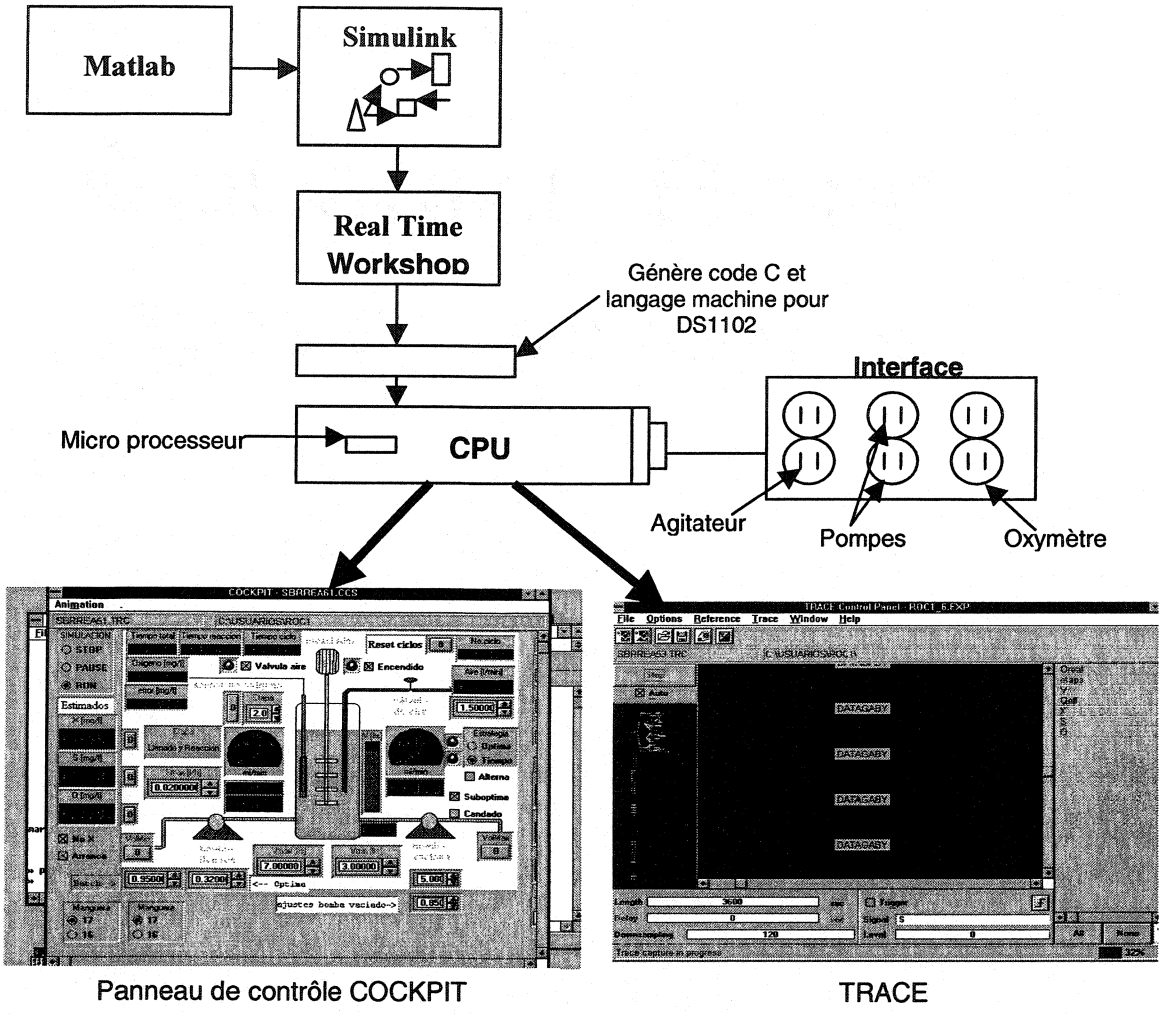



*Figure 3.3 Arrangement des différents programmes et équipements utilisés pour l'automatisation du procédé*

L'usager peut avec l'écran du panneau de contrôle (COCKPIT) modifier certains champs (voir figure 3.4) et ainsi contrôler le procédé s'il le désire. De plus, les valeurs de concentration d'oxygène dissous mesurée et estimée, les valeurs de concentration de

substrat et de biomasse estimées ainsi que la valeur du volume liquide sont observables en tout temps à partir de la première fenêtre du panneau de contrôle. La calibration des volumes de remplissage et de vidange se fait également dans cette fenêtre en ajustant les vitesses réelles des pompes à celles du panneau de contrôle.

Dans la seconde fenêtre du panneau de contrôle (figure 3.5), on retrouve les champs pour entrer les conditions initiales ainsi que les paramètres cinétiques du système pour assurer le bon fonctionnement de l'observateur/estimateur. On entre également la concentration de substrat dans le baril d'alimentation, le débit d'air, etc.

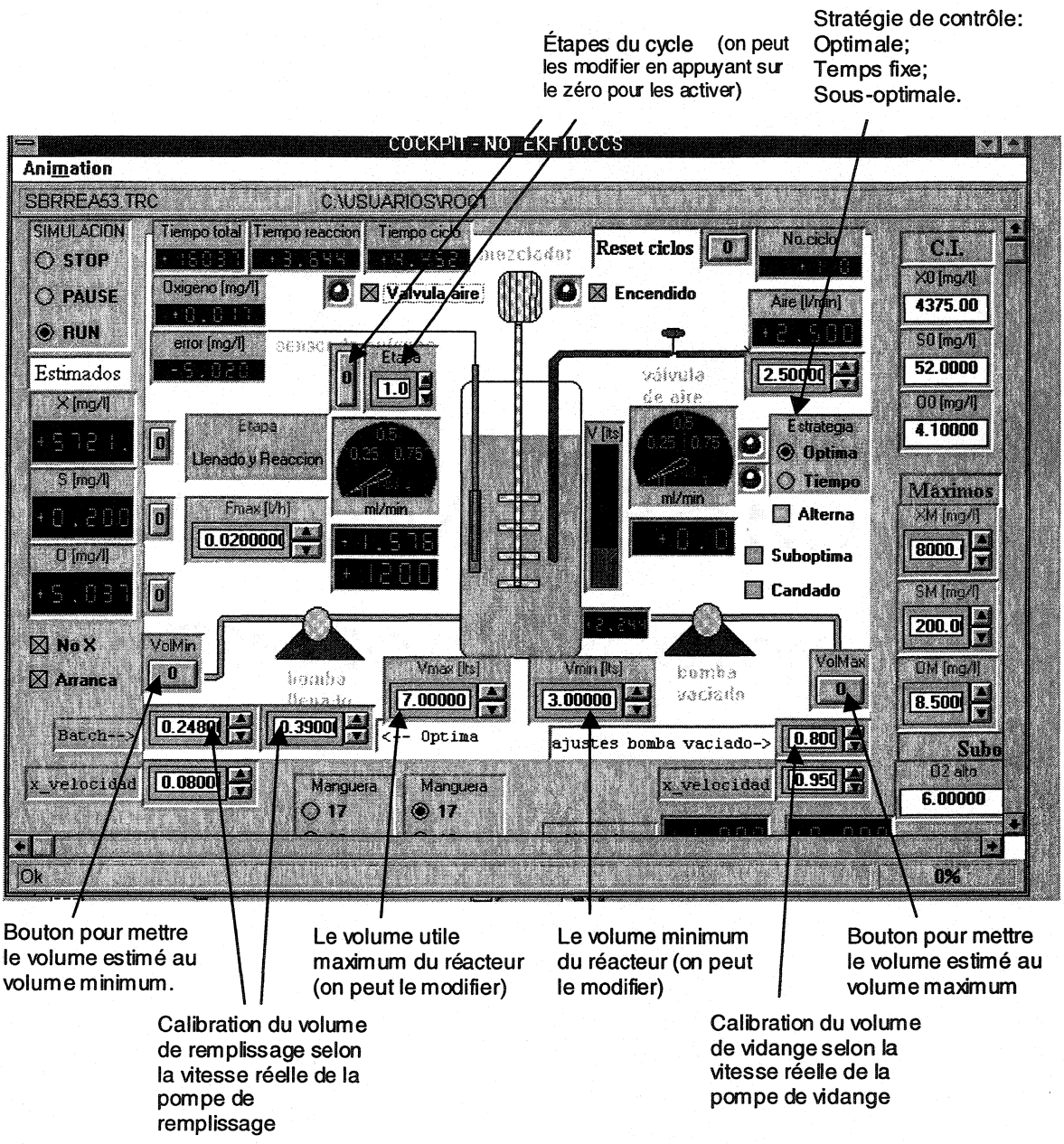



Figure 3.4 Première fenêtre du panneau de contrôle COCKPIT

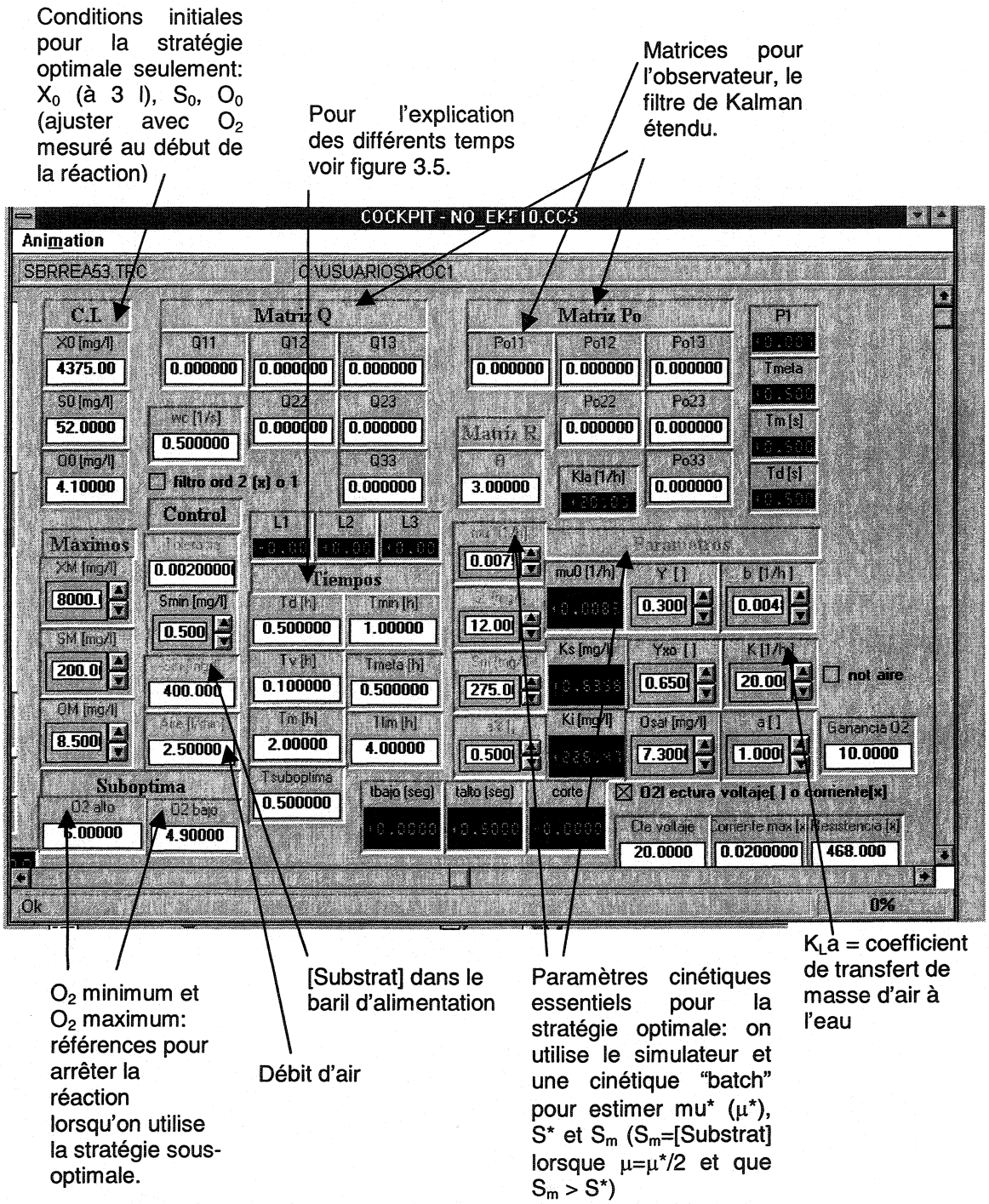



*Figure 3.5 Deuxième fenêtre du panneau de contrôle COCKPIT*

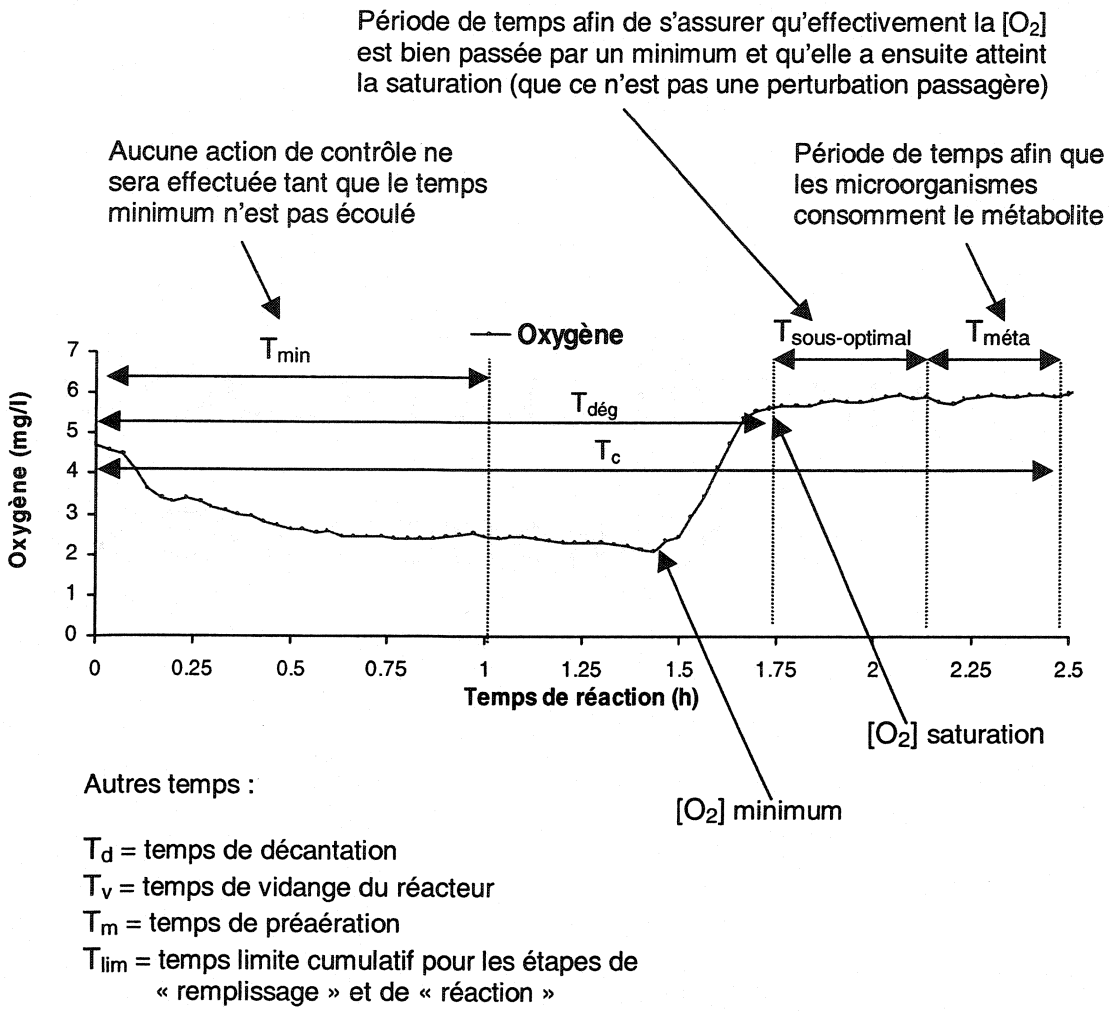



*Figure 3.6 Les différentes périodes de temps utilisées par le système automatisé*

Cependant, le système automatisé garde les données en MATLAB (évolution de chacune des variables d'état) tout au long du cycle de fonctionnement du réacteur grâce au programme TRACE.

Le fonctionnement global du système automatisé est schématisé à la figure 3.7. Cependant, lorsqu'on utilise la stratégie sous-optimale, cet algorithme de contrôle n'est pas nécessaire bien qu'il soit tout de même en fonction.

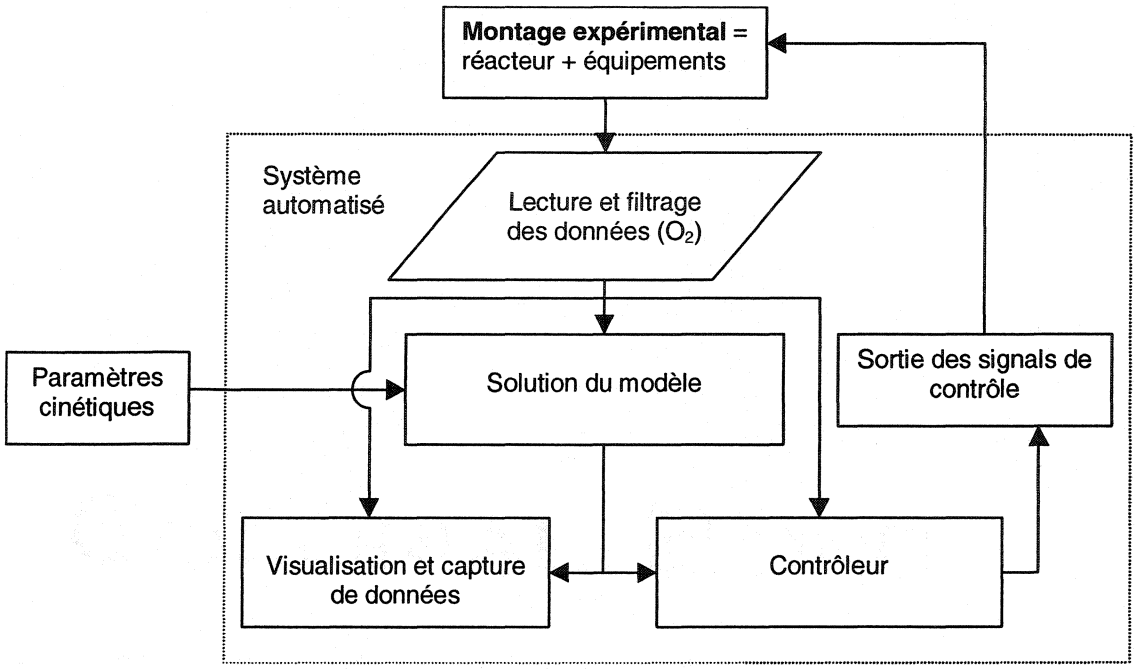



*Figure 3.7 Schématisation de l'algorithme de contrôle*

## 3.5. Détermination des paramètres cinétiques

Il est nécessaire de déterminer les paramètres cinétiques énumérés dans les paragraphes qui suivent pour appliquer et assurer le bon fonctionnement de la stratégie de contrôle optimale. L'obtention d'une cinétique de réaction « batch » sous stratégie de contrôle sous-optimale (le réacteur est d'abord rempli le plus rapidement possible et la réaction de biodégradation se déroule ensuite selon le rythme des microorganismes) permet de déterminer certains paramètres et d'utiliser les données réelles de la cinétique pour vérifier si les paramètres déterminés modélisent bien la réaction de biodégradation. En effet, on peut réévaluer et/ou vérifier ces paramètres à l'aide des courbes réelles d'oxygène dissous et du substrat de la cinétique et du simulateur BioReV.

### 3.5.1 Simulateur BioReV

BioReV (Bio Réacteur Virtuel) es un *logiciel* qui possède la capacité de simuler un bioréacteur biologique séquentiel aérobie utilisé pour la biodégradation de composés

toxiques. BioReV simule les courbes d'oxygène dissous et de substrat à l'aide des équations du modèle mathématique présentées à la sous-section 3.1 et du terme correcteur (voir observateur/estimateur d'état) et des différents paramètres cinétiques entrés par l'usager. Il peut ensuite tracer les courbes simulées sur les mêmes graphiques que les courbes réelles préalablement capturées. Les paramètres cinétiques ainsi que certaines variables de procédé sont entrés dans la fenêtre d'entrée de données du simulateur (voir figure 3.8). Il est ensuite possible de modifier certains paramètres pour en arriver à reproduire les courbes réelles avec les courbes simulées et ainsi modéliser le comportement du réacteur. Les paramètres qui permettent de reproduire le mieux possible les courbes réelles seront utilisés pour implanter la stratégie optimale.

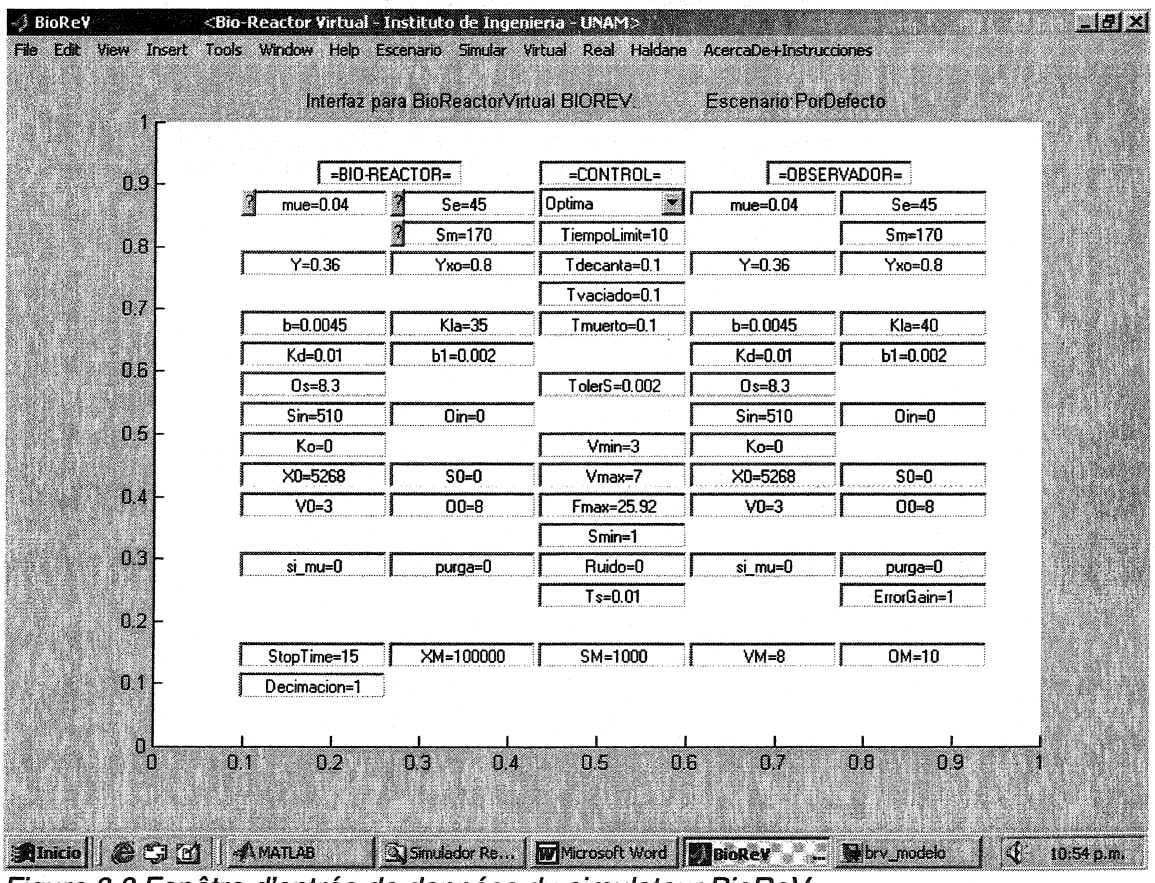



*Figure 3.8 Fenêtre d'entrée de données du simulateur BioReV*

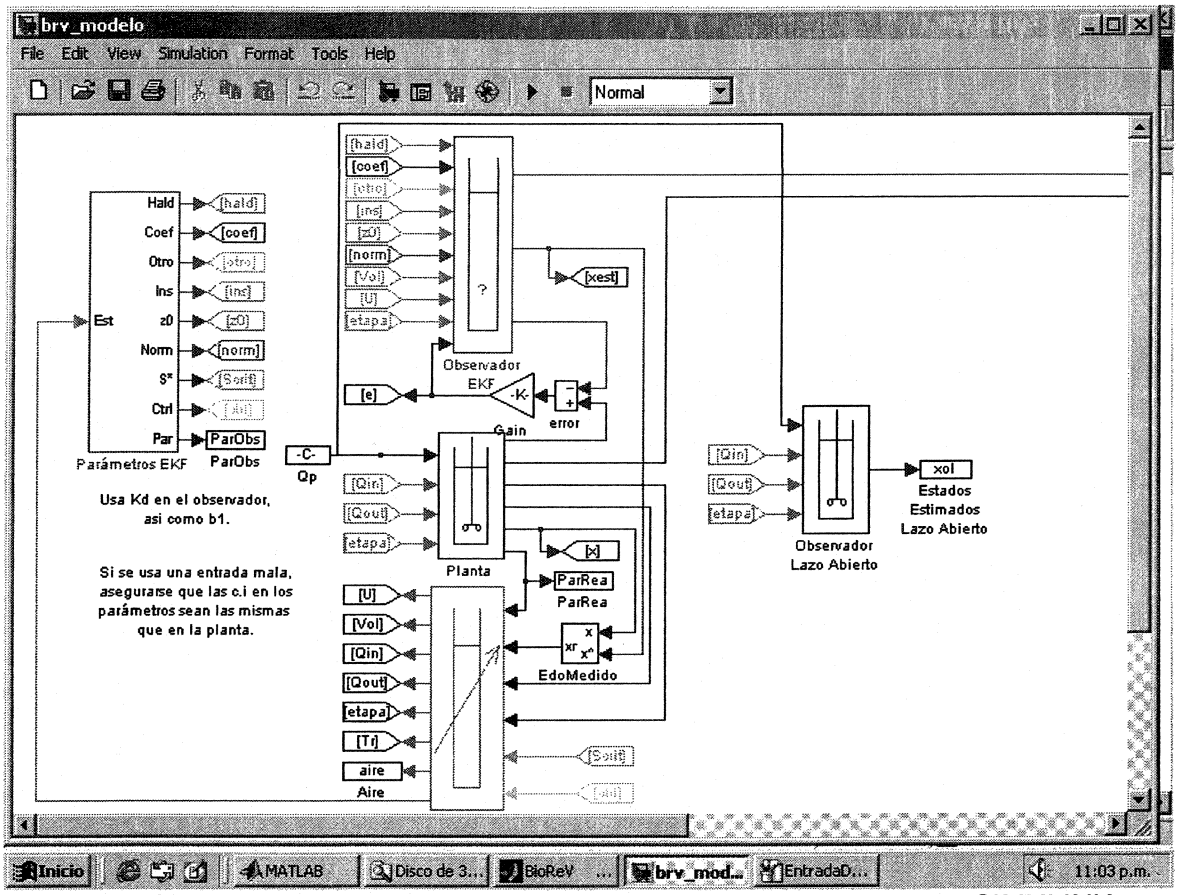



*Figure 3.9 Schématisation des différents blocs du simulateur BioReV avec SIMULINK*

### 3.5.2 Détermination des paramètres de la loi de Haldane : $\mu^*$, $\mu_{max}$, $K_I$, $K_S$ $S^*$ et $S_m$

Les paramètres cinétiques de la loi de Haldane sont déterminés à l'aide d'une cinétique de réaction « batch » sous la stratégie de contrôle sous-optimale. En effet, grâce à la cinétique de la réaction « batch », on peut déterminer la courbe de Haldane pour la cinétique en question et donc pour les microorganismes qui sont présents à ce moment-là dans le réacteur.

On utilise deux instructions programmées en MATLAB : « CineticaSustrato » et « EstimarHaldane » (Annexe A.1.) qui permettent d'entrer et de garder les données de la cinétique et d'estimer ensuite les paramètres de Haldane soit, $\mu^*$, $\mu_{max}$, $K_I$, $K_S$, $S^*$ et $S_m$ grâce aux équations (3.2), (3.5), (3.6) et (3.7). Dans une réaction « batch » sous stratégie sous-optimale, le réacteur se remplit le plus rapidement possible et ainsi,

durant presque toute la réaction, le débit d'entrée est nul ($Q_{en}$ = 0). L'équation (3.2) se réduit alors à :

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y_{x/s}} \cdot \mu \cdot X \tag{3.10}$$

Si on fait l'hypothèse que la concentration de biomasse (X) et que le coefficient de conversion biomasse/substrat ($Y_{x/s}$) sont constants tout au long de la réaction de biodégradation, la variation de la concentration en substrat se fait alors en fonction du taux de croissance ($\mu$). Si on réécrit l'équation (3.10) avec les équations (3.5) et (3.7), on obtient l'équation (3.11):

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{X \cdot \mu^* \cdot S}{Y_{x/s}} \left[ \frac{1 + 2\sqrt{\frac{K_S}{K_I}}}{K_S + S + \frac{S^2}{K_I}} \right] \tag{3.11}$$

La résolution des équations (3.6) et (3.11) permet de déterminer les paramètres de la loi de Haldane, en particulier, les paramètres $\mu^*$, $S^*$ et $S_m$ utilisés par le programme de contrôle (voir figure 3.4), en ajustant les coefficients de façon à minimiser l'erreur quadratique entre les données expérimentales et les données simulées pour l'équation 3.11 Quant au paramètre $S_m$, il est schématisé à la figure 2.3 et est déterminé par l'équation suivante :

$$S_m = \frac{K_I + 4S^* + \sqrt{K_I^2 + 8K_I S^* + 12S}}{2} \tag{3.12}$$

3.5.3 Détermination du coefficient de conversion biomasse/substrat : $Y_{x/s}$

Le coefficient de conversion relié à la masse de biomasse formée par gramme de substrat consommé ($Y_{x/s}$) peut varier en fonction du type de substrat, des microorganismes présents et des conditions environnementales durant la biodégradation. Cependant, plusieurs expériences ont montré que $Y_{x/s}$ reste constant pendant la dégradation (Buitrón et Capdeville, 1993). $Y_{x/s}$ se calcule en utilisant l'équation suivante :

$$Y_{x/s} = \frac{\Delta S_c \cdot n_c}{\Delta X \cdot V + \left(V_p \cdot X + \Delta V \cdot n_c \cdot X_{ef}\right)} \qquad (3.13)$$

où,

$\Delta Sc$ = concentration de substrat consommée durant un cycle, mg de 4-CP/cycle;

$n_c$ = nombre de cycles réalisés par jour;

$\Delta X$ = différence de concentration de biomasse dans le réacteur par jour, mg de MES/l-d;

V = volume d'opération du réacteur, l;

$V_p$ = volume de liqueur mixte purgé par jour, l/d;

X = concentration de biomasse dans le réacteur lors de la purge, mg de MES/l;

$\Delta V$ = volume d'échange (volume de vidange pour les solides à l'effluent), l;

$X_{ef}$ = concentration de biomasse à l'effluent, mg de MES/l.

Le calcul de $Y_{x/s}$ nous donne en moyenne la valeur de 0,3 mg MES/mg 4-CP. Buitrón (1993) rapporte la valeur moyenne de 0,26 ± 0,06 mg MES/mg 4-CP.

3.5.3. Détermination du coefficient de conversion biomasse/oxygène : $Y_{x/o}$

On a déterminé, de façon empirique, le coefficient de conversion relié à la quantité de la biomasse formée à partir d'une quantité d'oxygène consommé : $Y_{x/o}$. En effet, on donne

préalablement la valeur de 1 au coefficient de conversion de la biomasse à l'oxygène ($Y_{x/o}$) et on suppose que les autres paramètres cinétiques sont exacts. On ajuste ensuite la valeur de $Y_{x/o}$ de manière à ce que la courbe de l'oxygène dissous estimé se superpose à celle de l'oxygène dissous mesuré. Ainsi, la valeur de $Y_{x/o}$, qui nous permet de superposer les courbes d'oxygène dissous estimé et mesuré, est de 0,63 mg MES/mg d'$O_2$. Cette valeur de $Y_{x/o}$ reste dans la plage donnée par la table 5.11 (Bailey et Ollis, 1986) qui va de 1,5 à 0,17 g MVES/g d'$O_2$.

### 3.5.4 Détermination de $K_La$ et de b

Le coefficient de transfert de masse, $K_La$, se détermine dans le réacteur qui sera utilisé durant l'expérimentation avec la courbe de réaération. La courbe de réaération est générée lorsqu'on recommence à alimenter en air le réacteur jusqu'à saturation. Cette réaération se fait à la suite d'une période sans alimentation en substrat d'une durée de 2 heures et sans alimentation en air d'une durée d'une demi-heure. Le coefficient $K_La$ est déterminé à l'aide des données de la courbe de réaération et l'équation du transfert de masse qui suit :

$$\frac{dO}{dt} = K_L a \cdot (O_S - O) \tag{3.14}$$

où,

dO/dt = variation de la concentration d'oxygène dissous dans le temps, mg/l/h;

O = concentration d'oxygène dissous dans le réacteur, mg/l;

$O_S$ = concentration d'oxygène dissous à saturation dans le réacteur, mg/l;

$K_La$ = coefficient de transfert de masse, $h^{-1}$.

Cependant, si on considère que le débit d'air reste constant, on peut intégrer l'équation (3.14) entre les limites [0, t] (Metcalf and Eddy, 1996) et on obtient l'équation suivante :

$$\frac{O_S - O_t}{O_S - O_0} = e^{-K_L a \cdot t} \tag{3.15}$$

où,

$O_S$ = concentration d'oxygène dissous à saturation, mg/l;

$O_t$ = concentration d'oxygène dissous à un temps t dans le réacteur, mg/l;

$O_0$ = concentration initial d'oxygène dissous dans le réacteur, mg/l;

$K_La$ = coefficient de transfert de masse, $h^{-1}$;

t = temps, h.

Le coefficient de transfert de masse, $K_La$, et le taux spécifique de respiration endogène de la biomasse, b, ont été déterminés au départ à l'aide du simulateur BioReV et avec deux expériences conduites dans le réacteur utilisé lors de la seconde phase d'expérimentation soit, pour la stratégie de contrôle optimale (voir annexe A.3). La concentration de la biomasse ainsi que les autres variables comme la concentration d'oxygène à saturation, les coefficients de conversion, etc. étaient alors connus. La concentration d'oxygène à saturation fut initialement déterminée puis calibrée dans de l'eau distillée sans MES et saturée en air dont la température a été mesurée et dont la pression atmosphérique est connue. Les seules inconnues étaient $K_La$ et b.

L'expérience pour déterminer le taux de respiration endogène fut réalisée en premier car il n'est pas nécessaire de connaître $K_La$ pour déterminer b. Cette expérience a été réalisée en utilisant un volume de 3 litres (volume minimum du réacteur) et un volume de 7 litres (volume maximum du réacteur) après s'être assuré qu'il n'y avait plus de substrat dans le réacteur (période de jeûne d'environ 2 heures) et que le réacteur était saturé en oxygène dissous. L'alimentation en air a été alors arrêtée et une légère agitation afin de maintenir les microorganismes en suspension a été appliquée. On a alors enregistré les valeurs de la concentration d'oxygène dissous en fonction du temps. On a ensuite utilisé ces valeurs pour tracer les deux courbes de respiration endogène (à

un volume de 3 litres et à un volume de 7 litres) qui ont été gardées dans un document Excel. Ces courbes sont ensuite saisies par le simulateur et on ajuste alors la valeur de b jusqu'à ce qu'on puisse superposer la courbe d'oxygène dissous simulée à la courbe d'oxygène dissous réelle. Dans notre cas, l'ajustement des deux courbes séparément donne la même valeur de b soit, 0,0048 $h^{-1}$ (voir figure 3.10). Lors de cette détermination du taux de respiration endogène, il faut souligner que, bien qu'il y ait eu une période de jeûne pour les microorganismes, il est très probable que ceux-ci aient encore quelques réserves carbonées leur permettant de croître. Cependant, on fait l'hypothèse que ces réserves sont négligeables.

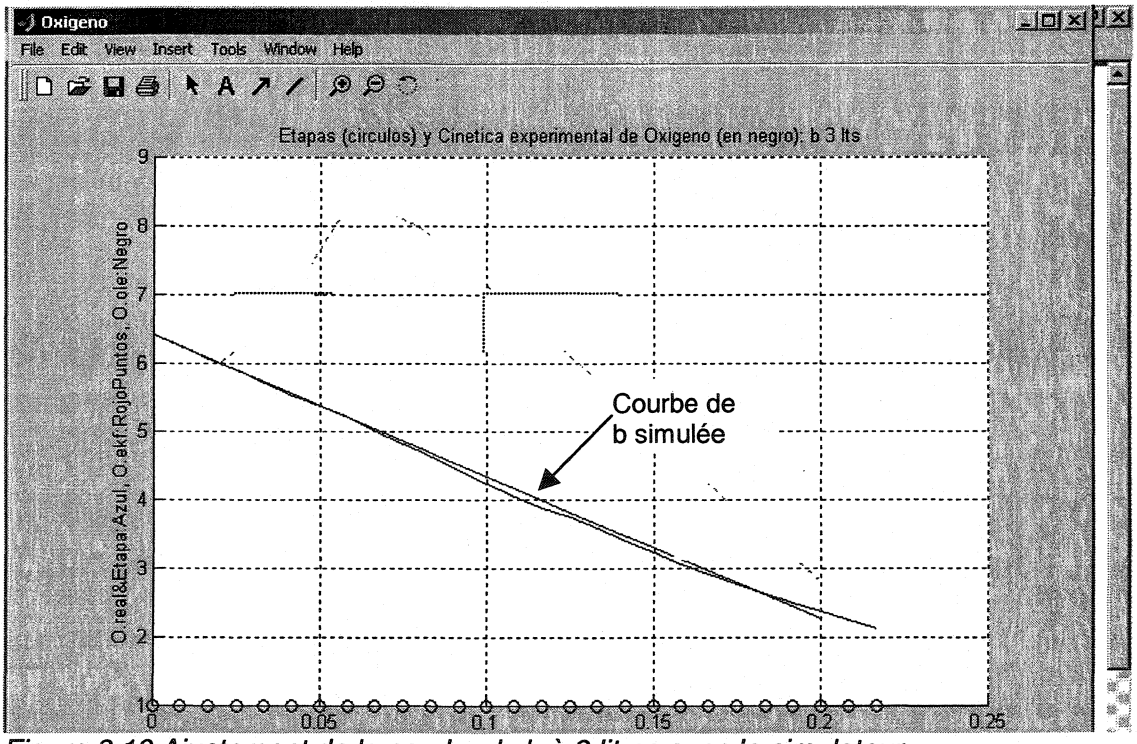



*Figure 3.10 Ajustement de la courbe de b à 3 litres avec le simulateur*

On réalise l'expérience pour déterminer le coefficient de transfert de masse $K_La$ tout de suite après l'expérience de détermination de b. Cette expérience a été également réalisée en utilisant un volume de 3 litres (volume minimum du réacteur) et un volume de 7 litres (volume maximum du réacteur). On s'est assuré qu'il n'y avait plus ou

presque de substrat dans le réacteur (période de jeûne d'environ 2 heures) et que la concentration en oxygène dissous dans le réacteur était à moins de 1 mg/l. Au moment où on réalimente en air (2 l/min) et que le réacteur est agité normalement (60 rpm), on commence à enregistrer les valeurs de la concentration en oxygène dissous en fonction du temps. Par la suite, ces valeurs sont utilisées pour tracer les deux courbes de réaération (à un volume de 3 litres et à un volume de 7 litres) qui sont ensuite gardées dans un document Excel. Ces courbes de réaération sont saisies par le simulateur. Pour chacune des courbes de réaération, on ajuste alors la valeur de $K_La$ jusqu'à ce que la courbe simulée superpose la courbe de réaération réelle. L'ajustement de la courbe à 3 litres donne une valeur de $K_La$ de 34 $h^{-1}$ et l'ajustement de la courbe à 7 litres donne une valeur de $K_La$ de 18 $h^{-1}$ (voir figure 3.11).

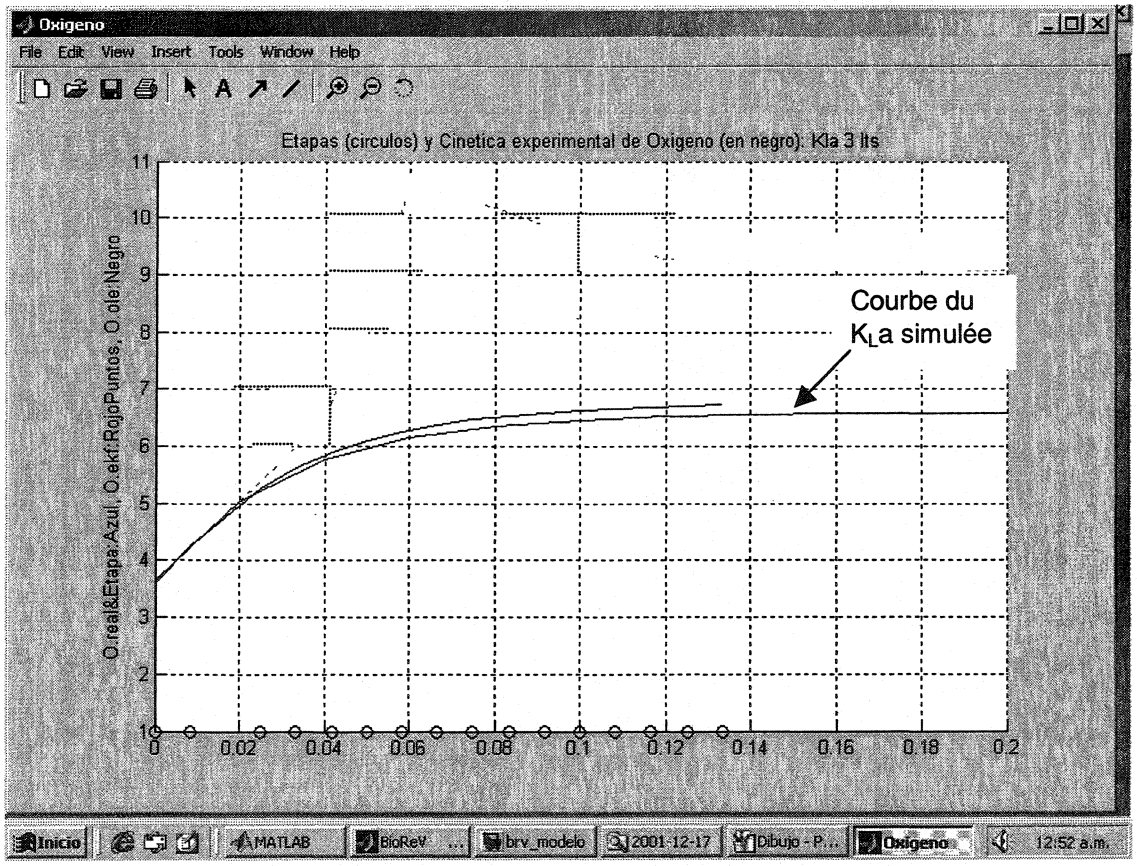



*Figure 3.11 Ajustement de la courbe de $K_La$ à 3 litres avec le simulateur*

Cette variation du $K_La$ peut s'expliquer par le fait que, lors de l'application de la stratégie optimale, le volume varie tout au long de la réaction. Cependant, le fait que le $K_La$ diminue en fonction du volume est probablement dû à la géométrie du réacteur (voir annexe A.3) puisque la forme conique (de 0 à 3 litres) permet plus de temps de contact que la partie supérieure conique évasé (de 3 à 7 litres). De plus, la quantité d'air versus le volume de liquide est plus importante à 3 litres qu'à 7 litres. Suite à ces expériences, l'algorithme de contrôle pour la stratégie optimale a été modifié afin que la valeur du coefficient de transfert de masse varie linéairement en fonction de l'inverse du volume réel du réacteur comme le montre la formule qui suit :

$$K_L a = K_L a_{min} \cdot \left( \frac{V_{max}}{V_{réel}} \right)^{\alpha} \tag{3.16}$$

où,

$K_La_{min}$ = la valeur minimal de $K_La$ (lorsque $V_{réel} = V_{max}$ - dans notre cas, $K_La_{min} = 18\ h^{-1}$);

$V_{max}$ = volume liquide maximal (7 litres);

$V_{réel}$ = volume liquide réel (de 3 à 7 litres);

$\alpha$ = paramètre de corrélation afin d'ajuster le modèle ($\alpha = 1$).

Schügerl et Bellgardt (2000), mentionnent cette variation du $K_La$ en fonction de l'inverse du volume. Ils proposent d'ailleurs le modèle suivant :

$$K_L a = K_L a_{max} \cdot \left[ \frac{N_{St}(t)}{N_{Stmax}} \right]^{3\alpha} \cdot \left[ \frac{F_{nG}(t)}{F_{nGmax}} \right]^{\beta} \cdot \left[ \frac{V_{Lmin}}{V_L(t)} \right]^{\alpha} \tag{3.17}$$

où,

$N_{Stmax}$ = la vitesse maximale de l'agitation;

$F_{nGmax}$ = taux d'aération maximal;

$V_{Lmin}$ = volume minimal utile;

$K_La_{max}$ = la valeur maximale de $K_La$;

$\alpha$, $\beta$ = paramètres de corrélation.

Généralement, la vitesse de l'agitation, le taux d'aération et le volume sont pratiquement fixes tout au long de la réaction. Par contre, lors de l'utilisation de la stratégie de contrôle optimale, on rappelle que le volume varie dans le temps.

### 3.5.5 Détermination de $k_d$

Le paramètre $k_d$ représente taux de décomposition endogène dû à l'énergie utilisée pour le maintien cellulaire, à la mortalité et à la prédation (Metcalf & Eddy, 1996). Dans le rapport technique no 9 de la IWA (2000) on donne comme valeur typique à 20°C un $k_d$ de 0,62 $d^{-1}$ (en MVES). Cependant, on mentionne dans ce rapport (p. 24) que les valeurs rapportées pour $k_d$ varient beaucoup. En effet, on rapporte des valeurs aussi faibles que 0,05 $d^{-1}$ (en MVES) pour des eaux usées domestiques aux États-Unis et aussi élevées que 1,6 $d^{-1}$ (en MVES) pour des eaux usées d'un procédé alimentaire. Metcalf & Eddy (2003), donnent une plage de 0,06 à 0,15 g MVES/g MVES/d pour des eaux usées domestiques. Dans ce travail, on utilise la valeur de 0,24 $d^{-1}$ en MES (soit environ 0,216 $d^{-1}$ en MVES car il a été déterminé en laboratoire qu'environ 90% des MES sont des MVES) puisque l'effluent à traiter contient des concentrations élevées en composé toxique.

# CHAPITRE 4
# RÉSULTATS

Dans ce chapitre, les résultats obtenus lors de chacune des phases d'expérimentation sont présentés séparément. Pour chaque phase, le comportement général du système est montré ainsi que les cinétiques des réactions avant, durant et après les différents pics de concentration. L'impact des pics de concentration est ensuite analysé pour chacune des stratégies de contrôle et ce, à l'aide des variables de procédé.

## 4.1 Stratégie sous-optimale

### 4.1.1 Comportement général du système

Le réacteur fut opéré pendant 475 cycles (90 jours) durant la stratégie sous-optimale. Les figures 4.1 à 4.4 montrent le comportement général du système. Pour plus de détails sur le comportement du système, voir annexe A.4 dans la partie pour la stratégie sous-optimale. Le réacteur est habituellement opéré à une concentration de 350 mg/l de 4-chlorophénol dans l'alimentation et à des taux de charge volumétrique et massique dans le réacteur de 1,45 g 4-CP/l/d et de 0,5 g 4-CP/g MES/d respectivement. Lorsque les microorganismes sont acclimatés, les pics de concentration de 4-chlorophénol sont alors introduits. On remarque, entre autres, que le rendement épuratoire est particulièrement élevé pour ce qui est de l'élimination du 4-chlorophénol (plus de 98% d'efficacité). Le taux spécifique de dégradation ($q_x$) varie de 20 à 40 mg 4-CP/mg MES/h environ (figure 4.2). Cependant, lors de l'introduction du pic de 1050 mg 4-CP/l, le $q_x$ diminue à moins de 5 mg 4-CP/mg MES/h. La moyenne des MES dans le réacteur est environ de 2920 mg/l et l'indice de volume de boues moyen est de 25 ml/g, ce qui indique une excellente décantabilité des boues (voir figure 4.1). Pour ce qui est de l'activité respirométrique avec le 4-CP comme seule source de carbone, on remarque qu'elle est élevée jusqu'au moment où le pic de 1050 mg 4-CP/l est introduit (figure 4.3). Après ce pic, elle diminue substantiellement.

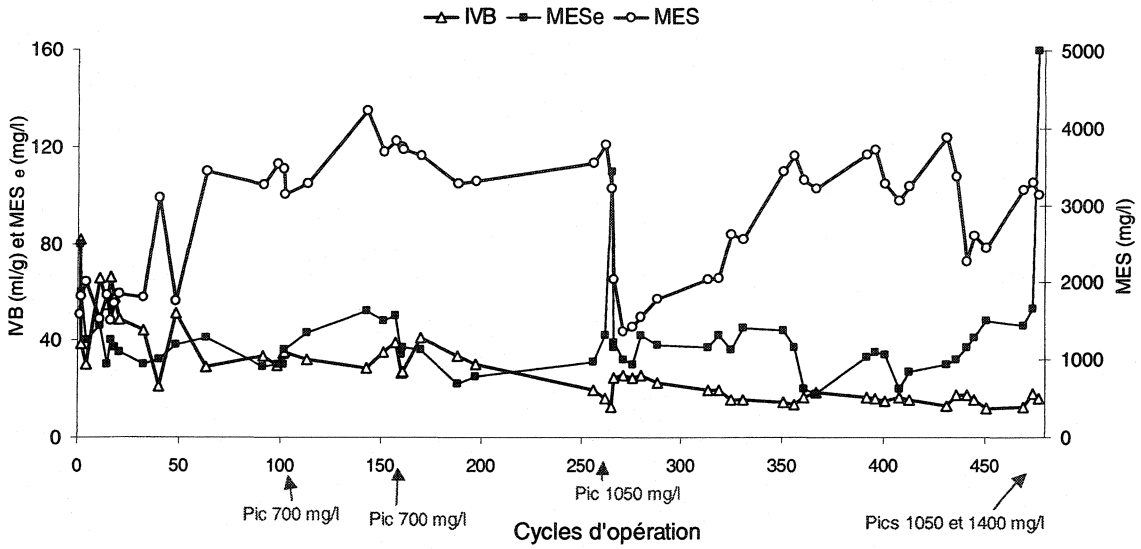



*Figure 4.1 Solides dans le réacteur et à l'effluent et indice de volume de boues*

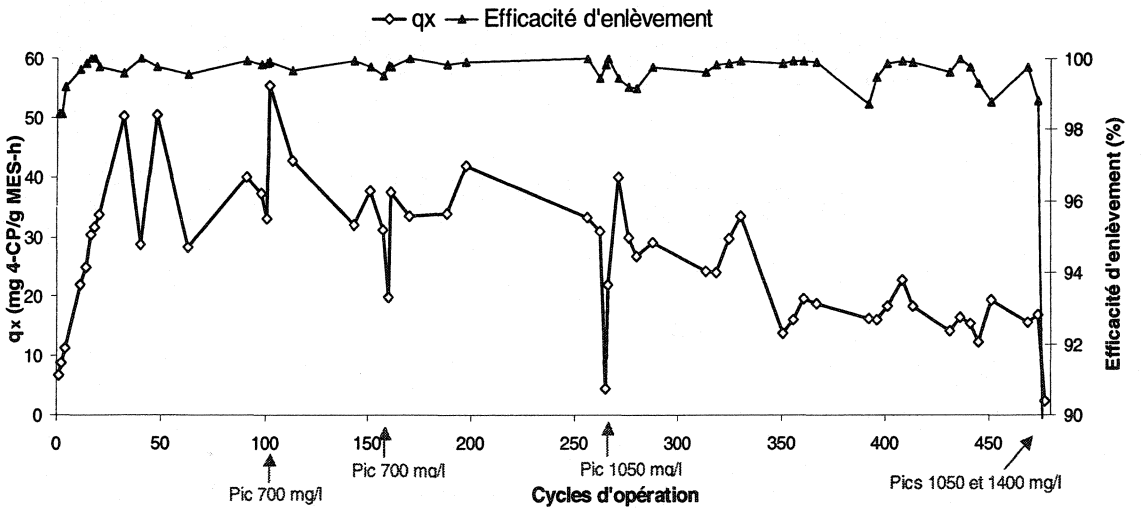



*Figure 4.2 Taux spécifique de dégradation et efficacité d'enlèvement*

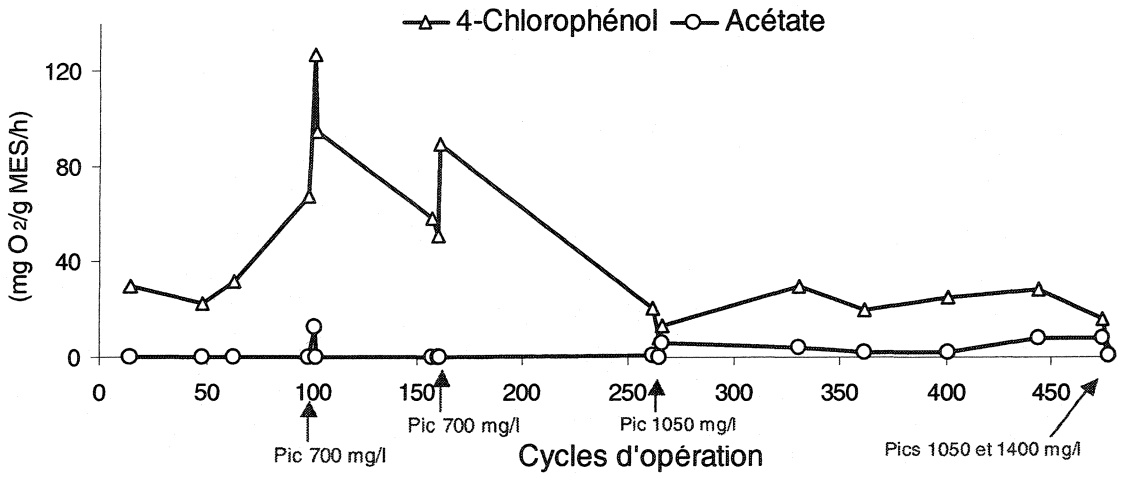



*Figure 4.3 Activité respirométrique avec 4-CP et acétate comme sources de carbone*

### 4.1.2 Cinétiques des pics de concentration de 4-chlorophénol

Lors de l'introduction de chacun des pics de concentration de 4-chlorophénol dans le réacteur, les cinétiques de dégradation pour les réactions avant, durant et après le pic sont exécutées. Dans cette partie, ces cinétiques sont présentées pour chacun des pics.

*Pic de 700 mg/l*

La figure 4.4. montre les cinétiques des réactions avant, durant et après l'introduction du pic de 700 mg 4-CP/l. On remarque que le temps de dégradation passe de 1,5 heure avant le pic de 700 mg/l à environ 3 heures durant le pic. On récupère ensuite le temps de dégradation de 1,5 heure lors de la réaction après le pic de 700 mg/l. Lors de l'introduction du pic de 700 mg 4-CP/l, la température dans le réacteur est de 20 °C et les taux de charge volumétrique et massique durant le pic sont, respectivement, de 2,13 g 4-CP/l/d et de 0,62 g 4-CP/g MES/d dans le réacteur. Les figures 4.5 à 4.7 donnent les différentes valeurs de certaines variables de procédé soit le taux spécifique de dégradation, les solides et l'activité respirométrique pour chacune des cinétiques avant, durant et après le pic.

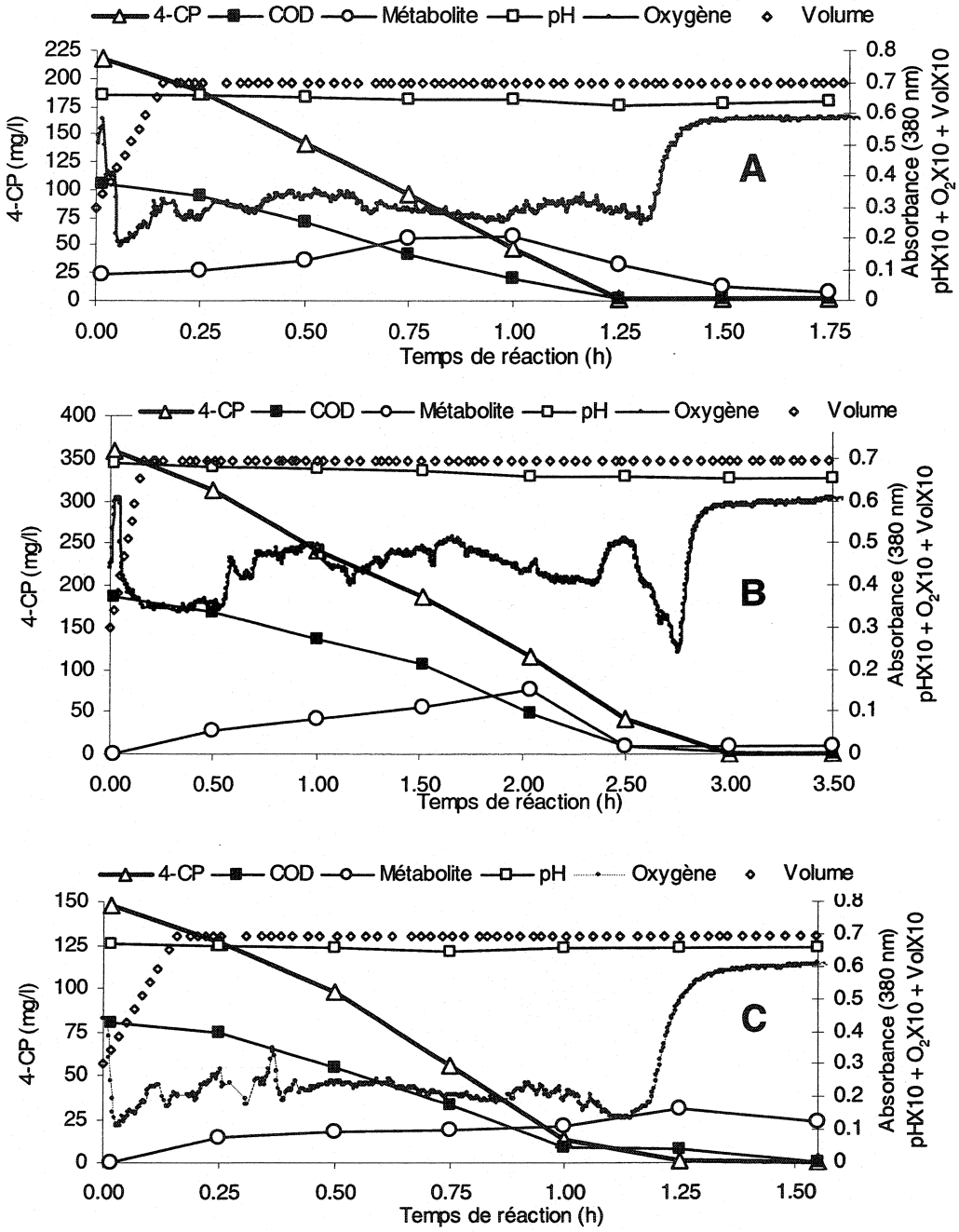



*Figure 4.4 Cinétiques de dégradation obtenues avant (A), durant (B) et après (C) le pic de 700 mg 4-CP/l (MES dans le réacteur sont en moyenne de 3370 mg/l).*

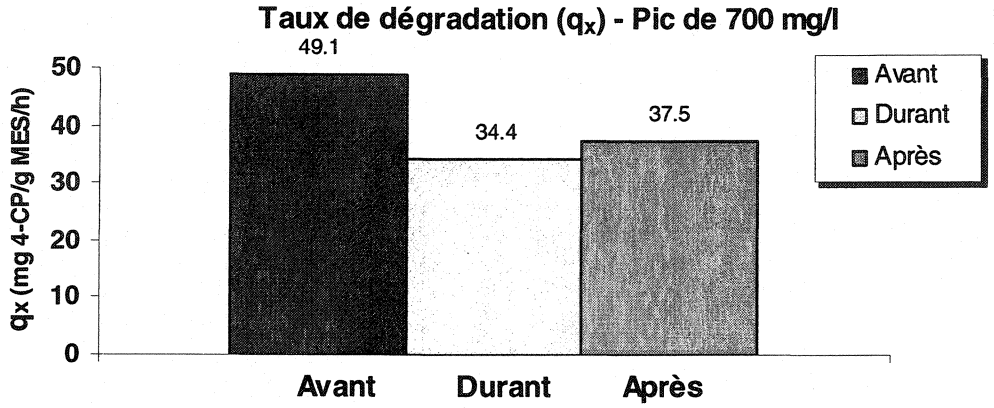



*Figure 4.5 Taux spécifique de dégradation ($q_x$) avant, durant et après le pic de 700 mg/l*

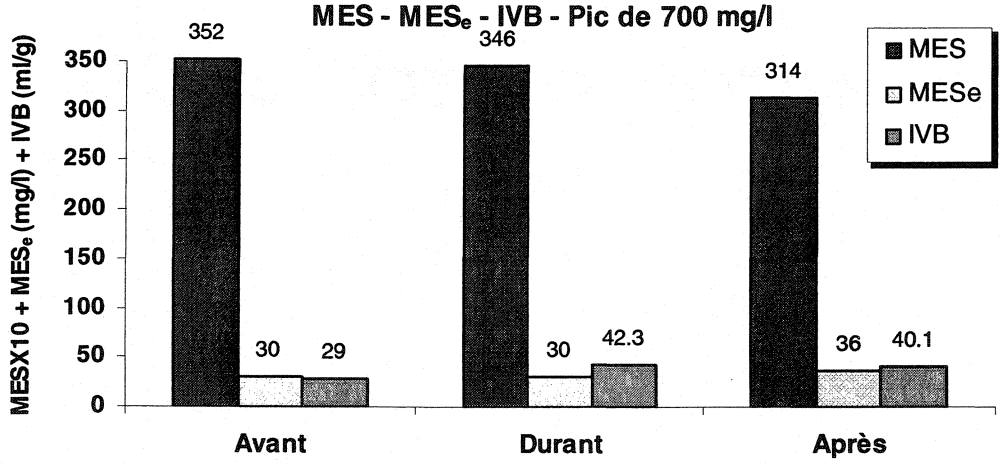



*Figure 4.6 Solides avant, durant et après le pic de 700 mg/l de 4-CP*

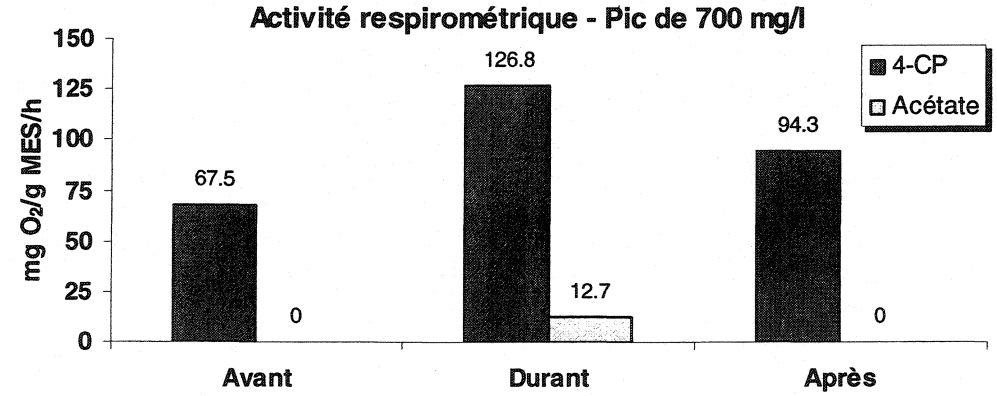



*Figure 4.7 Activité respirométrique avant, durant et après le pic de 700 mg/l de 4-CP*

*Pic de 1050 mg/l*

La figure 4.8 présente les cinétiques avant, durant et après l'introduction du pic de 1050 mg 4-CP/l. Le temps de dégradation de la réaction avant le pic est de 1,5 heure. Cependant, le temps de réaction durant le pic de 1050 mg/l augmente à plus de 35 heures, soit 23 fois plus élevé qu'avant le pic et ce, même si la concentration dans l'alimentation n'a que triplé. Quant au temps de réaction pour la réaction après le pic, il est de 5 heures. À noter que la température dans le réacteur lors de ces 3 réactions était de 18 °C et que les taux de charge volumétrique et massique durant le pic de 1050 mg 4-CP/l sont, respectivement, de 0,324 g 4-CP/l/d et de 0,101 g 4-CP/g MES/d dans le réacteur.

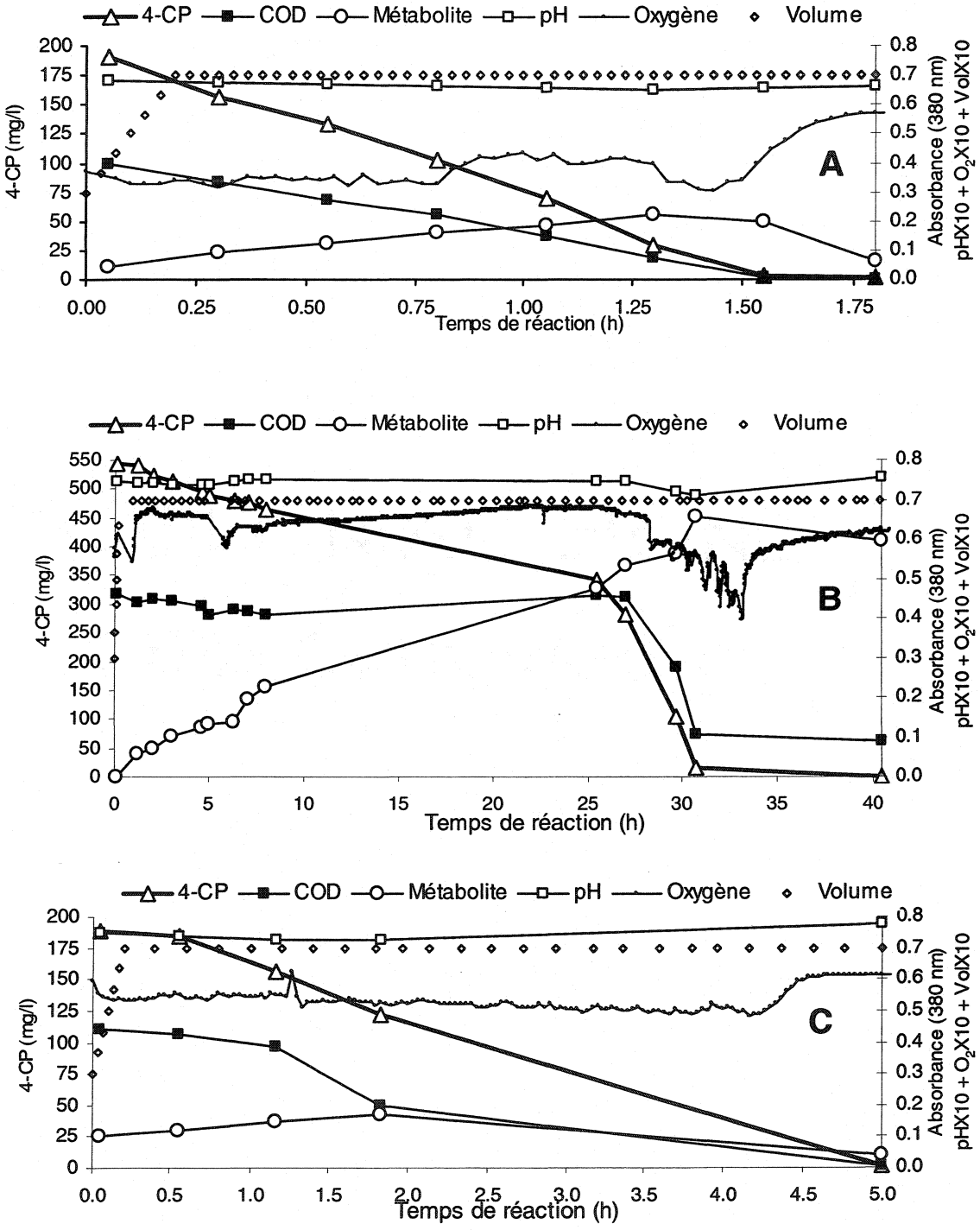



*Figure 4.8 Cinétiques de dégradation obtenues avant (A), durant (B) et après (C) le pic de 1050 mg 4-CP/l (MES dans le réacteur sont en moyenne de 3010 mg/l).*

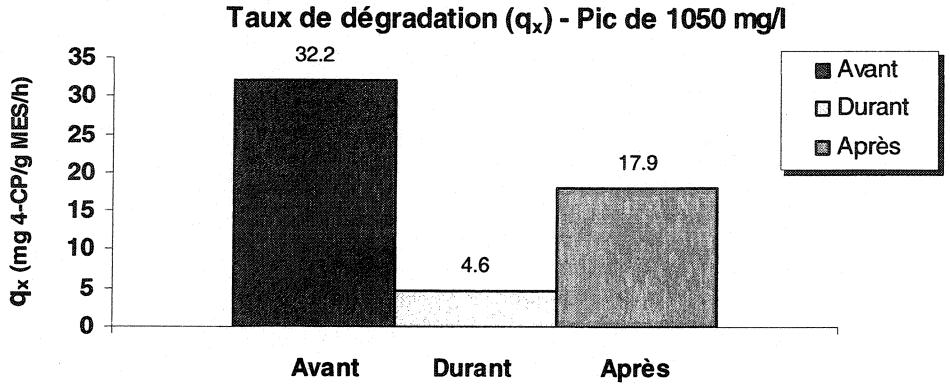



*Figure 4.9 Taux spécifique de dégradation ($q_x$) avant, durant et après le pic de 1050 mg 4-CP/l*

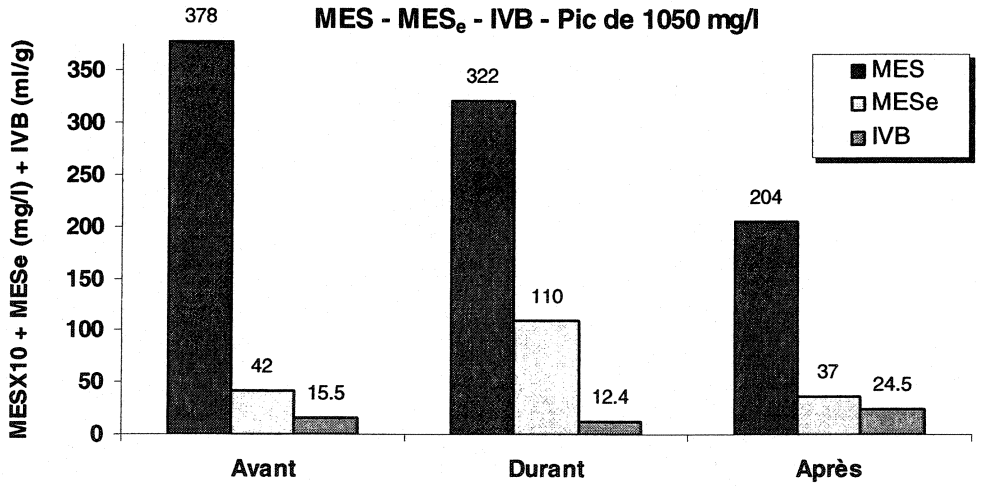



*Figure 4.10 Solides avant, durant et après le pic de 1050 mg 4-CP/l*

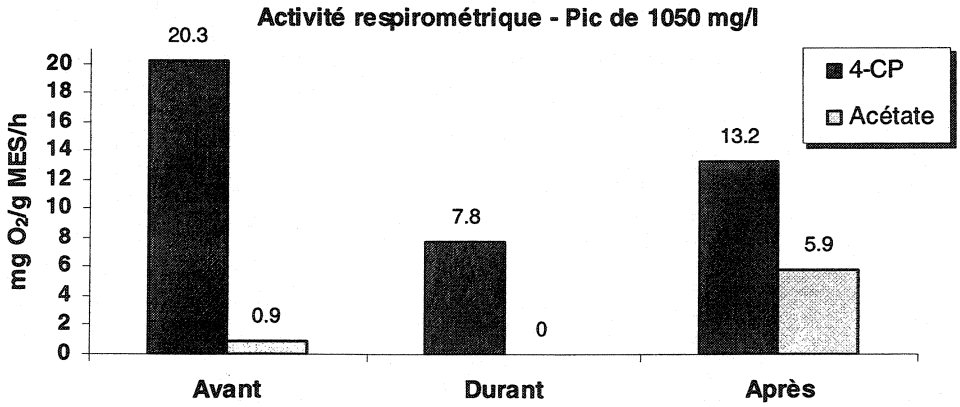



*Figure 4.11 Activité respirométrique avant, durant et après le pic de 1050 mg 4-CP/l*

*Pic de 1400 mg/l*

La figure 4.12 montre les cinétiques des réactions avant et durant le pic de 1400 mg/l de 4-chlorophénol. Il n'y a pas eu de cinétique de réaction après le pic de concentration de 1400 mg/l parce que les microorganismes ne respirent plus (activité respirométrique nulle) suite à l'introduction du pic. Le temps de dégradation avant le pic de 1400 mg/l est d'environ 2,25 heures. Cependant, le temps de réaction durant le pic n'a pas été défini puisque la réaction a été arrêtée. L'arrêt de la réaction est dû à l'inactivité respirométrique des microorganismes. La température de l'eau dans le réacteur était de 14,5 °C.

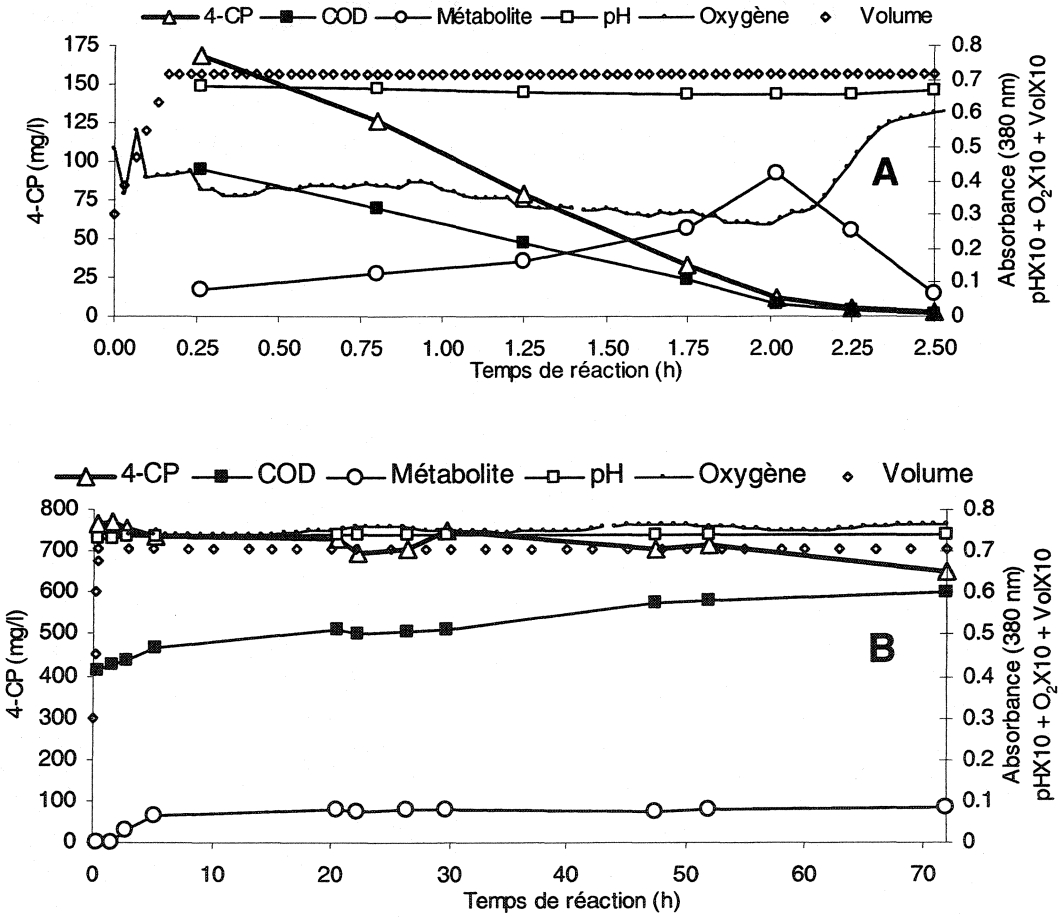



*Figure 4.12 Cinétiques de dégradation obtenues avant (A) et durant (B) le pic de 1400 mg/l (MES dans le réacteur sont en moyenne de 2870 mg/l).*

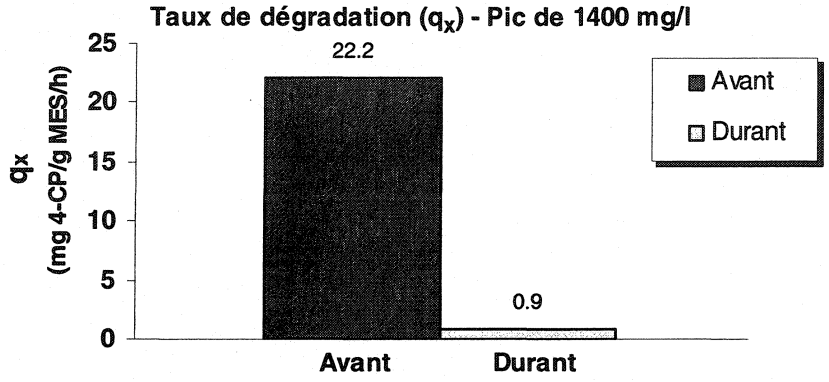



*Figure 4.13 Taux spécifique de dégradation ($q_x$) avant et durant le pic de 1400 mg 4-CP/l*

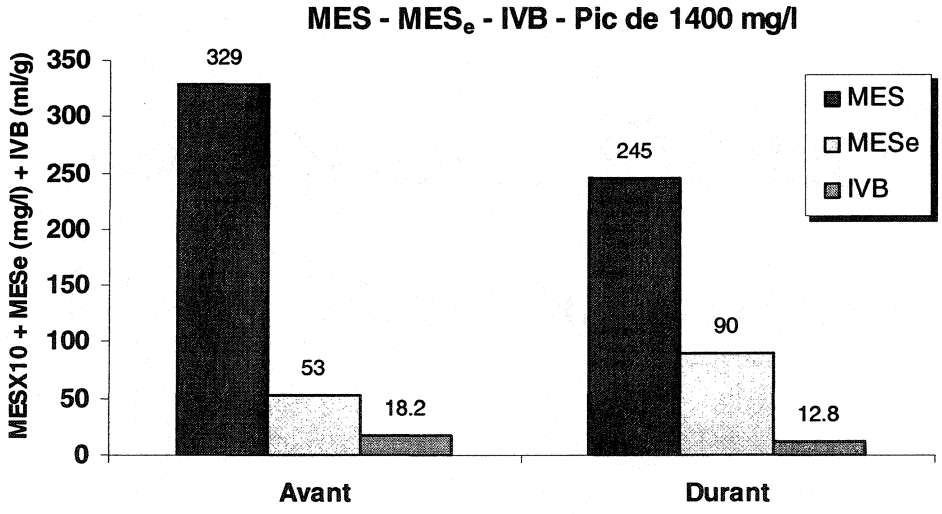



*Figure 4.14 Solides avant et durant le pic de 1400 mg/l de 4-CP*

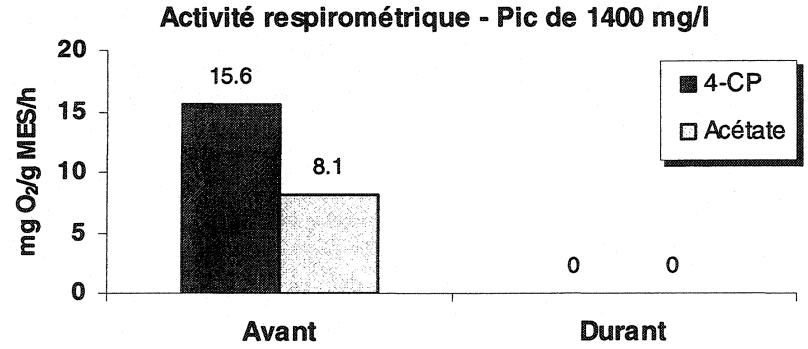



*Figure 4.15 Activité respirométrique avant et durant le pic de 1400 mg/l de 4-CP*

### 4.1.3. Analyse des résultats

L'analyse des résultats se fera en considérant l'impact de chacun des pics de concentration sur chacune des variables de procédé suivantes :

*Temps de dégradation*

On remarque que le temps de dégradation de la réaction du pic de 700 mg/l de 4-chlorophénol, qui est d'environ 3 heures, est le double du temps de dégradation de la cinétique avant à 350 mg/l. Ce qui est explicable du fait qu'on ait doublé la concentration de substrat dans l'alimentation. Après le pic de 700 mg/l, le temps de dégradation revient à moins d'une heure et demie. Cependant, lors de l'introduction du pic de 1050 mg/l de 4-chlorophénol, le temps de dégradation augmente considérablement. Il passe de 1,5 heures pour la cinétique avant le pic à 35 heures durant le pic de 1050 mg/l, soit 23 fois plus long alors qu'on a seulement triplé la concentration de substrat dans l'alimentation. De plus, on ne récupère pas le temps de dégradation pour la cinétique après le pic de 1050 mg/l puisqu'on obtient un temps de dégradation de 5 heures au lieu de 1,5 heures pour la cinétique avant. Pour ce qui est du temps de dégradation du pic de 1400 mg/l, il n'a pu être déterminé parce que la réaction a été arrêtée suite au fait que les microorganismes ne semblaient pas dégrader le substrat (voir figure 4.12 – durant le pic). Toutefois, le temps de dégradation pour ce pic est plus grand que 72 heures.

*Présence de métabolite (absorbance)*

Avant, durant et après le pic de 700 mg/l de 4-chlorophénol, il n'y a pas d'accumulation de métabolite. Cependant, durant la réaction du pic de 1050 mg/l, il y a une grande accumulation de métabolite (après 35 heures de réaction on mesure plus de 0,6 d'absorbance à 380 nm). Cette accumulation montre que les microorganismes sont en difficulté, plus particulièrement parce qu'ils ne réussissent pas à consommer cette accumulation de métabolite avant la fin de la réaction. Lors de la cinétique après le pic de 1050 mg/l, on observe qu'il y aussi une accumulation de métabolite. Même si cette

accumulation est moindre que lors du pic, la concentration dans l'alimentation est diminuée de moitié. Elle passe donc de 350 mg/l à 175 mg/l de 4-chlorophénol pour les cycles qui suivent. Pour le pic de 1400 mg/l, il n'y a même pas de production de métabolite puisque les microorganismes ne semblent pas dégrader le substrat.

*Température*

Les valeurs de la température de l'eau à l'intérieur du réacteur avant, durant et après les pics de concentration de 700 et de 1050 mg/l de 4-chlorophénol sont constantes et appartiennent à l'intervalle préalablement énoncé de 20 ± 2 °C. Toutefois, à cause du bris du chauffe-eau, la valeur de la température de l'eau à l'intérieur du réacteur est de 14,5 °C pour les cinétiques avant et durant le pic de 1400 mg/l. La baisse de la température de l'eau à l'intérieur du réacteur affecte directement le travail des microorganismes qui dégradent plus lentement lorsque la température est plus basse.

*MES, $MES_e$ et IVB*

Il y a peu de perte de solides à l'effluent après le pic de 700 mg/l bien que les $MES_e$ soient plus élevées que 30 mg/l lors de la cinétique après le pic (36 mg/l de $MES_e$). Il est également à noter qu'il y a une erreur de 9% dans la détermination des MES dans le réacteur pour la réaction après le pic de 700 mg/l. L'IVB reste stable et montre une excellente décantabilité de la biomasse.

Durant le pic de 1050 mg/l, il y a une perte de solides à l'effluent de 110 mg/l de $MES_e$ soit plus de 3,5 fois la quantité de solides maximum permise. On note aussi qu'il y a des erreurs dans la détermination des MES dans le réacteur de 14% et de 35% pour les réactions durant et après le pic respectivement. Durant le pic de 1050 mg/l, l'aspect de la biomasse change et devient granulaire (Beun et al, 1999). Ainsi l'IVB reste stable et sous les 30 ml/g pour les réactions durant et après le pic de 1050 mg/l.

Pour le pic de 1400 mg/l, il y a une erreur notable de 25% dans la détermination des MES dans le réacteur qui est probablement due à une manipulation entre la réaction

avant et la réaction durant le pic. Les solides à l'effluent sont trois fois plus élevés que la limite de 30 mg/l de $MES_e$ pour la réaction durant le pic de 1400 mg/l. L'IVB reste stable et très bas, entre autres à cause de la biomasse granulaire.

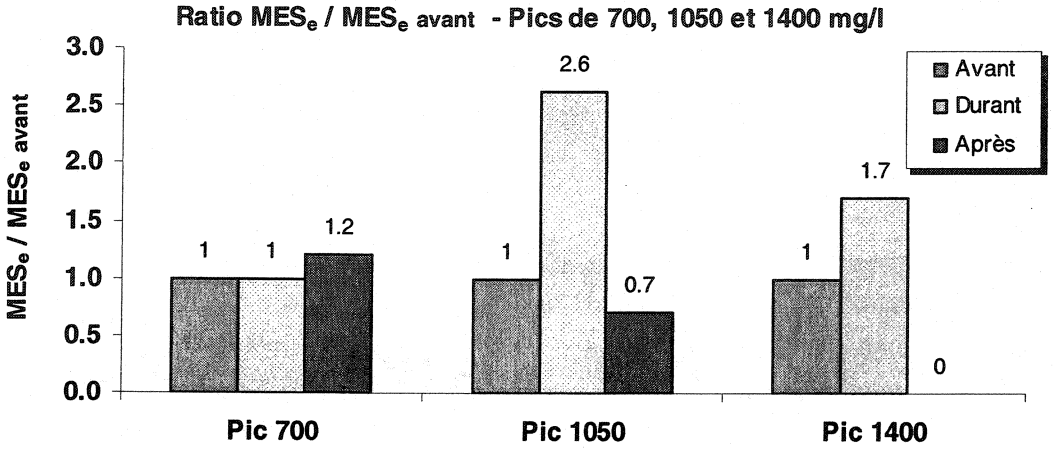



*Figure 4.16 Ratio $MES_e$ / $MES_e$ avant pour chacun des pics de 700, 1050 et 1400 mg/l*

*Concentration de substrat et taux de charge*

Pour les réactions avant, durant et après le pic de 700 mg/l, la concentration de 4-chlorophénol diminue presque linéairement et de manière constante de même que pour les cinétiques de réaction avant les pics de 1050 et 1400 mg/l. Seulement à la toute fin de ces réactions, on observe un changement de pente qui indique un ralentissement de la réaction. Pour ce qui est des taux de charge, le taux de charge volumétrique augmente durant le pic de 700 mg 4-CP/l. En effet, il passe de 1,8 à 2,2 g 4-CP/l/d, soit 2,2 grammes de 4-CP ajouté par litre de réacteur par durée de temps cycle exprimée en jour. Cependant, le taux de charge massique reste constant à environ 0,52 g 4-CP/g MES/d (voir figure 4.17), soit 0,52 grammes de 4-CP ajouté par gramme de biomasse présente dans le réacteur par durée de temps cycle exprimée en jour. Durant la réaction du pic de 1050 mg/l, on remarque qu'il y a un point d'inflexion à environ 350 mg 4-CP/l et après ce point, la vitesse de réaction augmente considérablement (voir figure 4.8 – cinétique durant le pic). Il semble donc que l'inhibition soit moins importante à partir de cette concentration de substrat. Lors de la réaction après le pic de 1050 mg/l, la concentration de substrat reste presque constante

durant les trente premières minutes de la réaction puis diminue de façon constante et linéaire (voir figure 4.8 – cinétique après le pic). Ce temps de latence de 30 minutes peut s'expliquer par le fait que les microorganismes ont été affectés par le pic de 1050 mg/l et prennent donc du temps pour initier la dégradation et ce, même si la concentration de l'alimentation est trois fois plus faible que la réaction antérieure. Les taux de charge volumétrique et massique diminuent d'environ 80% durant la réaction du pic de 1050 mg 4-CP/l. Enfin, durant la réaction du pic de 1400 mg/l, la consommation de substrat est très faible, presque nulle, et lente. Les taux de charge volumétrique et massique sont également très faibles, de l'ordre de 0,04 g 4-CP/l/d et 0,02 g 4-CP/g MES/d respectivement.

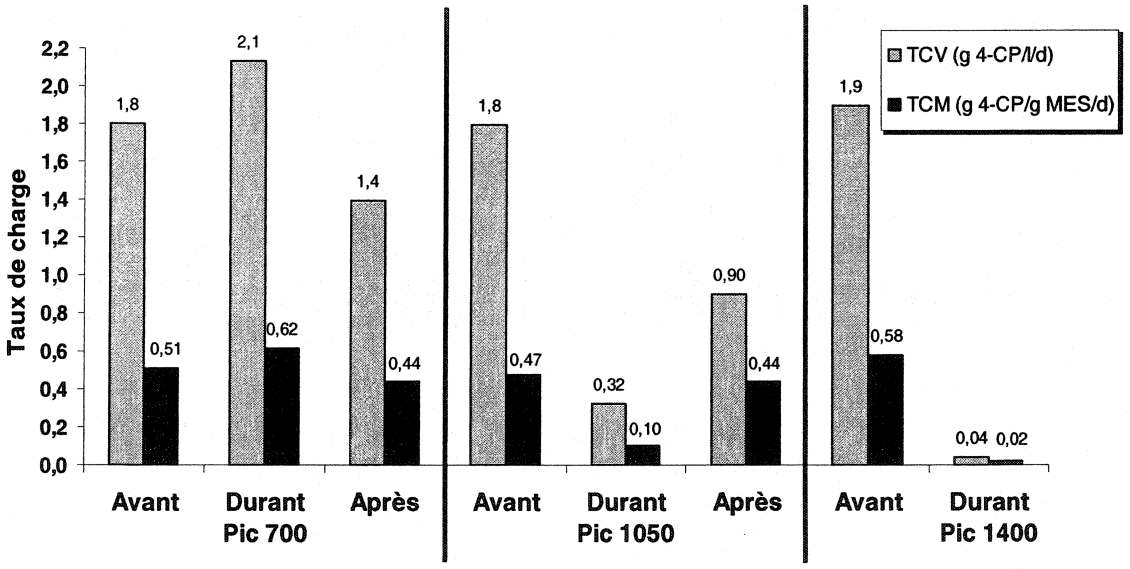



*Figure 4.17 Taux de charge avant, durant et après les pics de 700, 1050 et 1400 mg 4-CP/l*

*Carbone organique dissous*

Pour les réactions avant, durant et après le pic de 700 mg/l de 4-chlorophénol, il y a minéralisation complète du substrat (valeurs de COD inférieures à 2 mg/l). Pour le pic de 1050 mg/l, la minéralisation du 4-chlorophénol est complète lors des réactions avant et après le pic de 1050 mg/l. Cependant, la minéralisation du substrat est incomplète pour la réaction du pic. En effet, il reste 61 mg/l de carbone organique dissous après

35 heures de réaction (voir figure 4.8 – cinétique durant le pic). On remarque qu'il y a également, lors du pic de 1050 mg/l, un point d'inflexion qui correspond à celui pour la concentration de substrat et qu'il se situe à 300 mg COD/l. Quant au pic de 1400 mg/l, la minéralisation est complète lors de la cinétique de réaction avant le pic. On observe une augmentation constante du carbone organique dissous durant la réaction du pic de 1400 mg/l (voir figure 4.12 – cinétique durant le pic). L'explication de cette augmentation vient du fait que la mort des microorganismes et la lyse des cellules qui deviennent à leur tour source de carbone organique. On observe aussi ce phénomène durant l'introduction du pic de 1050 mg/l, à partir d'environ 25 heures de réaction lorsque la concentration de COD est plus élevée ou égale à la concentration de substrat dans le réacteur (voir figure 4.8 – cinétique durant le pic).

*Activité respirométrique*

L'activité respirométrique, avec le 4-chlorophénol comme source de carbone, est élevée pour la réaction avant le pic de 700 mg/l (67,5 mg $O_2$/g MES/h). Cependant, elle double durant le pic (126,8 mg $O_2$/g MES/h) et reste très élevée pour la réaction après le pic (94,3 mg $O_2$/g MES/h). Ces valeurs sont beaucoup trop élevées et on suppose qu'il y a un phénomène de découplage de la déphosphorylation oxydative (phénomène où un électron enlevé au substrat par oxydation, est transporté le long de la chaîne de transport d'électrons jusqu'à l'accepteur final d'électron, l'oxygène - lorsqu'on est dans un procédé aérobie) qui inhibe la synthèse lorsqu'il y a des chlorophénols en concentration élevée, plus particulièrement les isomères « para » et « meta » (Okey & Stensel, 1993). Patty et al. (1963) notent aussi qu'il y a augmentation de la respiration et de l'inhibition de la synthèse due au découplage de la phosphorylation oxydative en présence des chlorophénols. Ces références peuvent expliquer l'augmentation trop élevée de la consommation d'oxygène lorsque la concentration en substrat augmente puisque le substrat utilisé est un chlorophénol (et plus particulièrement un para-chlorophénol). L'activité respirométrique avec l'acétate comme source de carbone est nulle durant les réactions avant et après le pic de 700 mg/l, ce qui démontre le degré d'acclimatation des microorganismes au 4-chlorophénol. Cependant, elle augmente à 12,68 mg $O_2$/g MES/h durant le pic.

Pour le pic de 1050 mg/l, l'activité respirométrique, avec le 4-chlorophénol comme source de carbone, diminue de plus de 60% durant la réaction du pic (elle passe de 20,3 à 7,8 mg $O_2$/g MES/h). Elle remonte ensuite lors de la réaction après le pic mais à seulement 65% de sa valeur initiale (baisse de 35% de l'activité respirométrique après le pic). L'activité respirométrique avec l'acétate comme source de carbone est nulle avant et durant le pic de 1050 mg/l. Cependant, on enregistre une valeur de 5,9 mg $O_2$/g MES/h lors de la cinétique après le pic. Or, cette apparition de l'activité respirométrique avec l'acétate comme source de carbone peut signifier qu'il y a eu désacclimatation des microorganismes au substrat d'autant plus que l'activité respirométrique avec 4-chlorophénol diminue après le pic.

L'activité respirométrique avec 4-chlorophénol ou acétate comme source de carbone est nulle durant le pic de 1400 mg/l. On conclut alors à la mort de la biomasse.

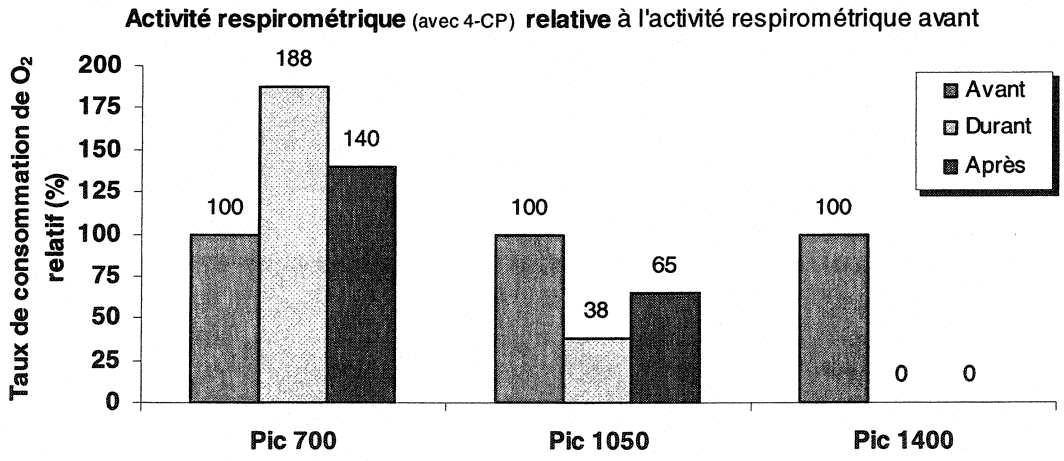



*Figure 4.18 Activité respirométrique relative pour les pics de 700, 1050 et 1400 mg 4-CP/l*

*Taux spécifique de dégradation, $q_x$*

Durant la réaction du pic de 700 mg/l, le taux spécifique de dégradation diminue de 30% mais remonte à une valeur de 37,5 mg 4-CP/g MES/h lors la réaction après le pic, soit 76% du taux initial (figure 4.19).

Le taux spécifique de dégradation diminue considérablement durant le pic de 1050 mg/l de 4-chlorophénol. En effet, il passe de 32,2 à 4,6 mg 4-CP/g MES/h, soit une baisse de 86%. Lors de la réaction après le pic, le taux spécifique de dégradation remonte à 17,9 mg 4-CP/g MES/h. Cette valeur reste néanmoins inférieure au taux initial (56% du taux initial) ce qui démontre que la vitesse de dégradation des microorganismes a diminué et que, par conséquent, ceux-ci ont été affectés par l'introduction du pic de 1050 mg/l (figure 4.19). Il est à noter que lors des réactions ultérieures, on ne récupère pas le taux de dégradation initial (voir figure 4.2).

Le taux spécifique de dégradation avant le pic de 1400 mg/l est de 22,2 mg 4 CP/g MES/h et, durant la réaction du pic, il baisse de 96% (figure 4.19). Comme il n'y a pas de réaction après le pic pour la mort de la biomasse, on considère que le taux spécifique de dégradation est nul.

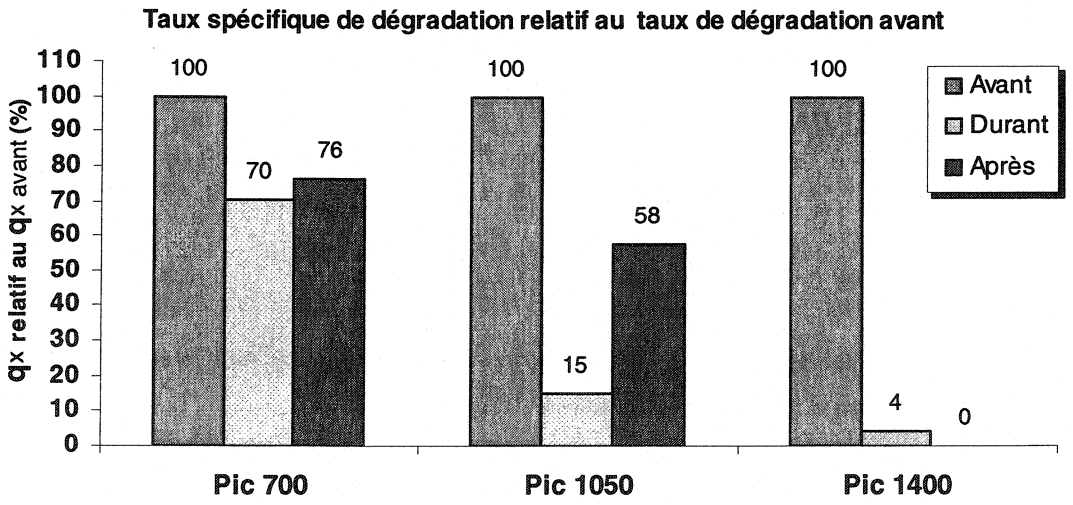



*Figure 4.19 Taux spécifique de dégradation relatif pour les pics de 700, 1050 et 1400 mg 4-CP/l*

*Temps de rétention cellulaire*

Le temps de rétention cellulaire varie de 15,3 à 24,4 jours pour les trois pics, ce qui n'est pas souhaitable si on désire comparer ces différents pics de concentration. Cependant, la variation du temps de rétention cellulaire est de ± 23% environ. Le temps de rétention est un indicateur de l'âge des boues et le fait qu'il augmente peut expliquer les différences entre certaines variables de procédé lors des cinétiques de réaction avant les pics. Il est à noter que le temps de rétention cellulaire lors du dernier pic de 1400 mg/l (24,4 jours) est plus élevé que pour les pics de 700 et 1050 mg/l (15,3 et 17,5 jours respectivement).

Tableau 4.1 Résumé de l'analyse des résultats de la première phase d'expérimentation

| ***Variables de procédé:*** | ***Pic de 700 mg/l*** | ***Pic de 1050 mg/l*** | ***Pic de 1400 mg/l*** |
|---|---|---|---|
| $T_{dég}$ (Temps de dégradation) | 3 h | 35h | > 72h |
| Métabolite | Pas d'accumulation | Accumulation ($\downarrow [4\text{-CP}]_{alim}$) | Mortalité de la biomasse |
| Température | 20 ºC | 18 ºC | 14,5 ºC |
| MES / $MES_e$ / IVB | IVB et $MES_e$ stables | $\uparrow$ $MES_e$ et IVB stable | - |
| Taux spécifique de dégradation ($q_x$) | $q_x$ avant $\cong$ $q_x$ après | $q_x$ avant > $q_x$ après | Mortalité de la biomasse |
| Taux de charge (TCV et TCM) | TCV $\uparrow$ avec le pic TCM stable | TCV et TCM $\downarrow$ avec le pic | TCV et TCM $\rightarrow$ 0 avec le pic |
| COD (Carbone Organique Dissous) | Minéralisation complète | Minéralisation incomplète[1] | Aucune minéralisation[2] |
| Activité respirométrique | $\uparrow$ avec le pic $Activité_{4\text{-CP}}$ avant < $Activité_{4\text{-CP}}$ après | $\downarrow$ avec le pic $Activité_{4\text{-CP}}$ avant > $Activité_{4\text{-CP}}$ après | = 0 |
| Temps de rétention cellulaire ($\theta_x$) avant | 15,3 d | 17,5 d | 24,4 d |
| % d'efficacité d'enlèvement | 99,9% | 99,2% | 18,3% |

1. Il reste 61 mg/l après 35h de réaction.
2. Il reste 643 mg/l après 72h de réaction

### 4.1.4 Conclusions partielles de la première phase d'expérimentation

Le réacteur de type RBS avec biomasse en suspension et automatisé avec la stratégie de contrôle sous-optimale est stable et est efficace s'il y a introduction de pics de concentration ponctuels dans l'alimentation de 700 mg/l de 4-chlorophénol en tenant compte que les microorganismes ont préalablement été acclimatés à une concentration dans l'alimentation de 350 mg/l de 4-chlorophénol.

Par contre, s'il y a introduction de pics de concentration ponctuels dans l'alimentation de 1050 mg/l de 4-chlorophénol, le système est perturbé à court et à moyen terme (plus d'un mois).

Quant au pic de concentration de 1400 mg/l de 4-chlorophénol, une telle concentration de composé toxique génère une forte inhibition qui réduit l'activité métabolique des microorganismes à zéro provoquant ainsi l'arrêt du bioréacteur. Le manque de stabilité au niveau de l'expérimentation, principalement la baisse de température dans le réacteur, peut avoir contribué au ralentissent de la réaction.

## 4.2 Stratégie optimale

### 4.2.1 Comportement général du système

Pour ce qui est du comportement général du système sous stratégie optimale, il a été difficile d'implanter la stratégie de contrôle optimale en continu. Nous avons alors étudié chacun des paramètres cinétiques importants et nous avons découvert que la variation du coefficient de transfert de masse, $K_La$, en fonction du volume liquide dans le réacteur était très importante. En effet, $K_La$ variait d'environ 34 $h^{-1}$ (lorsque le volume liquide dans le réacteur était de 3 litres) à 18 $h^{-1}$ (lorsque le volume liquide dans le réacteur était de 7 litres). Cette variation du $K_La$ empêchait l'observateur/estimateur de converger et donc de bien estimer les variables d'état, d'autant plus que l'observateur/estimateur utilisé était très sensible à une erreur importante (de plus de 20%) sur le $K_La$. On a donc fait une modification au système automatisé afin que le $K_La$ varie linéairement en fonction

de l'inverse du volume. Schügerl et Bellgardt (2000), mentionnent d'ailleurs cette variation du $K_La$ en fonction de l'inverse du volume. Lorsque cette modification a été apportée, la stratégie de contrôle optimale a fonctionné comme prévu. On a alors introduit les différents pics de concentration. Pour plus de détails, voir la deuxième partie de l'annexe A.4.

### 4.2.2 Cinétiques des pics de concentration

*Cinétique avant les pics de concentration*

Il est à noter que pour toutes les réactions contrôlées par la stratégie optimale, il faut s'assurer que la concentration d'oxygène dissous initiale ($O_0$) de la deuxième fenêtre du panneau de contrôle COCKPIT soit bien la même que celle mesurée dans le réacteur au début de la réaction. Également, la valeur de $S_0$ (deuxième fenêtre du panneau de contrôle COCKPIT ) doit être la même que la concentration de substrat dans le réacteur au début de la réaction. Généralement, la concentration initiale de substrat dans le réacteur est nulle ($S_0 = 0$).

La figure 4.20 présente la cinétique de la réaction, avec stratégie de contrôle optimale, avant les pics de concentration de 700, 1050 et 1400 mg/l de 4-chlorophénol. La température dans le réacteur est de 19,4 °C pour cette réaction.

Les paramètres cinétiques utilisés pour le contrôle de cette réaction sont :

1. Les paramètres de la loi de Haldane : $\mu^* = 0{,}013$ à $0{,}01\ h^{-1}$, $S^* = 17$ mg/l, $Sm = 80$ mg/l, $\mu_{max} = 0{,}035\ h^{-1}$, $K_I = 15{,}6$ mg/l, $K_S = 18{,}5$ mg/l.
2. Les coefficients de conversion : $Y_{x/s} = 0{,}3$ mg de MES/mg de 4-CP et $Y_{x/o}$ a été ajusté à 0,63 mg de MES/mg de $O_2$ durant la réaction.
3. Le coefficient de transfert de masse $K_La$ qui varie linéairement en fonction de l'inverse du volume (voir équation 3.16) tout au long du remplissage du réacteur, le taux spécifique de respiration endogène (b) de $0.0048\ h^{-1}$ et le taux de décroissance de la biomasse ($k_d$) égal à $0{,}01\ h^{-1}$.

À noter que la concentration initiale de biomasse dans le réacteur, $X_0$, (au volume minimum dans réacteur, 3 litres) a été déterminée expérimentalement à 6965 mg/l. La concentration de substrat dans le baril d'alimentation a été mesurée, $S_{en}$ = 353 mg/l. Pour ce qui est de la concentration d'oxygène dissous à saturation ($O_s$), elle est déterminée à l'aide de la température de l'eau du réacteur et de la pression atmosphérique à 7,3 mg/l (table donnée par le fabricant de l'oxymètre). On remarque qu'à la fin de chaque cinétique de réaction présentée, la concentration d'oxygène dissous n'atteint pas la concentration à saturation. Or, dans le laboratoire, lorsqu'on attend un peu plus longtemps (environ une heure), la concentration d'oxygène dissous tend vers sa valeur à saturation. Ceci s'explique en partie par le fait qu'il reste probablement une faible quantité de substrat carboné à dégrader à la fin des cinétiques.

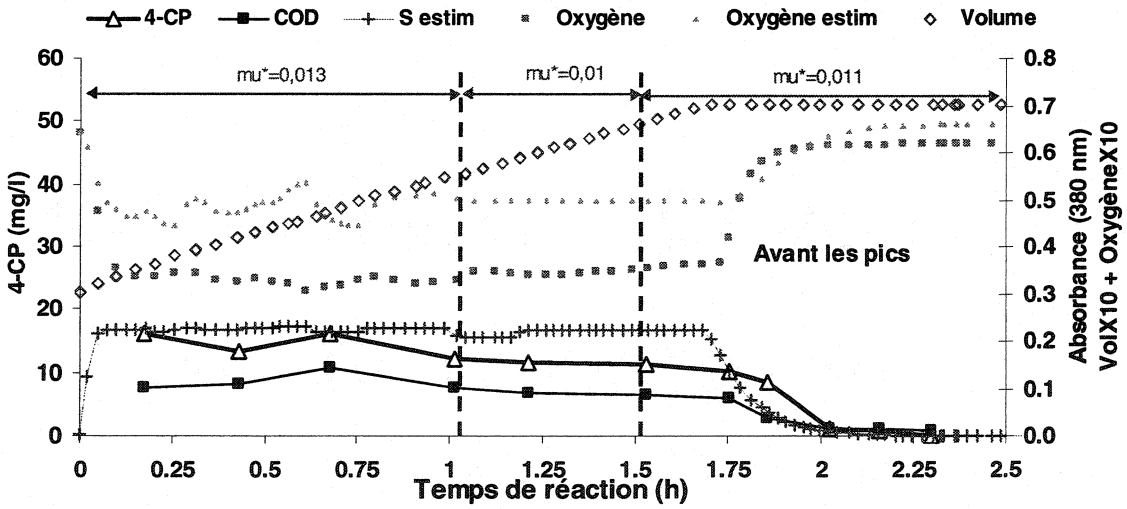



*Figure 4.20 Cinétique de dégradation avant les pics de 4-CP*

Suite à cette cinétique de réaction, sous stratégie de contrôle optimale, on détermine que le taux de croissance critique, $\mu^*$, doit se situer aux alentours de 0,011 $h^{-1}$. Afin de s'assurer de ne pas passer le pic de Haldane [$\mu^*$, S*] (de rester à la gauche du pic soit à S < S*), on utilisera un taux de croissance critique ($\mu^*$) estimé à 0,009 $h^{-1}$ et une concentration de substrat correspondante, S*, de 12 mg/l lors de l'introduction du pic de concentration de 700 mg/l de 4-chlorophénol.

*Pic de 700 mg/l*

La figure 4.21 présente la cinétique de la réaction, avec stratégie de contrôle optimale, du pic de concentration de 700 mg/l de 4-chlorophénol. La température dans le réacteur varie de 18,6 à 20,5 °C durant cette réaction.

Les paramètres cinétiques utilisés pour le contrôle de cette réaction sont les mêmes que pour la réaction avant le pic sauf pour les paramètres de la loi de Haldane : $\mu^* = 0{,}009$ à $0{,}0085\ h^{-1}$, $S^* = 12$ mg/l, $S_m = 80$ mg/l, $\mu_{max} = 0{,}0145\ h^{-1}$, $K_I = 33{,}8$ mg/l, $K_S = 4{,}3$ mg/l.

À noter que la concentration initiale de biomasse dans le réacteur ($X_0$ à 3 litres) a été déterminée de nouveau à 6900 mg/l et la concentration de substrat dans l'alimentation ($S_{en}$) a été mesurée à 730 mg/l (préparée préalablement).

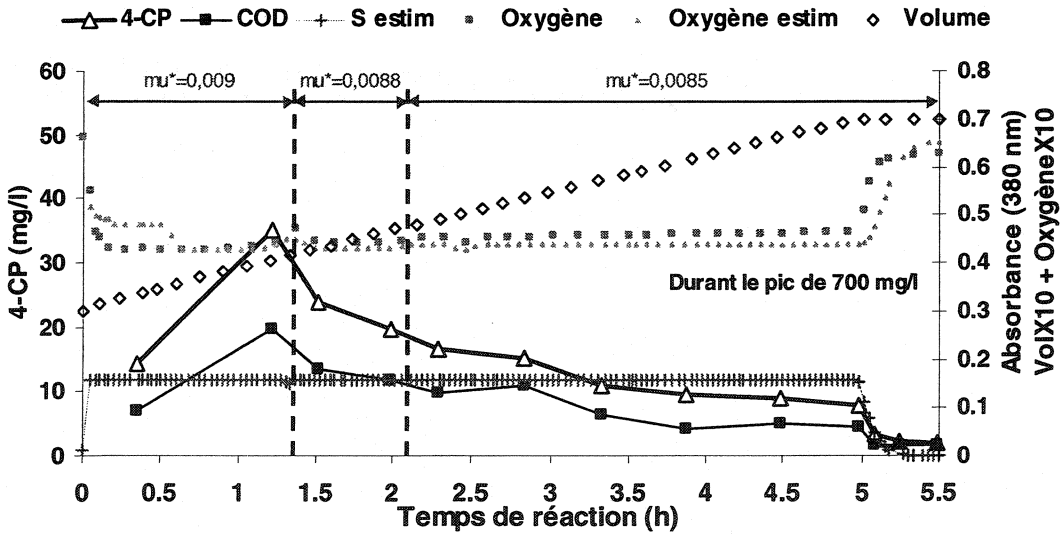



*Figure 4.21 Cinétique de dégradation durant le pic de 700 mg/l de 4-CP*

Après cette cinétique de réaction, on abaisse le taux de croissance critique, $\mu^*$, à $0{,}008\ h^{-1}$. Par contre, on garde la concentration de substrat, $S^*$, à 12 mg/l.

*Pic de 1050 mg/l*

La figure 4.22 présente la cinétique de la réaction, avec stratégie de contrôle optimale, du pic de concentration de 1050 mg/l de 4-chlorophénol. La température dans le réacteur est de 20,2 °C durant cette réaction. Les paramètres cinétiques utilisés pour le contrôle de cette réaction sont les mêmes que pour la réaction antérieure sauf certains paramètres de la loi de Haldane : $\mu^* = 0{,}008$ à $0{,}0075\ h^{-1}$, $S_m = 80$ mg/l, $\mu_{max} = 0{,}0137\ h^{-1}$, $K_I = 33{,}8$ mg/l, $K_S = 4{,}3$ mg/l. La concentration initiale de biomasse dans le réacteur, $X_0$, (à 3 litres) a été déterminée à 7000 mg/l ainsi que la concentration de substrat dans l'alimentation ($S_{en}$) à 1130 mg/l.

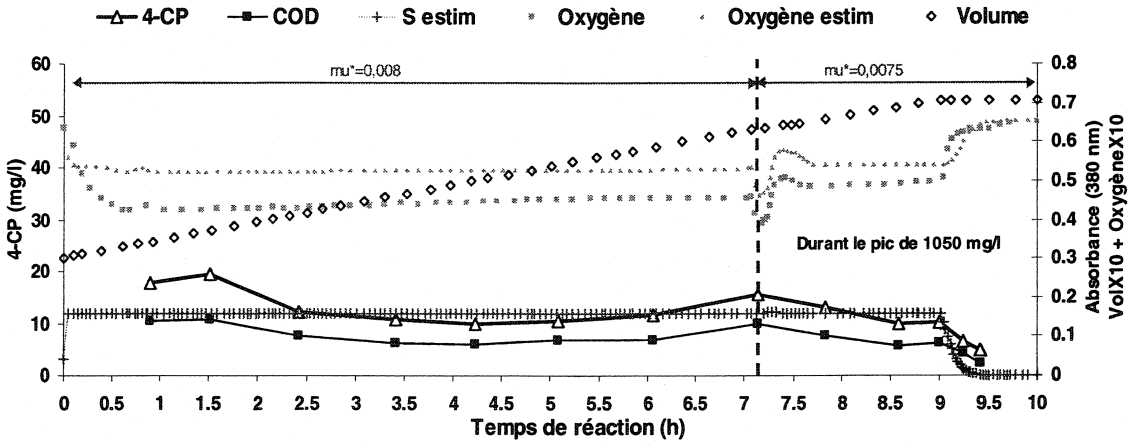



*Figure 4.22 Cinétique de dégradation durant le pic de 1050 mg/l de 4-CP*

Durant la cinétique de réaction du pic de 1050 mg/l, on remarque que le système fut déstabilisé facilement (arrêt de réaction par erreur) et que la consommation d'oxygène dissous n'est pas à son maximum. Ce qui nous amène à croire que les valeurs estimées de $\mu^*$ et $S^*$, qui sont utilisées lors des cinétiques antérieures, se trouvent à la droite du pic réel [$\mu^*$, $S^*$] de Haldane, soit que $S > S^*$. Il est préférable de rester à la gauche du pic de Haldane, soit à $S < S^*$ mais près du pic réel, et ce, afin de mieux contrôler le système (lorsqu'on se situe à $S > S^*$, l'observateur/estimateur diverge plus facilement et une petite erreur dans l'estimation des variables d'état peut amener une erreur importante lors de l'application de la loi de contrôle). Afin de s'assurer d'être à gauche du pic de Haldane, on utilisera une concentration de substrat, $S^*$, de 8 mg/l et on

augmentera le taux de croissance critique utilisé ($\mu^*_{utilisé}$) à 0,015 $h^{-1}$ (puisque si on considère qu'on était à droite de S* sur la courbe de Haldane, le taux de croissance utilisé était alors plus faible que le taux de croissance critique réel du système).

*Pic de 1400 mg/l*

La figure 4.23 présente la cinétique de la réaction, avec stratégie de contrôle optimale, du pic de concentration de 1400 mg/l de 4-chlorophénol. La température dans le réacteur passe de 19,5 à 20,6 °C durant cette réaction. Les paramètres cinétiques utilisés pour le contrôle de cette réaction sont les mêmes que pour la réaction antérieure sauf les paramètres de la loi de Haldane : $\mu^*$ = 0,015 à 0,013 $h^{-1}$, S* = 8 mg/l, $S_m$ = 80 mg/l, $\mu_{max}$ = 0,0173 $h^{-1}$, $K_I$ = 48,8 mg/l, $K_S$ = 1,3 mg/l. La concentration initiale de biomasse dans le réacteur, $X_0$, (à 3 litres) a été déterminée expérimentalement à 6883 mg/l et la concentration de substrat dans l'alimentation ($S_{en}$) a été mesurée à 1468 mg/l.

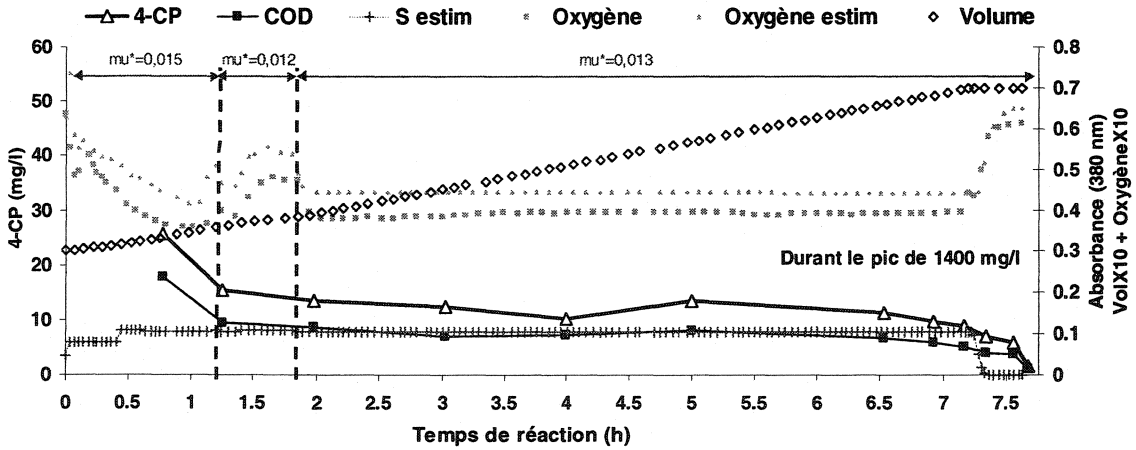



*Figure 4.23 Cinétique de dégradation durant le pic de 1400 mg/l de 4-CP*

Pour la cinétique de réaction qui suit, on détermine que le taux de croissance critique, $\mu^*$, sera de 0,012 $h^{-1}$ et on utilisera une concentration de substrat, S*, de 6 mg/l afin de vraiment s'assurer d'être à la gauche du pic de Haldane (S < S*).

*Cinétique après les pics de concentration*

La figure 4.24 présente la cinétique de la réaction, avec stratégie de contrôle optimale, après les pics de concentration de 700, 1050 et 1400 mg/l de 4-chlorophénol. La température dans le réacteur est de 20 °C pour cette réaction.

Les paramètres cinétiques utilisés pour le contrôle de cette réaction sont les mêmes que pour les réactions antérieures sauf pour certains paramètres de la loi de Haldane : $\mu^* = 0{,}012\ h^{-1}$, $S^* = 6$ mg/l, $S_m = 80$ mg/l, $\mu_{max} = 0{,}0146\ h^{-1}$, $K_I = 56{,}6$ mg/l, $K_S = 0{,}6$ mg/l. La concentration initiale de biomasse dans le réacteur, $X_0$, (à 3 litres) a été déterminée à 6800 mg/l et la concentration de substrat dans l'alimentation ($S_{en}$) a été mesurée à 330 mg/l.

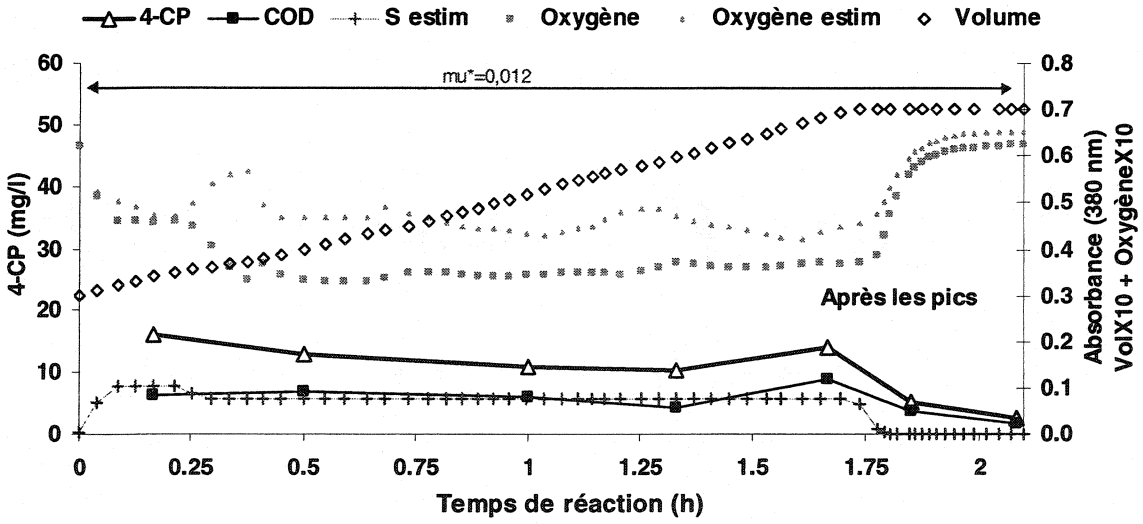



*Figure 4.24 Cinétique de dégradation après les pics de 700, 1050 et 1400 mg/l de 4-CP*

*Résumé des résultats pour trois variables de procédé importantes :*

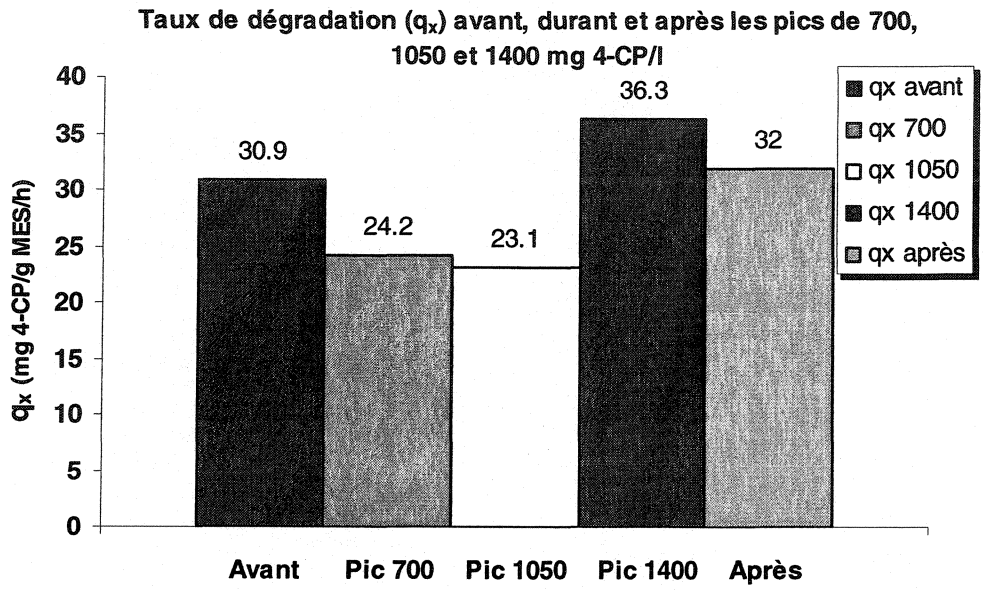



*Figure 4.25 Taux spécifique de dégradation ($q_x$) avant, durant et après les pics de 700, 1050 et 1400 mg/l de 4-CP*

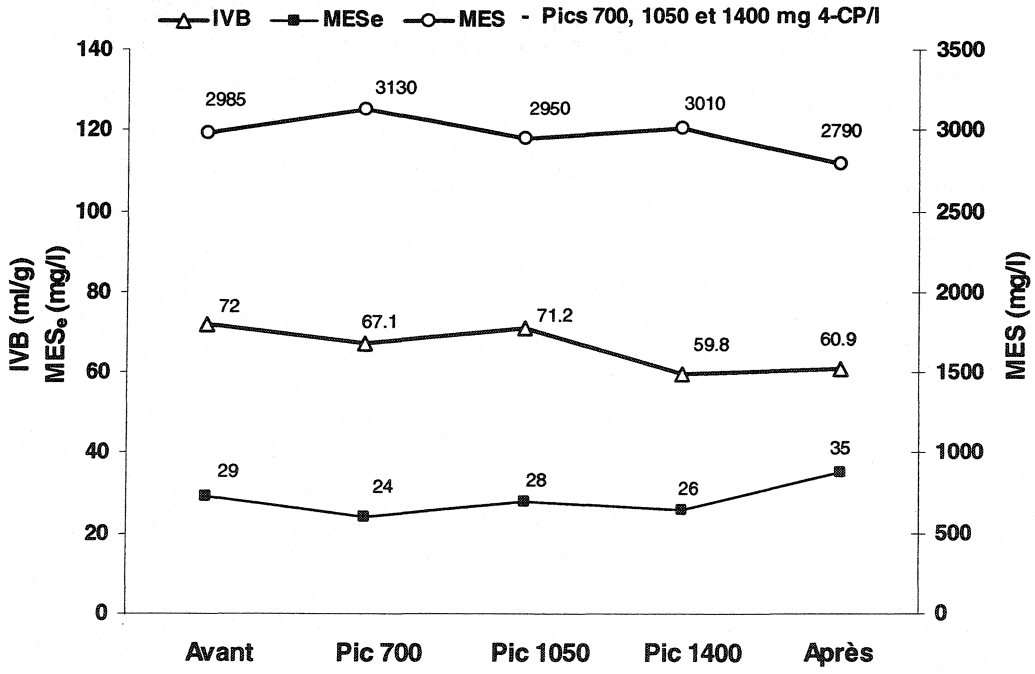



*Figure 4.26 Solides avant, durant et après les pics de 700, 1050 et 1400 mg/l de 4-CP*

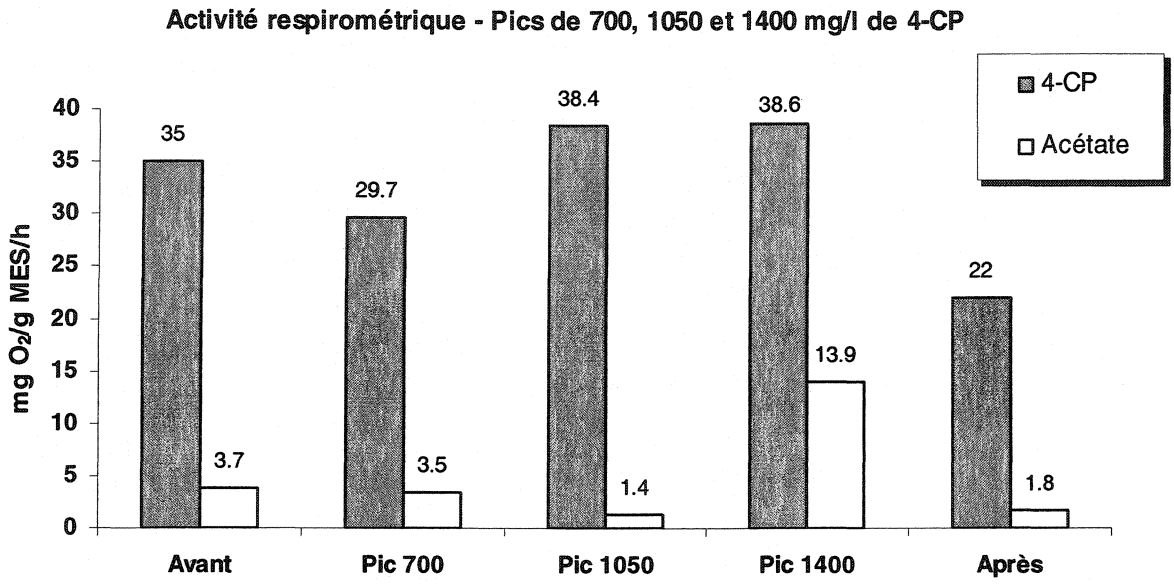



*Figure 4.27 Activité respirométrique avant, durant et après les pics de 700, 1050 et 1400 mg/l de 4-CP*

4.2.3. Analyse des résultats

L'analyse des résultats se fera exactement de la même façon que pour la première phase d'expérimentation. On considérera donc l'impact de chacun des pics de concentration sur chacune des variables de procédé suivantes :

*Temps de dégradation*

Dans le cas des réactions contrôlées par la stratégie optimale, on connaît la vitesse de réaction dès le départ puisqu'on la fixe en décidant du $\mu^*$ qui sera utilisé. C'est donc dire que le temps de dégradation est lié au taux de croissance critique donné au système et si ce $\mu^*_{utilisé}$ fonctionne, la consommation d'oxygène sera constante et stable tout au long de la réaction.

Le temps de dégradation de la réaction du pic de 700 mg/l est d'environ 5 heures, ce qui est un peu plus du double du temps de dégradation de la cinétique avant à 350 mg/l (2,25 heures). Lors de l'introduction du pic de 1050 mg/l de 4-chlorophénol, le temps de

dégradation augmente à environ 9 heures et 30 minutes. Ce qui est plus du triple du temps de dégradation de la cinétique avant. Cependant, il faut noter que le taux de croissance critique utilisé lors du pic de 1050 mg/l est 0,008 $h^{-1}$ au lieu de 0,011 $h^{-1}$ pour la cinétique de réaction avant les pics.

Pour ce qui est du temps de dégradation du pic de 1400 mg/l, il est de 7,75 heures. Le temps de dégradation de ce pic est inférieur à celui du pic de 1050 mg/l et ce, même si la concentration dans l'alimentation est supérieure (350 mg/l de plus). Ceci s'explique par le fait qu'on utilise un $\mu^*$ plus élevé (à 0,013 $h^{-1}$) puisque certains éléments, comme la consommation d'oxygène dissous, ont montré que les valeurs de $\mu^*$ et de $S^*$ utilisées lors du pic de 1050 mg/l se situent probablement à droite du pic de Haldane.

*Présence de métabolite (absorbance)*

Avant et après les pics de concentration de 4-chlorophénol, il n'y a pas d'accumulation de métabolite. De plus, il n'y a pas d'accumulation de métabolite à la fin des réactions lors de l'introduction des pics de 700, 1050 et 1400 mg/l.

*Température*

Les valeurs de la température de l'eau à l'intérieur du réacteur avant, durant et après les pics de concentration de 700, 1050 et 1400 mg/l de 4-chlorophénol sont constantes et appartiennent à l'intervalle préalablement énoncé de $20 \pm 2$ °C.

*MES, $MES_e$ et IVB*

Les erreurs dans la détermination des MES dans le réacteur avant, durant et après les pics de 700, 1050 et 1400 mg/l sont faibles (erreur moyenne de 3,4%). On remarque que les solides à l'effluent sont relativement stables durant les pics de réaction ($26 \pm 2$ mg/l de $MES_e$). Ils augmentent à 35 mg/l de $MES_e$ lors de la cinétique de réaction après les pics. Quant à l'IVB, il reste stable et inférieur à 100 ml/g pour les

réactions avant et durant et après les pics. Ce qui démontre une bonne décantabilité des solides dans le réacteur.

*Concentration de substrat et taux de charge*

La concentration de 4-chlorophénol mesurée suit relativement bien la concentration de 4-chlorophénol estimée par l'observateur/estimateur (en moyenne à 20% près) lorsque le système est stabilisé et que la consommation d'oxygène dissous est stable et constante et ce, pour toutes les réactions avant, durant et après les pics. Pour ce qui est des taux de charge, on remarque qu'ils tendent à croître avec l'augmentation de la concentration de substrat dans l'alimentation lors des pics (figure 4.28).

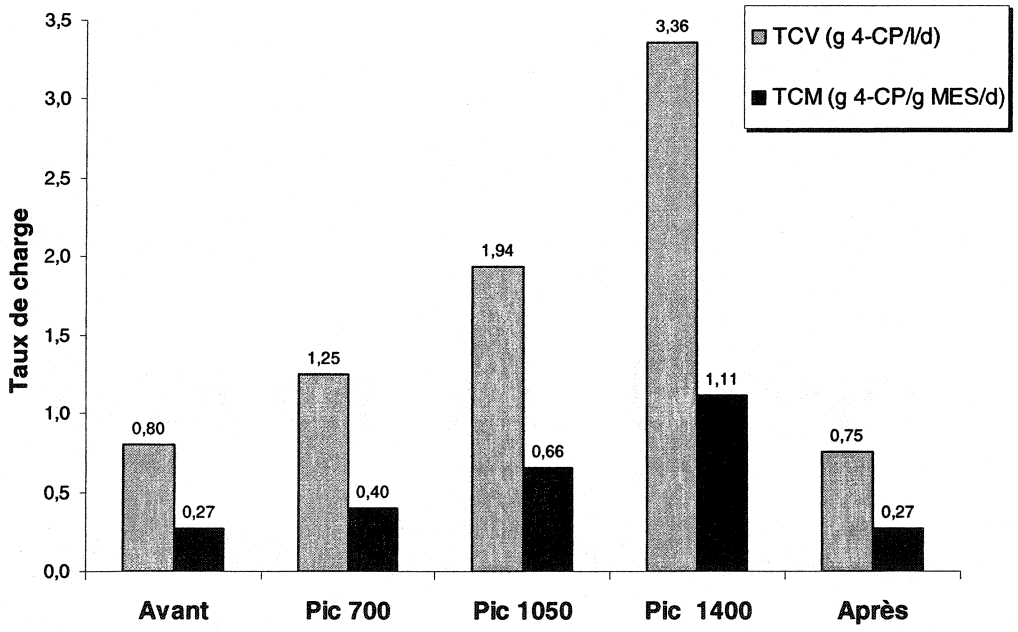



*Figure 4.28 Taux de charge avant, durant et après les pics de 700, 1050 et 1400 mg 4-CP/l*

*Carbone organique dissous*

Il y a minéralisation complète du substrat pour les réactions avant, durant et après les pics de concentration.

*Activité respirométrique*

L'activité respirométrique, avec le 4-chlorophénol comme source de carbone, varie entre 30 et 39 mg $O_2$/g MES/h pour la réaction avant et durant les pics de concentration. Cependant, elle diminue aux alentours de 22 mg $O_2$/g MES/h (baisse d'environ 35%) lors de la réaction après les pics.

L'activité respirométrique avec l'acétate comme source de carbone est relativement élevée à 13,9 mg $O_2$/h pour la réaction du pic de 1400 mg/l. En effet, pour les autres réactions l'activité respirométrique avec acétate est inférieure à 3,8 mg $O_2$/g MES/h. Toutefois, l'activité respirométrique, avec le 4-chlorophénol comme source de carbone, est également élevée pour cette réaction (38,6 mg $O_2$/g MES/h).

*Taux spécifique de dégradation, $q_x$*

Durant les réactions des pics de 700 et 1050 mg/l, le taux spécifique de dégradation diminue légèrement mais remonte à une valeur supérieure au taux initial lors du pic de 1400 mg/l. On récupère ensuite le taux spécifique de dégradation initial lors de la réaction après les pics de concentration.

*Temps de rétention cellulaire*

Le temps de rétention cellulaire est stable à 21 jours pour les trois pics.

Tableau 4.2 Résumé de l'analyse des résultats de la deuxième phase d'expérimentation

| *Variables de procédé:* | *Pic de 700 mg/l* | *Pic de 1050 mg/l* | *Pic de 1400 mg/l* |
|---|---|---|---|
| $T_{dég}$ (Temps de dégradation) | 5 h ($\mu^*_{utilisé}$ = 0,0085 $h^{-1}$) | 9,5 h ($\mu^*_{utilisé}$ = 0,008 $h^{-1}$) | 7,75 h ($\mu^*_{utilisé}$ = 0,013 $h^{-1}$) |
| Métabolite | Pas d'accumulation | Pas d'accumulation | Pas d'accumulation (après 5h de réaction, apparition métabolite) |
| Température | 19.5 ºC | 20.2 ºC | 20 ºC |
| MES / $MES_e$ / IVB | $MES_e$ et IVB stables | $MES_e$ et IVB stables | $MES_e$ et IVB stables |
| Taux spécifique de dégradation ($q_x$) | On récupère $q_x$ ($q_x$ avant ≅ $q_x$ après) Durant le pic de 1400 mg/l, $q_x$ augmente. | | |
| Taux de charge (TCV et TCM) | TCV et TCM ↑ avec le pic | TCV et TCM ↑↑ avec le pic | TCV et TCM ↑↑↑ avec le pic |
| COD (Carbone Organique Dissous) | Minéralisation complète | Minéralisation complète | Minéralisation complète |
| Activité respirométrique | Stable | Stable | Stable |
| Temps de rétention cellulaire ($\theta_x$) avant | 21 d | 21d | 21 d |
| % d'efficacité d'enlèvement | 99,5% | 99,3% | 99,8% |

### 4.2.4 Conclusions partielles de la deuxième phase d'expérimentation

Le réacteur de type RBS avec biomasse en suspension et automatisé avec la stratégie de contrôle optimale fonctionne efficacement (plus de 98,5% d'efficacité) et est stable lorsqu'il y a introduction de pics de concentration ponctuels dans l'alimentation de 700, 1050 ou 1400 mg/l de 4-chlorophénol. Il est à noter que les microorganismes ont préalablement été acclimatés à une concentration dans l'alimentation de 350 mg/l de 4-chlorophénol.

Pour ce qui est de la limite de la stratégie de contrôle optimale, il est difficile de déterminer une limite de concentration de substrat dans l'alimentation puisque, dans le réacteur, les microorganismes sont toujours exposés à des concentrations faibles de substrat (inférieures à S* ou égales où, selon la loi de Haldane, l'inhibition n'entre pas en jeu réellement). On remarque cependant que les taux de charge volumétrique et massique augmentent lorsqu'on retrouve des concentrations plus importantes de substrat toxique dans l'alimentation (figure 4.28). Il est à souligner qu'avec la stratégie de contrôle optimale, le système a pu traiter une concentration aussi élevée que 1400 mg/l de 4-chlorophénol en moins de huit heures de réaction obtenant ainsi les taux de charge volumétrique et massique les plus élevés de ce travail.

Les faiblesses de la stratégie de contrôle optimale sont les suivantes :

1. les conditions initiales données au système automatisé (la concentration initiale de biomasse dans le réacteur, $X_0$, la concentration d'oxygène dissous dans le réacteur lorsqu'on initie la réaction, $O_0$ et la concentration de substrat initiale dans le réacteur, $S_0$) doivent être près des conditions initiales réelles;
2. les paramètres cinétiques entrés pour le fonctionnement de la stratégie de contrôle optimale doivent être assez près de la réalité, plus particulièrement $\mu^*$, $S^*$ et $K_La$.

Pour ce qui est de l'influence des différents paramètres de Haldane, on a remarqué que le paramètre le plus significatif est le taux de croissance critique ($\mu^*$) qui définit la vitesse de la réaction.

Tableau 4.3 Résumé des paramètres de Haldane déterminés et utilisés pour la deuxième phase d'expérimentation

| Pics de concentration | $\mu^*$ ($h^{-1}$) | $S^*$ (mg/l) | $S_m$ (mg/l) | $\mu_{max}$ ($h^{-1}$) | $K_I$ (mg/l) | $K_S$ (mg/l) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Avant** | 0,011 | 17 | 80 | 0,035 | 15,6 | 18,5 |
| **700 mg 4-CP/l** | 0,0085 | 12 | 80 | 0,0145 | 33,8 | 4,3 |
| **1050 mg 4-CP/l** | 0,008 | 12 | 80 | 0,0137 | 33,8 | 4,3 |
| **1400 mg 4-CP/l** | 0,013 | 8 | 80 | 0,0173 | 48,8 | 1,3 |
| **Après** | 0,012 | 6 | 80 | 0,0146 | 56,6 | 0,6 |

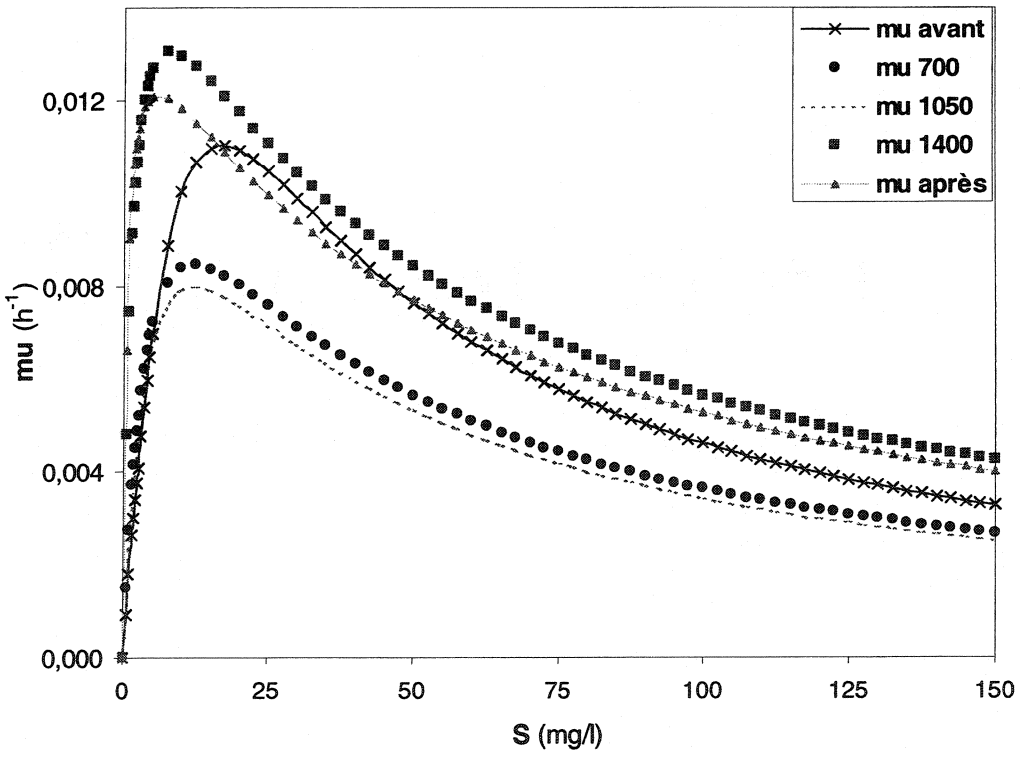



*Figure 4.29 Courbes de Haldane pour chacune des réactions sous la stratégie optimale*

Quant aux autres paramètres de Haldane, on remarque que les courbes (figure 4.29) déterminées et utilisées pour contrôler les réactions du pic de 1400 mg 4-CP/l et après les pics sont plus rapprochées de l'axe des Y (voir annexe A.2. pour apprécier l'effet des changements des paramètres). Les valeurs de S* pour ces deux courbes sont d'ailleurs plus faibles que pour les autres courbes. Les valeurs de $K_I$ pour ces réactions sont aussi plus élevées que lors des autres réactions. Donc, la portion de la courbe qui n'est pas soumise à un effet d'inhibition est plus petite (de 0 à environ 7 mg 4-CP/l). Quant aux valeurs de $K_S$, elles sont plus faibles lors de ces deux dernières réactions. On distingue également deux groupes de courbes assez clairement, les courbes de Haldane des réactions des pics de 700 et 1050 mg 4-CP/l et celle du pic de 1400 mg 4-CP/l et de la réaction après. Les paramètres de Haldane pour chacun des groupes sont d'ailleurs similaires (tableau 4.3). Soto (2000) utilise des taux de croissance critiques ($\mu^*$) de 0,0055 à 0,017 $h^{-1}$ et une concentration S* de 25 mg 4-CP/l. $K_I$ est fixé à 170,3 mg/l et $K_S$ est également fixé à 3,67 mg/l, ce qui indique peu d'inhibition ou une meilleure affinité des microorganismes pour le substrat si on compare avec les valeurs de ce travail. Par contre, la concentration de 4-chlorophénol dans l'alimentation durant le travail de Soto (2000) était de 350 mg/l en tout temps.

# CHAPITRE 5
# DISCUSSION

Lors de cette discussion scientifique, on fera ressortir les points importants, les relations et les généralisations montrées par les résultats. De plus, on évaluera les pertes, les erreurs, les exceptions ou les manques de contrôle durant l'expérimentation. On discutera également de la compatibilité ou non entre les résultats et l'hypothèse et les objectifs de cette recherche. Enfin, on présentera les implications et les applications pratiques de ces résultats ainsi que les nouvelles avenues de recherche possibles.

## 5.1 Comparaison entre les deux stratégies de contrôle

On compare d'abord les résultats de la première et de la deuxième phase d'expérimentation et on discute des différences et des similitudes entre les pics de concentration des deux phases en utilisant les variables de procédé comme bases de comparaison.

*Temps de dégradation*

Le temps de dégradation pour les pics de 700 mg/l de 4-chlorophénol est plus court dans le cas de la stratégie sous-optimale. En effet, le temps de dégradation est de 3 heures pour la stratégie sous-optimale soit 2 heures de moins que lors de la stratégie de contrôle optimale. Cependant, la quantité de biomasse est plus élevée dans la réaction contrôlée par la stratégie sous-optimale.

Lors de l'introduction des pics de 1050 mg/l de 4-chlorophénol, le temps de dégradation est d'environ 9,5 heures pour la réaction sous contrôle optimal alors que pour la réaction contrôlée par la stratégie sous-optimale, on obtient un temps de dégradation de 35 heures. Ce qui est plus du triple du temps de dégradation de la réaction avec la stratégie optimale et ce, même si la concentration en biomasse est plus faible avec la stratégie optimale.

Quant au temps de dégradation des pics de 1400 mg/l, il est de 7,75 heures avec la stratégie optimale alors qu'avec la stratégie sous-optimale, on parle d'un temps de dégradation supérieur à 72 heures mais les microorganismes sont inhibés lors de l'introduction du pic de 1400 mg/l. Il est important de souligner ici que la température dans le réacteur durant le pic de 1400 mg/l est plus basse lors de la réaction sous contrôle sous-optimal.

*Présence de métabolite (absorbance)*

Lors des pics de 700 mg/l de 4-chlorophénol, il n'y a pas d'accumulation de métabolite que ce soit avec la stratégie sous-optimale ou optimale. Lors de l'introduction des pics de 1050 mg/l, il y a une forte accumulation de métabolite avec la stratégie de contrôle sous-optimale. Par contre, il n'y a aucune accumulation de métabolite avec la stratégie optimale. Pour les pics de 1400 mg/l, il n'y a pas de production de métabolite lors de la réaction avec contrôle sous-optimal puisqu'il y a très peu de dégradation du substrat.

*Température*

Les valeurs de la température de l'eau à l'intérieur du réacteur pour les pics de 700 et 1050 mg/l de 4-chlorophénol sont relativement constantes et appartiennent à l'intervalle préalablement énoncé de 20 ± 2 °C pour les deux stratégies de contrôle. Cependant, entre les pics de 1400 mg/l, la température varie. En effet, il y a une différence de 5,5 °C entre les deux pics. Cette différence a un impact sur l'activité des microorganismes. Cette baisse de température, lors de la réaction contrôlée par la stratégie sous-optimale, affecte négativement la vitesse de dégradation. Les microorganismes prennent donc plus de temps pour dégrader le substrat.

*MES, $MES_e$ et IVB*

On note qu'il y a plus de biomasse dans le réacteur durant les pics contrôlés par la stratégie sous-optimale que durant les pics avec la stratégie optimale. Il y a également plus de biais au niveau de la détermination des MES dans le réacteur avec la stratégie

sous-optimale. Ce biais s'est produit lors de l'application de la technique de détermination des solides et fut corrigé lors de l'application de la stratégie de contrôle optimale. Également, lors de l'introduction du pic de 1400 mg/l avec stratégie de contrôle sous-optimale, il y a eu une erreur de manipulation entre les cinétiques avant et durant le pic et une certaine quantité de solides fut perdue.

Quant à la quantité de solides à l'effluent, elle est relativement proche pour les pics de 700 mg/l de 4-chlorophénol peu importe la stratégie de contrôle utilisée. Par contre, lors des pics de 1050 et 1400 mg 4-CP/l avec la stratégie sous-optimale, les MES à l'effluent sont de 3,5 à 4 fois plus élevées qu'avec la stratégie optimale.

Lors des deux phases d'expérimentation, l'IVB est stable et inférieur à 100 ml/g ce qui démontre une excellente décantabilité de la biomasse présente dans le réacteur.

*Taux de charge*

Les taux de charge volumétrique et massique lors du pic de 700 mg 4-CP/l et avec stratégie sous-optimale sont supérieurs d'environ 38% aux taux avec stratégie optimale. Cependant, pour le pic de 1050 mg 4-CP/l, les taux de charge avec la stratégie optimale sont 84% plus élevés que ceux avec la stratégie sous-optimale. Enfin, les taux de charge lors du pic 1400 mg 4-CP/l avec stratégie optimale sont les plus élevés de ce travail (3,36 g 4-CP/l/d et 1,12 g 4-CP/g MES/d).

*Carbone organique dissous*

Lors des pics de 700 mg/l, il y a minéralisation complète du substrat avec les deux stratégies de contrôle. Toutefois, lors du pic de concentration de 1050 mg/l avec la stratégie sous-optimale, la minéralisation du substrat est incomplète contrairement à la réaction sous contrôle optimal. Pendant le pic de 1400 mg/l avec stratégie sous-optimale, on n'observe aucune minéralisation. Au contraire, la lyse des cellules des microorganismes augmente la quantité de COD alors qu'avec la stratégie de contrôle optimale, la minéralisation est complète.

*Activité respirométrique*

Lors du pic de 700 mg/l contrôlé par la stratégie sous-optimale, l'activité respirométrique, avec le 4-chlorophénol comme source de carbone, est plus de quatre fois plus élevée qu'avec la stratégie optimale. Cette activité respirométrique élevée est due principalement au découplage de la déphosphorylation oxydative provoqué par la présence de chlorophénol comme substrat. Lors du pic de 1050 mg/l avec stratégie sous-optimale, l'activité respirométrique avec 4-chlorophénol est presque le cinquième de l'activité respirométrique avec stratégie optimale. Finalement, lors du pic de 1400 mg/l avec stratégie de contrôle sous-optimale, l'activité respirométrique est nulle. Cependant, pour la stratégie de contrôle optimale, elle reste aux alentours de 35 mg $O_2$/g MES/h tout comme les autres pics de concentration avec cette stratégie.

*Taux spécifique de dégradation, $q_x$*

Le taux spécifique de dégradation pour les pics de 700 mg/l est comparable pour les deux stratégies de contrôle bien qu'il soit près de 30% plus élevé pour la stratégie sous-optimale. Donc, l'efficacité des deux stratégies lors de l'introduction des pics de 700 mg/l est comparable mais plus élevée pour la stratégie sous-optimale. Cependant, le taux spécifique de dégradation diminue de façon importante lors de l'introduction du pic de 1050 mg/l avec stratégie de contrôle sous-optimale. En effet, le taux spécifique de dégradation lors de l'utilisation de la stratégie sous-optimale représente seulement 20% du taux spécifique de dégradation lors de la stratégie optimale. De plus, sous contrôle optimal, le taux spécifique de dégradation reste pratiquement constant par rapport au pic antérieur. Lors des pics de 1400 mg/l, le taux spécifique de dégradation avec stratégie sous-optimale est pratiquement nul (0,9 mg 4-CP/g MES/h) alors que le taux avec stratégie optimale est de 36,3 mg 4-CP/g MES/h. Il est également à noter qu'on récupère le taux spécifique de dégradation après les trois pics sous stratégie optimale alors qu'on ne récupère pas le taux spécifique de dégradation après les pics de 1050 et 1400 mg/l lors de l'utilisation de la stratégie sous-optimale.

*Temps de rétention cellulaire*

Le temps de rétention cellulaire varie de 15,3 jours pour le pic de 700 mg/l à 17,5 jours lors du pic de 1050 mg/l jusqu'à 24,4 jours pour le pic de 1400 mg/l (± 23% d'écart par rapport au $\theta_x$ de 20 jours). Ces trois pics sont contrôlés par la stratégie sous-optimale. Par contre, le temps de rétention cellulaire est stable à 21 jours pour les trois pics contrôlés par la stratégie optimale.

## 5.2 Revue de l'hypothèse et des objectifs de la recherche

Lors des pics de concentration de 700 mg/l, on peut avancer que les deux stratégies de contrôle se valent, bien que les valeurs de certaines des variables de procédé ($T_{dég}$, $q_x$, etc.) soient plus élevées avec la stratégie sous-optimale. Par contre, à partir des pics de concentration de 1050 mg/l, les réactions des pics contrôlées par la stratégie optimale sont au moins 3 fois plus courtes que les réactions contrôlées par la stratégie sous-optimale. Il n'a pas d'accumulation de métabolite à la fin des réactions sous contrôle optimal.

Quant à la qualité de l'effluent, les solides sont de 3,5 à 4 fois inférieurs à ceux des réactions contrôlées par la stratégie sous-optimale (voir figure 5.1). De plus, la minéralisation du substrat est complète pour les pics de 1050 et 1400 mg/l avec stratégie optimale, alors qu'elle ne l'est pas pour les mêmes pics avec stratégie sous-optimale. L'activité respirométrique avec 4-chlorophénol (figure 5.2) ainsi que le taux spécifique de dégradation (figure 5.3) sont 5 fois plus élevés durant le pic de 1050 mg/l avec la stratégie optimale que lors du même pic avec la stratégie de contrôle sous-optimale. On rappelle que la valeur très élevée de l'activité respirométrique lors du pic de 700 mg 4-CP/l sous stratégie sous-optimale, est due au découplage de la déphosphorylation oxydative en présence de chlorophénols.

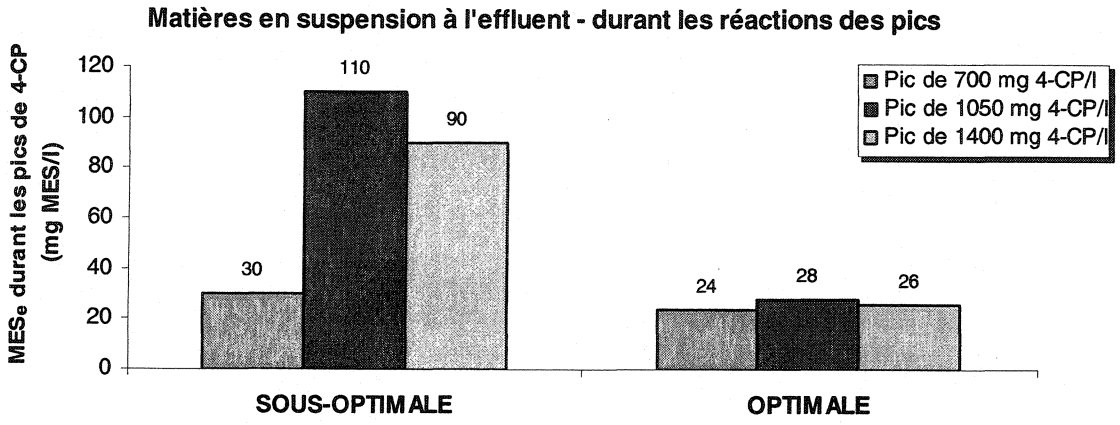



*Figure 5.1 Matières en suspension à l'effluent - comparaison entre les stratégies sous-optimale et optimale*

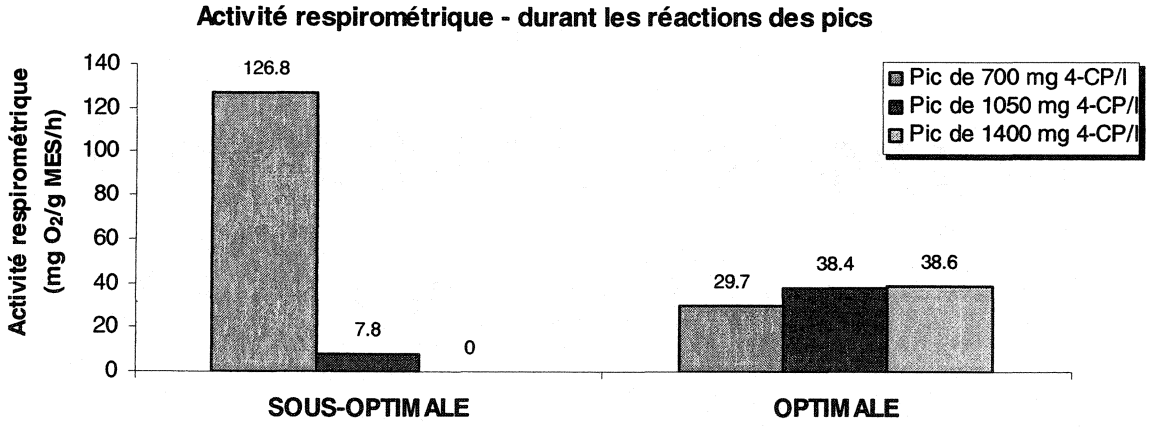



*Figure 5.2 Activité respirométrique avec 4-CP - comparaison entre les stratégies sous-optimale et optimale*

Pour ce qui est des taux de charge volumétrique et massique, on remarque aux figures 5.3 et 5.4 que les taux de charge diminuent avec l'augmentation de la concentration des pics lorsque le réacteur est contrôlé par la stratégie sous-optimale. Par contre, avec la stratégie de contrôle optimale, les taux de charge augmentent avec la concentration des pics. Ainsi, les taux de charge avec stratégie sous-optimale sont 40% plus élevé lors des pics de 700 mg 4-CP/l. Mais à partir des pics de 1050 mg 4-CP/l, les taux de charge sont 6 fois plus élevés sous contrôle optimal. Tandis que pour les pics de 1400 mg 4-CP/l, les taux de charge avec stratégie optimale sont de 62 à 84 fois supérieurs aux taux de charge avec la stratégie sous-optimale.

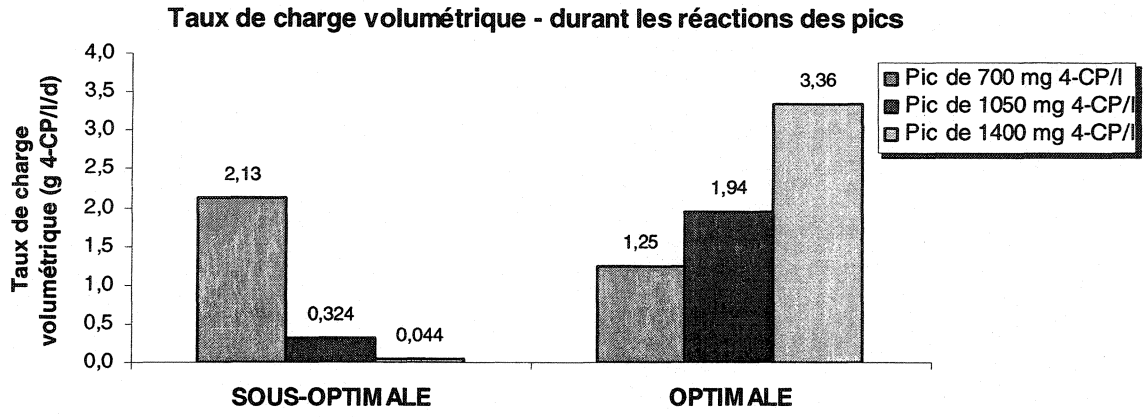



*Figure 5.3 Taux de charge volumétrique - comparaison entre les stratégies sous-optimale et optimale*

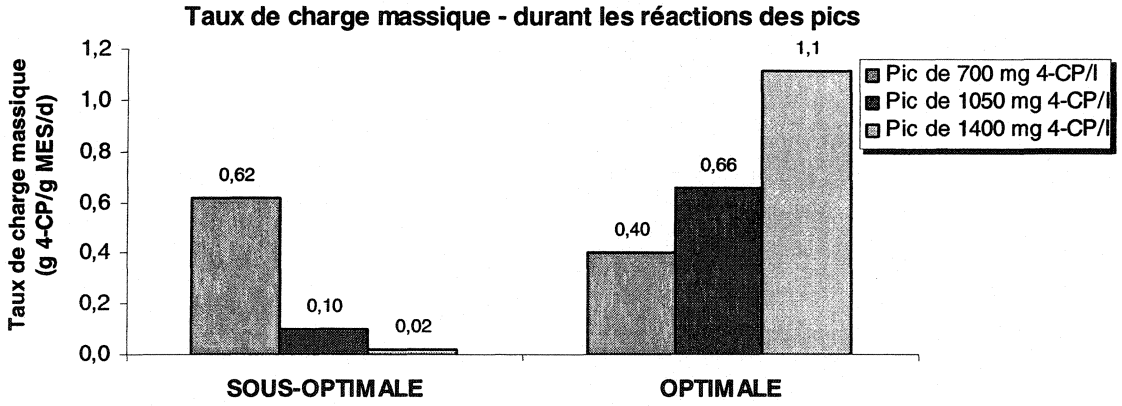



*Figure 5.4 Taux de charge massique - comparaison entre les stratégies sous-optimale et optimale*

Donc, à partir des pics de concentration de 1050 mg/l de 4-chlorophénol, les résultats de la stratégie de contrôle optimale sont supérieurs à ceux de la stratégie sous-optimale. Étant donné la grande différence entre les résultats des deux stratégies de contrôle, on émet l'hypothèse que les résultats auraient été semblables et ce, même si la température et le temps de rétention cellulaire avaient été mieux contrôlés pour le pic de 1400 mg 4-CP/l avec stratégie sous-optimale.

On confirme donc l'hypothèse selon laquelle la stratégie de contrôle optimale, basée sur le maintien du taux de croissance critique ($\mu^*$), est plus efficace puisque le

comportement du réacteur reste stable même lorsqu'il est soumis à de grandes fluctuations en concentration de composé toxique. En effet, un pic de concentration 4 fois plus élevé, que la concentration à laquelle les microorganismes ont été acclimatés, est dégradé en moins de 8 heures. De plus, les temps de réaction pour les pics de 1050 mg/l et plus sont inférieurs à ceux de la stratégie sous-optimale et les taux spécifiques de dégradation sont de 5 à plus de 40 fois supérieurs au taux de la stratégie sous-optimale (figure 5.5).

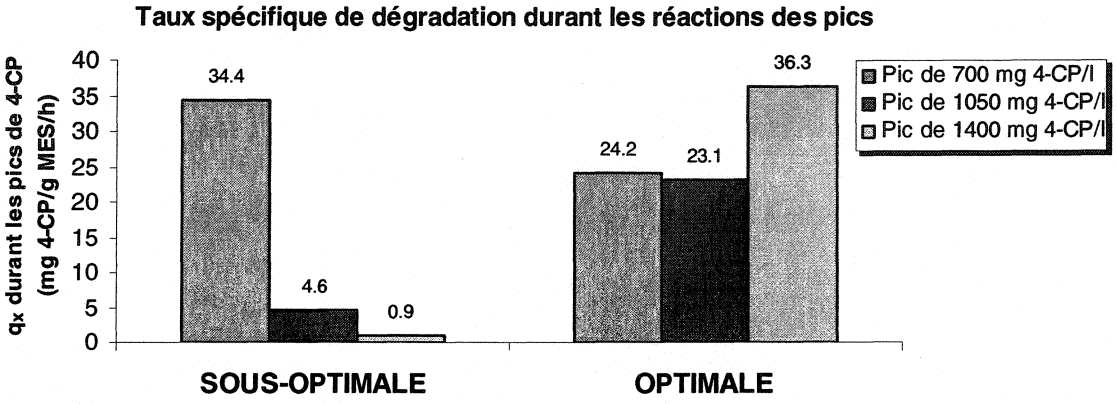



*Figure 5.5 Taux de dégradation avec 4-CP - comparaison entre les stratégies sous-optimale et optimale*

On atteint aussi les objectifs poursuivis par cette recherche à savoir : la détermination de la meilleure stratégie pour contrôler le RBS lorsqu'il est soumis à des fluctuations de concentration de toxiques en plus de déterminer les limites des stratégies de contrôle. La limite opérationnelle de la stratégie sous-optimale se situe près de 1050 mg 4-CP/l (effets d'inhibition importants) et la concentration limite de cette stratégie est près de 1400 mg/l de 4-chlorophénol lorsque les microorganismes sont préalablement acclimatés à une concentration de 350 mg 4-CP/l. Buitrón (1993) montre d'ailleurs que pour les rapports $S_0/X_0$ > à 0,37 mg 4-CP/mg MES, l'effet d'inhibition apparaît. Dans cette étude, on considère qu'au pic de 1050 mg/l, il y a de l'inhibition. Ce qui donne des rapports $S_0/X_0$ de 0,33 mg 4-CP/mg MES pour la stratégie sous-optimale.

Pour ce qui est de la stratégie optimale, le fait de doser peu à peu le substrat toxique et de maintenir ainsi le taux de croissance de la biomasse près du taux critique permet

d'augmenter les taux de charge dans le réacteur. Le système, sous contrôle optimal, peut ainsi dégrader de grande concentration de substrat toxique (4-chlorophénol) dans l'alimentation tout en réduisant le temps de réaction par rapport à un système avec alimentation en « batch ». Il est difficile d'établir une limite quelconque pour la stratégie optimale avec les résultats obtenus puisque les microorganismes sont toujours exposés à des concentrations où l'inhibition n'entre pas beaucoup en jeu. Ce qui peut être avancé, pour assurer le bon fonctionnement du réacteur lors de la biodégradation de concentrations élevées dans l'alimentation, est l'application de taux de charge volumétrique et massique de l'ordre de 3,36 g 4-CP/l/d et de 1,12 g 4-CP/g MES/d et une acclimatation préalable des microorganismes au substrat toxique. Cependant, il n'a pas été démontré que le système pourra bien fonctionner avec des taux de charge supérieurs si le taux de croissance critique des microorganismes est supérieur à taux critique utilisé et vice versa.

Il est à souligner que le taux spécifique de dégradation de 34,4 mg 4-CP/g MES/h obtenu durant le pic de 700 mg 4-CP/l est 40% plus élevé que le taux de 20 mg 4-CP/g MES/h enregistré par Soto (2000) lors de l'introduction d'un pic semblable (762 mg 4-CP/l). Le taux de dégradation pour un pic de 1400 mg 4-CP/l est de 36,3 mg 4-CP/g MES/h. Cette valeur reste dans l'ordre de grandeur des taux donnés dans la littérature bien que Buitrón (1993) obtienne un taux de dégradation pour le 4-chlorophénol particulièrement élevé à 115 mg 4-CP/g MES/h. Par contre, il est important de noter que la concentration dans l'alimentation de 4-chlorophénol est alors de 175 mg/l. La littérature ne reporte pas la biodégradation d'une concentration de 1400 mg/l de 4-chlorophénol (200% supérieure à la concentration traitée par Soto, 2000) avec un tel taux spécifique de dégradation.

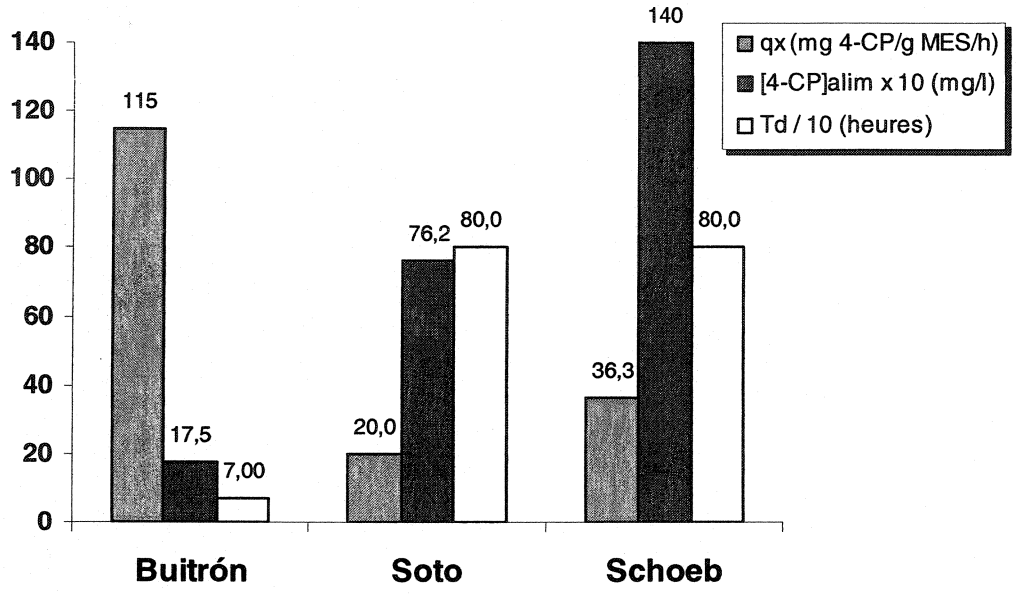



*Figure 5.6 Comparaison entre les différents taux de dégradation obtenus lors d'études récentes sur la dégradation du 4-CP.*

Quant au taux de charge volumétrique de 3,36 g 4-CP/l/d obtenu lors du pic 1400 mg 4-CP/l avec stratégie optimale, il est comparable aux résultats de González et al. (2001) qui présentent un taux de charge de 4 g phénol/l/d. Ce taux est ensuite comparé et qualifié comme étant élevé par rapport aux taux de charge volumétriques antérieurs à cette étude. De plus, il s'agit du phénol et le 4-chlorophénol est considéré plus difficile à biodégrader que le phénol (Buitrón, 1993). Cependant, Karamanev et Samson (1998) obtiennent un taux de charge volumétrique de 22,8 g PCP/l/d. Le pentachlorophénol (PCP) est jugé plus toxique que le 4-chlorophénol.

## 5.3 Évaluation des pertes, des erreurs ou des manques de contrôle

L'adsorption du 4-chlorophénol sur les parois du baril d'alimentation, des tuyaux et du réacteur est négligeable au moment d'initier les deux phases d'expérimentation, puisque le système pilote a été en opération avec le 4-CP comme substrat plus de 6 mois avant chacune des phases. Pour ce qui est de l'adsorption du 4-chlorophénol sur la biomasse, elle a été vérifiée en laboratoire et elle est négligeable (inférieure à 2% de la

concentration de 4-CP). Buitrón (1993) montre également que la quantité maximale de 4-CP adsorbée est négligeable (moins de 3%) par rapport à la concentration totale de substrat. Le montage expérimental que nous avons est similaire à celui utilisé par Buitrón (1993).

On observe des biais d'environ 1% à 35% au niveau de la détermination des solides dans le réacteur lors de la première phase d'expérimentation. Ces biais sont causées par un manque d'homogénéisation de l'échantillon de liqueur mixte lors du pipetage du volume à filtrer (voir technique de détermination des matières en suspension). On enregistre également une perte de solides importante (800 mg/l) suite à un changement de réacteur (contenant d'acrylique) entre les cinétiques avant et durant le pic de 1400 mg/l de la première phase d'expérimentation.

Les manques de contrôle au niveau de la température et du temps de rétention cellulaire affectent la stabilité du procédé lors de l'application de la stratégie sous-optimale. Cependant, on considère que ces manques de contrôle n'affectent pas la conclusion selon laquelle la limite de concentration de substrat toxique pour la stratégie sous-optimale se situe près de 1400 mg 4-CP/l.

### 5.4 Implications et applications des résultats

Les implications de ces résultats pour le domaine du traitement biologique des eaux usées industrielles ou contaminées en toxiques sont importantes. Ainsi, le fait d'utiliser une stratégie qui permet au traitement biologique d'absorber les fluctuations sans se déstabiliser, sans oublier les autres avantages de ce type de procédé (rentables économiquement et environnementalement), donne la possibilité aux procédés biologiques de devenir une solution plus souvent envisagée et utilisée pour traiter les eaux contaminées par des produits toxiques. La minéralisation des concentrations élevées de toxiques qui ont été dégradées et donc leur élimination de l'environnement doit être mise en évidence. Les perceptives qui s'ouvrent grâce au contrôle optimal sont intéressantes quant à la réduction de la contamination et des coûts de traitement des

eaux usées industrielles. Une autre perceptive est la possibilité de réutiliser ces eaux traitées dans le procédé industriel lui-même.

Ainsi, une des applications pratiques d'un procédé de traitement de type RBS avec biomasse en suspension et stratégie de contrôle optimale serait possiblement le traitement des eaux usées industrielles avec phénols et produits phénolés comme les papetières qui rejettent des eaux usées avec phénols ou encore l'industrie pétrochimique. Ces eaux traitées pourraient ensuite être réutilisées dans le procédé de fabrication du papier qui demande d'ailleurs une grande quantité d'eau. De tels résultats laissent envisager que tout effluent contenant des concentrations de composés toxiques difficiles à biodégrader et présentant de grandes fluctuations en concentration peut être traité biologiquement avec la stratégie de contrôle optimale.

D'autres types de procédés existent pour traiter des effluents contenant des composés toxiques. Notamment, un bioréacteur en colonne dans lequel est placé un cylindre de géotextile sur lequel sont immobilisées des particules de sol. Les particules de sol contiennent un microcosme avec ses composantes chimiques et biologiques. Ce type réacteur, que l'on nomme ISBR (immobilized soil bioreactor) ou encore, lit circulant, est utilisé pour dégrader du PCP (Karamanev et Samson, 1998). Le bioréacteur est donc divisé en 2 sections par le cylindre de géotextile placé verticalement. Dans le centre du cylindre de géotextile, il y a de l'aération ce qui crée un courant ascendant puis descendant à l'extérieur puisque les extrémités sont libres. Ce mouvement amène la liqueur mixte à pénétrer dans la membrane où les particules sont immobilisées et le substrat est dégradé. Les concentrations traitées vont de 32 à 74 mg PCP/l et l'efficacité d'enlèvement du PCP est de 99%. Les concentrations de PCP sont inférieures aux concentrations de 4-CP utilisées dans ce travail. Le PCP est toutefois plus toxique, même à de faibles concentrations, que le 4-CP (Beltrame et al, 1987). Il est donc surprenant qu'ils obtiennent un taux de charge volumétrique de 22,8 g PCP/l/d soit, 22,8 grammes de PCP ajouté par litre de réacteur par jour de traitement. Ce taux de charge est extrêmement élevé par rapport aux taux de charge donnés dans la littérature. Il pourrait être intéressant d'utiliser la stratégie optimale avec ce type réacteur afin d'éviter des chocs toxiques de concentration.

Un autre type de réacteur aérobie est utilisé pour dégrader des concentrations de 2,5 à 10 mg/ml de méthylhydrazine et de 0,1 à 0,8 mg/ml d'hydrazine. Ce réacteur contient un lit de sable immobilisé servant de support à une culture de Achromobacter sp. et de Rhodococcus B30 et J10 (Nwankwoala et al., 2001). Les temps de dégradation sont respectivement de 12 jours pour dégrader le méthylhydrazine et 7 jours pour l'hydrazine. Ces deux composés sont extrêmement toxiques et carcinogènes. D'ailleurs, l'affluent est préalablement dilué afin de prévenir un choc toxique. Il serait également intéressant d'appliquer la stratégie de contrôle optimale pour ce procédé.

Plusieurs autres types de réacteurs peuvent être utilisés pour enlever les composés toxiques de l'environnement. Cependant, on remarque que les systèmes biologiques avec biomasse immobilisée sur un support fixe ou en mouvement sont particulièrement nombreux et efficaces pour biodégrader des toxiques (Fitch et al., 1999). Avec un lit fluidisé de charbon granulaire activé, ils obtiennent un TCV de 40 g dichlorométhane/l/d, soit 40 gramme de dichlorométhane ajouté par litre de réacteur par jour d'opération, suite à une période d'acclimatation de la biomasse au substrat. Dans presque tous les cas, l'utilisation de la stratégie de contrôle optimale pourrait permettre aux systèmes d'éviter les fluctuations de concentration et ainsi les chocs toxiques.

Par contre, certaines considérations énumérées au chapitre 3 et utilisées pour l'application du modèle mathématique d'estimation des variables d'état peuvent limiter l'application d'un procédé réel de traitement avec stratégie optimale. Les deux dernières considérations, plus particulièrement, sont importantes à réviser lors d'applications pratiques soit :

1. un seul substrat et la concentration de l'alimentation est préalablement connue;
2. la concentration en oxygène dissous dans le réacteur est en quantité suffisante et ne limite donc pas le taux de croissance des microorganismes.

De plus, si on fait la conception d'un système avec la stratégie optimale, il est important de prévoir un bassin d'égalisation en amont du réacteur afin d'emmagasiner une partie du débit d'alimentation.

## 5.5 Avenues de recherche

Il serait donc important d'améliorer les points suivants afin que la stratégie optimale puisse être utilisée pour contrôler un procédé de traitement réel :

1. Utiliser un modèle mathématique pour l'estimation qui tient compte de la potentielle pluralité des sources de carbone tout en s'assurant qu'il n'y ait pas de pénurie en oxygène dissous.
2. Développer un nouvel observateur/estimateur plus robuste qui est en mesure d'estimer les variables d'état sans diverger lorsque les conditions initiales données au système automatisé sont éloignées de la réalité.
3. Construire un identificateur automatique des paramètres cinétiques du réacteur qui pourrait travailler avec une réaction antérieure (Farza et al., 1998).
4. Construire un détecteur qui mesure la quantité de substrat (chlorophénols) en continu.

On pourrait également améliorer le procédé RBS pour le rendre plus robuste en travaillant sur les points suivants:

1. Fixer la biomasse afin d'avoir un système plus robuste qui fera face aux imprévus (panne d'électricité, coupure de l'alimentation en air, erreur d'opération, etc.).
2. Expérimenter un mélange de produits phénolés comme substrat ou traiter un effluent réel d'une industrie pétrochimique ou d'une papetière (ces effluents contiennent des phénols).

# CONCLUSION

La contamination des eaux par des produits chimiques, toxiques pour l'environnement, est un problème sérieux et de plus en plus présents (Young et Cerniglia, 1995). Il est possible de traiter biologiquement des eaux contaminées avec des produits toxiques comme les chlorophénols jusqu'à leur minéralisation complète. On peut éliminer ainsi ces composés toxiques de l'environnement. Cependant, les fluctuations en concentration et en débit des effluents industriels, qui contiennent de pareils contaminants, sont importantes. Dans ces conditions, il devient difficile d'opérer et de maîtriser un procédé de traitement biologique de manière efficace.

Le contrôle devient alors une bonne alternative afin de stabiliser le procédé. Dans cette expérimentation, l'indicateur de contrôle utilisé est la mesure d'oxygène dissous en continu. Le procédé de type RBS est particulièrement flexible à l'implantation d'un système de contrôle. Deux stratégies de contrôle sont proposées :

1. La stratégie sous-optimale qui est basée sur la détermination du temps de réaction à l'aide de l'oxygène dissous mesuré en temps réel;
2. La stratégie optimale qui est basée sur le maintien du taux spécifique de croissance près de son maximum. Pour ce faire, la concentration de substrat doit être également maintenue à une valeur fixe, de façon continue. Comme il est impossible de mesurer, en temps réel, la concentration de substrat dans le réacteur, on l'estime à l'aide d'un observateur/estimateur (filtre de Kalman étendu) et on corrige l'estimation de manière continue grâce à la mesure de l'oxygène dissous.

Le réacteur de type RBS, avec biomasse en suspension, est contrôlé tour à tour par chacune des stratégies de contrôle et est soumis à des pics de concentration de 2 à 4 fois plus élevés que la concentration à laquelle les microorganismes ont été acclimatés. Les microorganismes ont été préalablement acclimatés à une concentration dans l'alimentation de 350 mg/l de 4-chlorophénol.

Les résultats de l'expérimentation avec stratégie de contrôle sous-optimale montrent que le réacteur est stable et efficace lorsqu'il y a introduction de pics de concentration

ponctuels dans l'alimentation de 700 mg/l de 4-chlorophénol. Par contre, lorsqu'il y a introduction de pics de concentration ponctuels dans l'alimentation de 1050 mg 4-CP/l, le système est perturbé pour plus d'un mois. Un pic de concentration de 1400 mg/l de 4-chlorophénol, sous stratégie sous-optimale, génère une forte inhibition qui provoque l'arrêt du bioréacteur contrôlé par cette stratégie et ce, malgré le manque de stabilité au niveau du temps de rétention cellulaire et de la température. On conclut donc, qu'avec la stratégie de contrôle sous-optimale, la biomasse acclimatée supporte partiellement les variations de concentration de composé toxique à l'affluent jusqu'au moment où la concentration à l'affluent provoque une sévère inhibition et réduit l'activité métabolique des microorganismes à zéro causant ainsi l'arrêt du système.

Les résultats avec contrôle optimal montrent la stabilité du comportement de la biomasse et de l'efficacité d'enlèvement, qui reste au-dessus de 98,5% quelle que soit les variations de concentration en composé toxique à l'affluent. Les désavantages de cette stratégie sont la détermination préalable des conditions initiales et des paramètres cinétiques de l'équation de Haldane puisqu'ils doivent s'apparenter à la réalité du système. Il est primordial que les conditions initiales et que les paramètres cinétiques importants, comme $\mu^*$, $S^*$ et $K_La$, soient très près de la réalité afin que l'observateur/estimateur puisse converger lors de ses estimations. Il est à souligner d'ailleurs que le coefficient de transfert de masse ($K_La$) varie linéairement avec l'inverse du volume liquide dans le réacteur.

Lorsqu'on compare les résultats pour les deux stratégies de contrôle, on remarque qu'elles se valent lors des pics de concentration de 700 mg 4-CP/l, bien que la stratégie sous-optimale soit plus rapide. Par contre, à partir du pic de concentration de 1050 mg/l de 4-chlorophénol, les résultats de la stratégie de contrôle optimale sont supérieurs à ceux de la stratégie sous-optimale. Ainsi, la stratégie de contrôle optimale, basée sur le maintien du taux de croissance critique ($\mu^*$), est la plus efficace puisque le pourcentage d'enlèvement du 4-chlorophénol est à plus de 98,5% et que les variables de procédé restent stables même lorsque le réacteur est soumis à des fluctuations de plus de 1400 mg 4-CP/l. Le RBS, avec biomasse en suspension et contrôle optimal, traite 1400 mg/l de 4-chlorophénol en moins de 8 heures de réaction.

Pour ce qui est de la limite de la stratégie de contrôle optimale quant à la concentration de substrat toxique, il est difficile d'établir une limite avec les résultats obtenus. Cependant, on peut avancer, qu'avec la stratégie optimale, le système peut traiter des concentrations de substrat toxique très élevées dans l'alimentation si les taux de charge sont maintenus afin d'être le plus près possible du taux de croissance critique, $\mu^*$, évitant ainsi une forte inhibition.

# RÉFÉRENCES

AFNOR (1985). *Évaluation en milieu aqueux de la biodégradabilité aérobie « ultime » des produits organiques solubles*. Normalisation française, NFT, 90-312.

AGRAWAL P., KOSHY G. et RAMSEIER M. (1989). An algorithm for operating a fed-batch fermentor at optimum specific-growth rate. *Biotechnology and Bioengineering*, 33,115-125.

APHA et al. (1992). *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, AWWA and WEF, 18th ed., NY.

BAILEY J.E. et OLLIS D.F. (1986). *Biochemical Engineering Fundamentals*. 2nd ed., Ed. McGraw-Hill, NY.

BELTRAME P., BELTRAME P.L., CARNITI P., GUARDIONE D. et LANZETTA C. (1987). Inhibiting action of chlorophenols on biodegradation of phenol and its correlation with structural properties of inhibitors. *Biotechnology and Bioengineering*, 31, 821-828.

BEUN J.J., HENDRIKS A., VAN LOOSDRECHT M.C.M., MORGENROTH E., WILDERER P.A. et HEIJEN J.J. (1999). Aerobic granulation in a sequencing batch reactor. *Water Research*, 33, 2283-2290.

BROWN A.W. (1991). *Self-cycling fermentation (SCF) of Acinetobacter calcoaceticus RAG-1*. Mémoire de maîtrise, Université McGill, Canada.

BROWN A.W. (1998). *Real-time control strategies for cyclical biological reactors*. Thèse de doctorat, Université McGill, Canada

BUITRÓN G., KOEFOED A. et CAPDEVILLE B. (1992). Microbial activity evolution during acclimation of a mixed culture to phenol: use of $CO_2$ evolution rate as indicator. *Water Science and Technology*, 26, (9/11), 2049-2052.

BUITRÓN G. (1993). *Biodégradation de composés xénobiotiques par un procédé discontinu de type SBR*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, France.

BUITRÓN G. et CAPDEVILLE B. (1993). Uptake rate and mineralization of hexadecane and naphthalene by a mixed aerobic culture. *Water Research,* 27, 847-853.

BUITRÓN G., KOEFOED A. et CAPDEVILLE B. (1993). Control of phenol biodegradation by using $CO_2$ evolution rate as an activity indicator. *Environmental Technology,* 14, 227-236.

BUITRÓN G., CAPDEVILLE B. et HORNY P. (1994). Improvement and control of microbial activity of a mixed population for degradation of xenobiotic compounds. *Water Science and Technology*, 29, (7), 317-326.

BUITRÓN G., GONZÁLEZ A. et LÓPEZ-MARÍN L.M. (1998). Biodegradation of phenolic compounds by an acclimated activated sludge and isolated bacteria. *Water Science and Technology,* 37, (4/5), 371-378.

CHARPENTIER J., FLORENTZ M. et DAVID G. (1987). Oxidation-reduction potential (ORP) regulation: a way to optimize pollution removal and energy saving in the low load activated sludge process. *Water Science and Technology*, 19, (3/4), 645-655.

CHOI D-J et PARK H. (2001). A hybrid artificial neural network as a software sensor for optimal control of a wastewater treatment process. *Water Research,* 35, 3959-3967.

COMMANDEUR L.C.M. et PARSONS J.R. (1990). Degradation of halogenated aromatic compounds. *Biodegradation*, 1, 207-220.

DEICHMANN W.B., FASSETT D.W., GERARDE H.W. KEPLINGER M.L., HAKE C.L., HAMBLIN D.O. et PATTY F.A. (1963). *Industrial Hygiene and Toxicology*. 2nd ed., Ed. John Wiley & Sons, NY.

DOCHAIN D., AGATHOS S.N. et VANROLLEGHEM P. (1997). Asymptotic observers as a tool for modeling process dynamics. *Water Science and Technology*, 36, (5), 259-268

FARZA, F., BUSAWON, K., HAMMOURI, H., (1998). Simple nonlinear observers for on-line estimation of kinetic rates in bioreactors. *Automatica,* 34, (3), 301-318.

FITCH M.W., MURPHY J.B. et SOWELL S.S. (1999). Biological fixed-film systems. *Water Environment Research*, 71, (5), 638-656.

GAUDY A.F., ROZICH A.F., GARNIEWSKI S., MORAN N.R. et EKAMBARUM A. (1988). Methodology for utilizing respirometric data to access biodegradation kinetics. *Proceeding of the 42nd Purdue Industrial Waste Conference*, 573-584.

GONZALEZ G., HERRERA M.G., GARCÍA M.T. et PENA M.M. (2001). Biodegradation of phenol in a continuous process: comparative study of stirred tank and fluidized-bed bioreactors. *Bioresource Technology*, 76, 245-251.

GRADY C.P.L. Jr., DANG J.S., HARVEY D.H., JOBBAGY A. et WANG X.L. (1989). Determination of biodegradation kinetics through use of electrolytic respirometry. *Water Science and Technology*, 21, (8/9), 957-968.

HÄGGBLOM M.M.(1990). Mechanisms of bacterial degradation and transformation of chlorinated monoaromatic compounds. *Journal of Basic Microbiology*, 30, 115-141.

IWA (2000). *Activated Sludge Models AMS1, ASM2, ASM2D and ASM3 – Scientific and Technical Report No 9*, International Water Association Publishing, Londres, Grande Bretagne.

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, (7), 994-999.

KETCHUM, L.H. Jr. (1997). Design and physical features of sequencing batch reactors. *Water Science and Technology,* 35, (1), 11-18.

LEE B.K., SUNG S.W., CHUN H.D. et KOO J.K. (1998). Automatic control for DO and pH in the activated sludge process in a coke wastewater treatment plant *Water Science and Technology,* 37, (12), 141-148.

METCALF & EDDY (1996). *Wastewater Engineering, Treatment, Disposal and Reuse.* 3rd ed., Ed. McGraw-Hill, NY.

METCALF & EDDY (2003). *Wastewater Engineering - Treatment and Reuse.* 4th ed., Ed. McGraw-Hill, NY.

MILET G.M.D. et DUFF J.B. (1998). Treatment of kraft condensates in a feedbatch-controlled sequencing batch reactor. *Water Science and Technology,* 38, (4/5), 263-271.

MORENO J. et BUITRÓN G., (1998). Respirometry based optimal control of an aerobic bioreactor for the industrial wastewater treatment. *Water Science and Technology,* 38, (3), 219-226.

MÜLLER A., MARSILI-LIBELLI S., AIVASIDIS A., LLOYD T., KRONER S. et WANDREY C. (1997). Fuzzy control of disturbances in a wastewater treatment process. *Water Research,* 31, 3157-3167.

NGUYEN A-L. DUFF J.B. et SHEPPARD J.D. (2000). Application of feedback control based on dissolved oxygen to a fixed-film sequencing batch reactor for treatment of brewery wastewater. *Water Environment Research*, 72, (1), 75-83.

NWANKWOALA A.U., EGIEBOR N.O. et NYAVOR K. (2001). Enhanced biodegradation of methylhydrazine and hydrazine contaminated NASA wastewater in a fixed-film bioreactor. *Biodegradation*, 12, 1-10.

OKEY R.W. et STENSEL H.D., (1993). Uncouplers and activated sludge – The impact on synthesis and respiration. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 40, 235-254.

OLSSON G., ASPEGREN H., et NIELSEN M.K. (1998). Operation and control of wastewater treatment – A scandinavian perspective over 20 years. *Water Science and Technology,* 37, (12), 1-13.

PATTY F.A., DEICHMANN W.B., FASSETT D.W., GERARDE H.W., HAKE C.L. et HAMBLIN D.O. (1963). *Industrial Hygiene and Toxicology*, 2nd ed., Ed. Wiley & Sons, NY.

PRISING A., WIESMANN U., KELTERBACH G., SCHAFFRANIETZ U., RÖCK H., EICHNER B., SZUKAL S., et SCHULZE G. (1996). On-line monitoring and modeling based process control of high rate nitrification – Lab scale experimental results. *Bioprocess Engineering*, 15, 181-188.

REHM H.-J. et REED G. (1991). *Biotechnology – Volume 4, Measuring, Modelling and Control*, 2nd ed., Ed. Schügerl K., Weinheim, Allemagne.

RODIER J. (1978). *Dosage colorimétrique des phénols.* Dunot Technique, Paris, 420-425.

ROZICH A.F., GAUDY A.F. Jr. et D'ADAMO P.D. (1983). Predictive model for treatment of phenolic wastes by activated sludge. *Water Research,* 17, 1453-1466.

RUTGERS M., BOGTE J.J., BREURE A.M. et VAN ANDEL J.G. (1993), Growth and enrichment of pentachlorophenol - Degrading microorganisms in the Nutristat, a substrat

concentration-controlled continuous culture. *Applied and Environmental Microbiology*, 59, (10), 3373-3377.

RUTGERS M., GOOCH D.D., BREURE A.M. et VAN ANDEL J.G. (1996), Assessment of inhibition kinetics of the growth of strain P5 on pentachlorophenol under steady-state conditions in a Nutristat. *Archives of Microbiology*, 165, 194-200.

SCHÜGERL K. (1987). *Bioreaction Engineering,* Vol. I, Ed. John Wiley & Sons, Chichester, Grande Bretagne.

SCHÜGERL K. et BELLGARDT K.H. (2000). *Bioreaction Engineering – Modeling and Control.* Ed. Springer, Alemagne.

SHEPPARD J.D. et COPPER D.G. (1990). Development of computerized feedback control for continuous phasing of Bacillus subtilis. *Biotechnology and Bioengineering,* 36, 539-545.

SMITH J.A. et NOVAK J.T. (1987). Biodegradation of chlorinated phenols in subsurface soils. *Water, Air and Soil Pollution*, 33, 29-42.

SOROUSH M. (1998). State and parameter estimations and their application in process control. *Computers and Chemical Engineering*, 23, 229-245.

SOTO G. (2000). *Biodegradación de compuestos tóxicos en un proceso SBR controlado por medio del oxígeno disuelto.* Mémoire de maîtrise, Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Mexique.

SPANJERS H., VANROLLEGHEM P., OLSSON G. et DOLD P. (1996). Respirometry in control of the activated sludge process. *Water Science and Technology,* 34, (3/4), 117-126.

VARGAS A., (1999a). *Control de tiempo optimo de bioreactor aerobio usando observadores no lineales*. Mémoire de maîtrise, Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Mexique.

VARGAS A., SOTO G., MORENO J. et BUITRÓN G. (1999b), Observer base time-optimal control of an aerobic SBR for chemical and petrochemical wastewater treatment. *Proceedings of the IAWQ International Specialized Conference of Chemical Industry Group*, Merida, Mexique.

WALTERS. M.J. et ROBINSON G.K. (1997), Environmental biotechnology: monitoring, mobilizing and mineralizing pollution. *Forum Tibtech*, 15, Grande Bretagne.

WESTMEIER F. et REHM H.J. (1987). Degradation of 4-chlorophenol in municipal wastewater by adsorptive immobilized Alcaligenes sp. A 7-2. *Applied Microbiological Biotechnology,* 26, 78-83.

YANG F-C. et MAA D-W. (1998). Fed-batch culture of yeast saccharomyces cerevisiae with a DO-stat method by a fuzzy controller. *Bioprocess Engineering*, 18, 79-82

YOONG E.T., LANT P.A. et GREENFIELD P.F. (2000), In situ respirometry in an SBR treating wastewater with high phenol concentrations. *Water Research*, 34, 239-245.

YOUNG L.Y. et CERNIGLIA C.E. (1995). *Microbial Transformation and Degradation of Toxic Organic Chemicals*, Ed. John Wiley & Sons, NY.

YU R-F., LIAW S-L., CHANG C-N., LU H.J. et CHENG W-Y. (1997). Monitoring and control using on-line ORP on the continuous-flow activated sludge batch reactor system. *Water Science and Technology,* 35, (1), 57-66.

YU R-F., LIAW S-L., CHANG C-N., et CHENG W-Y. (1998). Apply real-time control to enhance the performance of nitrogen removal in the continuous-flow SBR system. *Water Science and Technology,* 38, (3), 271-280.

# ANNEXES

## ANNEXE A.1 **Instructions « CinéticaSustrato » et « EstimarHaldane » en Mathlab**

Instruction « CinéticaSustrato » en Matlab (voir traduction en français à la page suivante):

```
% Salva Graficas de Sustrato experimental en formato _X_
% Compatibles con load_oxigeno y load_sustrato para el simulador SBR y SBREKF
%
% Por Manuel Betancur 2001-10-06

nombreSustrato=input(['\n****** CINETICA BATCH DEL SUSTRATO *****\n\n'...
        'Este programa permite entrar datos y almacenarlos en formato "_X_"\n'...
        'El archivo queda finalmente con el nombre "_S_NombreBase".\n\n'...
        'Nombre base del archivo a guardar: '],'s');

n=input('Cantidad de datos <tiempo,sustrato>): ');

to=input(['\nRecuerde ingresar el tiempo en minutos.\n'...
      'Ejemplo: Tres horas y once minutos se escribe:  3*60+11\n\n'...
      'La reaccion inicia al encender la bomba de llenado.\n'...
      'Ingrese el tiempo de inicio (usualmente es cero): ']);

 clear T
 clear Sexp

for ii=1:n,
   T(ii)=input(['\nTiempo muestra ' num2str(ii) ': ']);
   Sexp(ii)=input('Concentracion sustrato: ');
end

tSexp=(T-to)/60;

to, Datos=[T' Sexp']

% Guarde datos de Sustrato
save(['_S_',nombreSustrato],'tSexp','Sexp')

figure
plot(tSexp,Sexp,'k',tSexp,Sexp,'bo'),
title(['Cinetica experimental de Sustrato: ' nombreSustrato])
ylabel('S')
grid on
```

**Traduction française** de l'instruction: « CinéticaSustrato » en Matlab

```
% Enregistre la courbe de consommation de substrat en format _X_
% Compatible avec les instructions: load_oxigeno et load_sustrato pour le simulateur SBR et
% SBREKF
%
% Fait par Manuel Betancur 2001-10-06

nombreSustrato=input(['\n****** CINÉTIQUE BATCH DU SUBSTRAT *****\n\n'...
          'Ce programme permet d'entrer les donnés et de les garder en format "_X_"\n'...
          'Le document reste finalementavec le nom "_S_NombreBase".\n\n'...
          'Nom de base du document à garder: '],'s');

n=input('Quantité de données <tiempo,sustrato>): ');

to=input(['\nImportant d'entrer le temps en minutes.\n'...
       'Exemple: Trois heures et onze minutes s'écrit:  3*60+11\n\n'...
       'La réaction initie au moment où est allumé la pompe de remplissage.\n'...
       'Entrer le temps au départ (généralement c'est zéro): ']);

 clear T
 clear Sexp

for ii=1:n,
T(ii)=input(['\n Temps d'échantillonnage ' num2str(ii) ': ']);
   Sexp(ii)=input('Concentration de substrat: ');
end

tSexp=(T-to)/60;

to, Datos=[T' Sexp']

% Enregistrement des données de substrat
save(['_S_',nombreSustrato],'tSexp','Sexp')

figure
plot(tSexp,Sexp,'k',tSexp,Sexp,'bo'),
title(['Cinétique expérimentale de la consommation du substrat: ' nombreSustrato])
ylabel('S')
grid on
```

Instruction « EstimarHaldane » en Matlab (voir traduction en français à la page suivante):

```
% Interfaz Grafica de Usuario para Estimar los parametros K=<mu0,Ki,Ks> y los S=<mu*,S*,Sm>
%
% Permite hallar la curva de Haldane que mejor se ajusta a la cinetica experimental del Sustrato
% Puede usar datos pregrabados en archivo, o introducirlos manualmente (Y guardarlos)
%
% Por Manuel Betancur 2001-10-09

% Inicie la interfaz

nombreSustrato='¿Faltan Datos? !!!';EH_Handles=[];
figEH=figure; hold on   %Crear figura nueva para multiples graficas superpuestas
set(figEH,'Units','normalized','Position',[0.01 0.05 .6 .6]);
%EH_Titulo
EH_Deshacer  % Reinicialice las variables

%Crear menu para interfaz grafica

DatosEH   =uimenu(figEH,'Label','&Datos');
 LoadEH   =uimenu(DatosEH,'Label','Leer&Archivo','Callback', 'load_sustrato; EH_Deshacer');
 InputEH  =uimenu(DatosEH,'Label','Entrar&Manualmente','Callback', 'CineticaSustrato;
EH_Deshacer');

DeshacerEH=uimenu(figEH,'Label','Deshacer','Callback', 'EH_Deshacer');

EstimarEH =uimenu(figEH,'Label','&Estimar y');
 RegraGoEH=uimenu(EstimarEH,'Label','&NuevoHaldane','Callback', 'figure(5);clf;EH_IdS');
 GoEH     =uimenu(EstimarEH,'Label','&Superponer','Callback', 'EH_IdS');
 LoadPar  =uimenu(EstimarEH,'Label','&Cambiar Xo,Y','Callback', 'EH_XoY, EH_IdS');

Suavizar  =uimenu(figEH,'Label','&Suavizar');
 SuavNGoEH=uimenu(Suavizar,'Label','y &NuevoHaldane','Callback',
'EH_Suavizar;figure(5);clf;EH_IdS');
 SuaviGoEH=uimenu(Suavizar,'Label','y &Superponer','Callback', 'EH_Suavizar;EH_IdS');
 SuaviceEH=uimenu(Suavizar,'Label','S(t=fijo)','Callback', 'EH_Suavizar');

%Crear menu para instrucciones
AcercaDe=uimenu(figEH,'Label','&Acerca&De+Instrucciones','Callback','EH_Acerca');
```

**Traduction française** de l'instruction « EstimarHaldane » en Matlab

```
% Interface graphique pour d'estimer les paramètres K=<mu0,Ki,Ks> y los S=<mu*,S*,Sm>
%
% Permet de déterminer la courbe de Haldane qui s'ajuste le mieux possible à la cinétique
% expérimentale de la consommation de substrat
% Peut utiliser des données déjà enregistrées dans un document ou les introduire manuellement
% (et les enregistrer)
%
% Fait par Manuel Betancur 2001-10-09

% Initie l'interface

nombreSustrato='Il manque des données? !!!';EH_Handles=[];
figEH=figure; hold on   %Créer une nouvelle figure avec plusieurs graphiques superposés
set(figEH,'Units','normalized','Position',[0.01 0.05 .6 .6]);
%EH_Titulo
EH_Deshacer  % Réinitialise les variables

%Créer un menu pour l'interface graphique

DatosEH   =uimenu(figEH,'Label','&Datos');
 LoadEH   =uimenu(DatosEH,'Label','Lire&Document','Callback', 'load_sustrato; EH_Deshacer');
 InputEH  =uimenu(DatosEH,'Label','Entrer&Manuellement','Callback', 'CineticaSustrato;
EH_Deshacer');

DeshacerEH=uimenu(figEH,'Label','Défaire','Callback', 'EH_Deshacer');

EstimarEH =uimenu(figEH,'Label','&Estimer et');
 RegraGoEH=uimenu(EstimarEH,'Label','&NouveauHaldane','Callback', 'figure(5);clf;EH_IdS');
 GoEH     =uimenu(EstimarEH,'Label','&Superposer','Callback', 'EH_IdS');
 LoadPar  =uimenu(EstimarEH,'Label','&Changer Xo,Y','Callback', 'EH_XoY, EH_IdS');

Suavizar  =uimenu(figEH,'Label','&Adoucir');
 SuavNGoEH=uimenu(Suavizar,'Label','y &NouveauHaldane','Callback',
'EH_Suavizar;figure(5);clf;EH_IdS');
 SuaviGoEH=uimenu(Suavizar,'Label','et &Superposer','Callback', 'EH_Suavizar;EH_IdS');
 SuaviceEH=uimenu(Suavizar,'Label','S(t=fixe)','Callback', 'EH_Suavizar');

%Créer un menu pour les instructions
AcercaDe=uimenu(figEH,'Label','&À+propos&de+instructions','Callback','EH_Acerca');
```

## ANNEXE A.2 **Courbes présentant les effets de chacune des paramètres de Haldane.**

Note: mu0 = $mu_{max}$ ou $\mu_{max}$

1. Essais réalisés pour voir les effets des paramètres K <mu0 = $mu_{max}$, Ks, Ki> sur la courbe de Haldane.

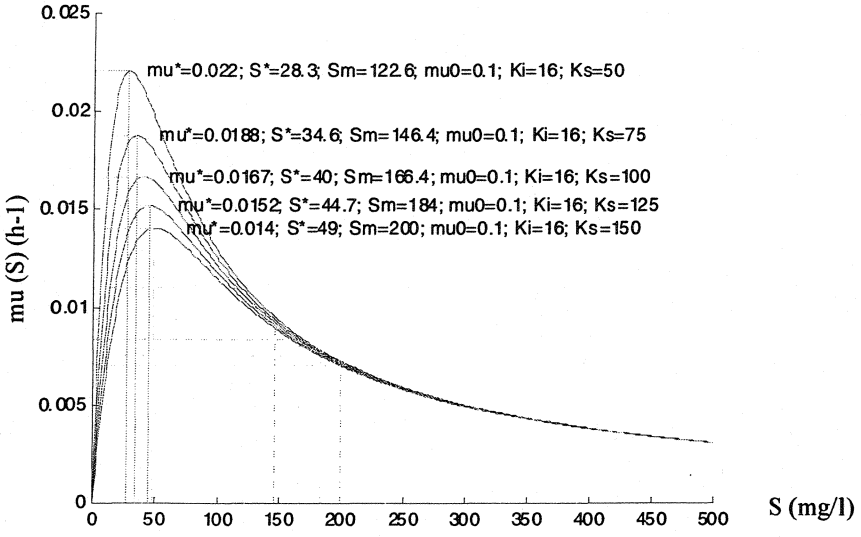



Figure A.2.1 Ks=50, 75, 100, 125, 150 (ordre: de haut en bas), mu0=0,1; Ki=16

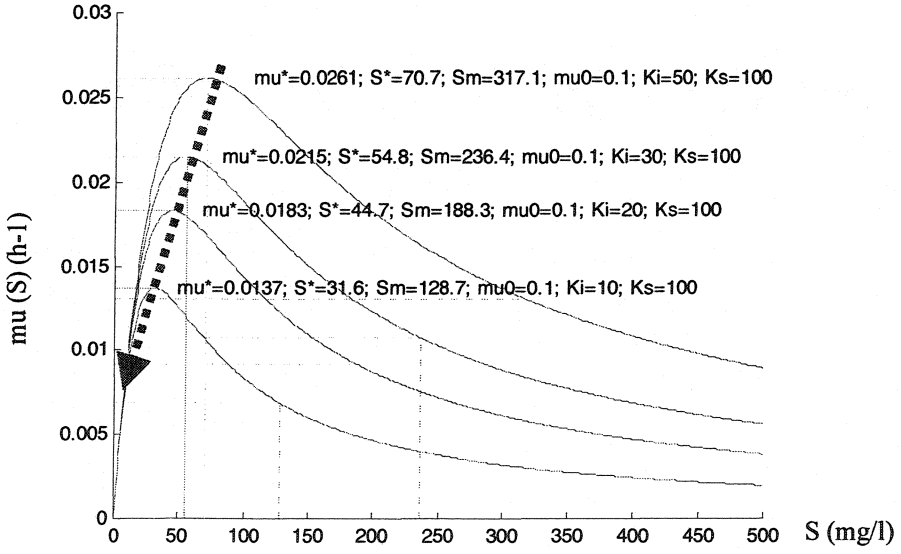



Figure A.2.2 Ki=50, 30, 20, 10 (ordre:de haut en bas), mu0=0,1; Ks=100

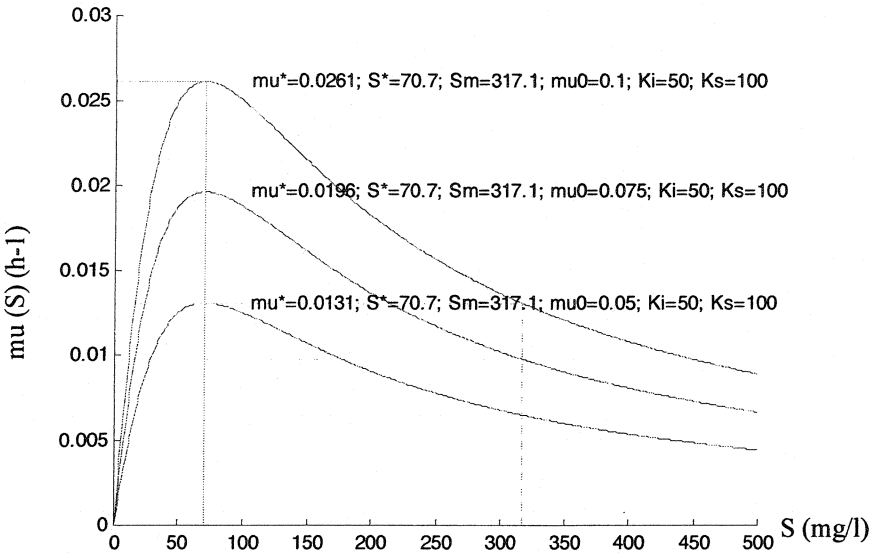



Figure A.2.3 mu0=0,1; 0,075; 0,05 (ordre: de haut en bas), Ks=100, Ki=50

---

2. Variations des paramètres S: <mu*, S*, Sm>

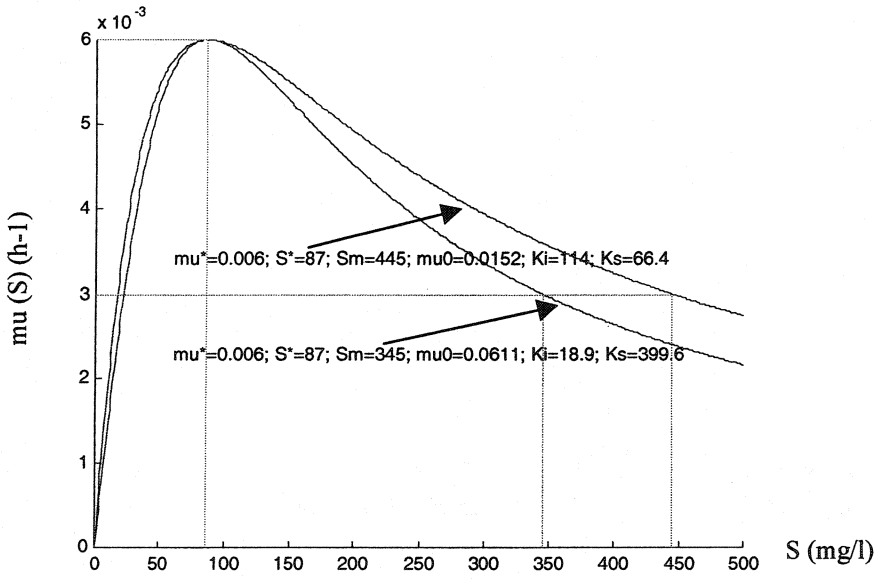



Figure A.2.4 Variations de Sm

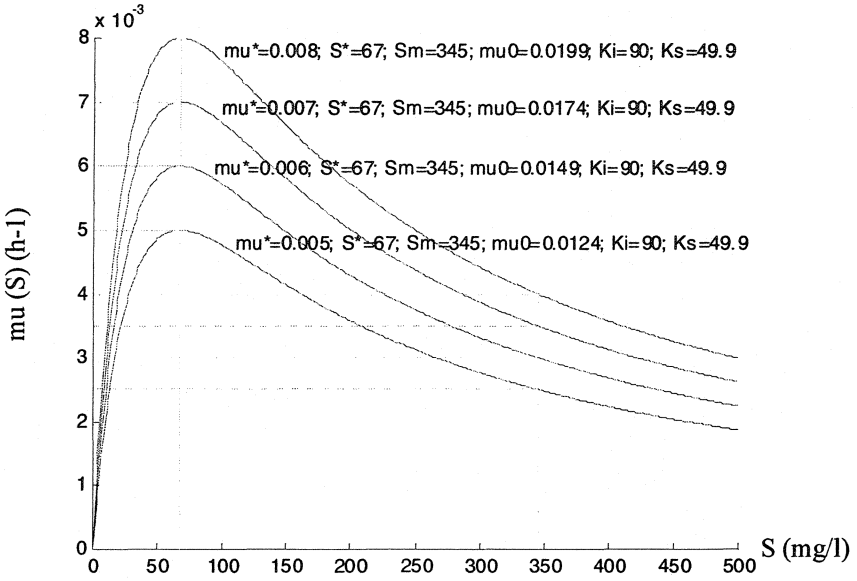



Figure A.2.5 Variations de mu*

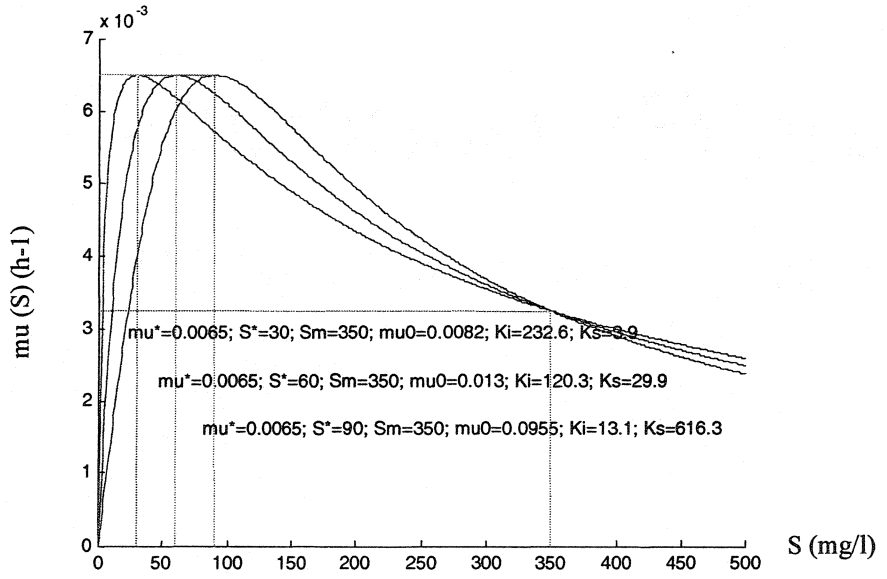
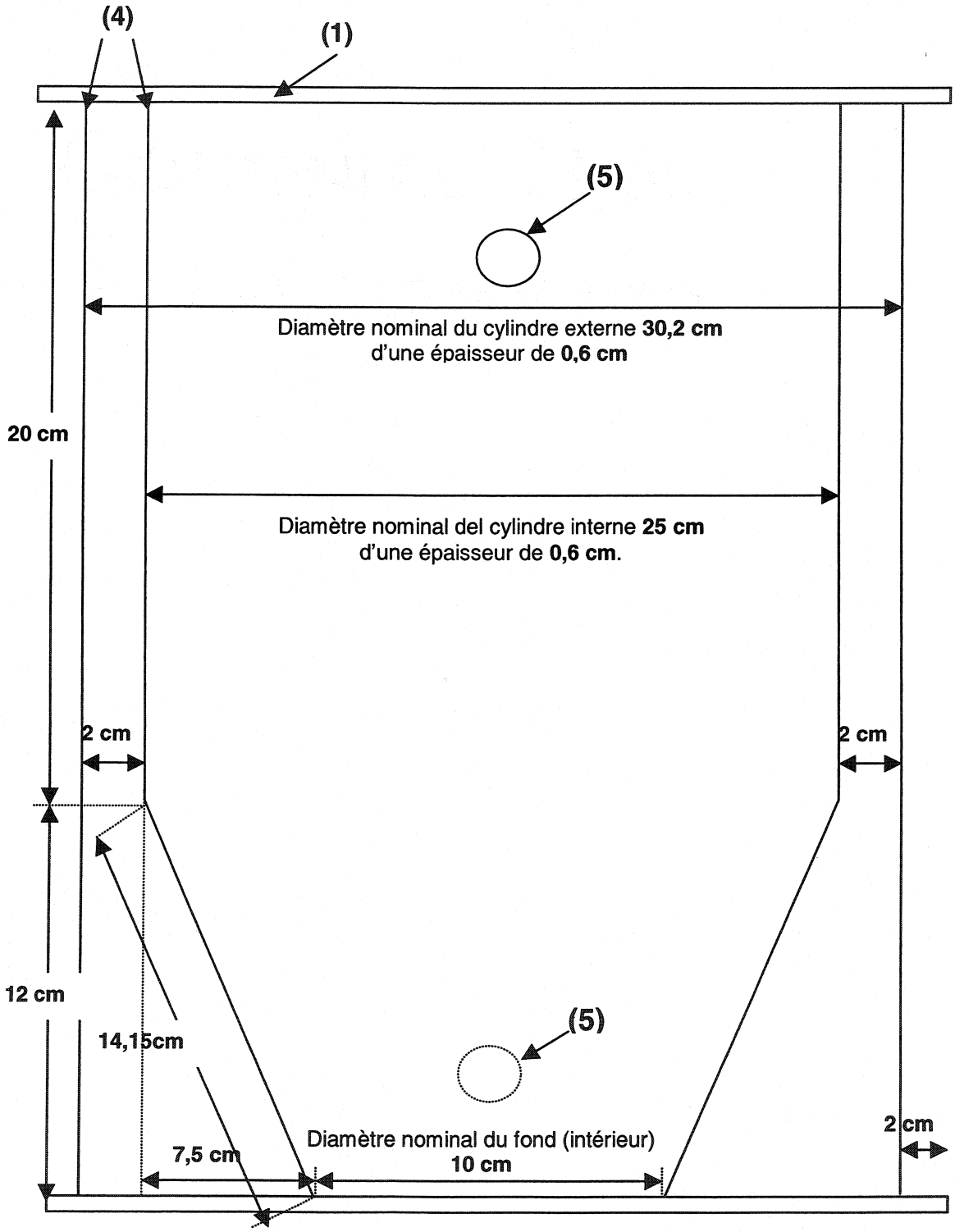
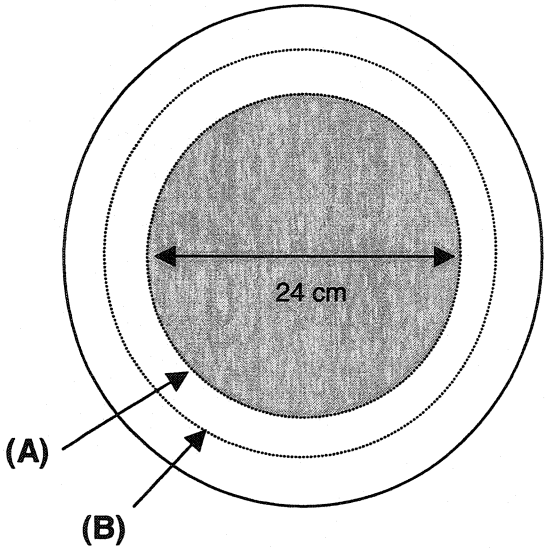



Figure A.2.6 Variations de S*

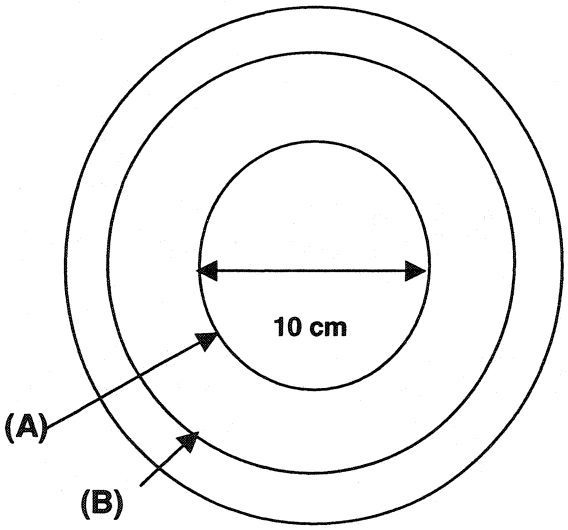
**ANNEXE A.3 Schéma du réacteur d'acrylique utilisé pour la seconde phase d'expérimentation ainsi que le schéma de son agitateur.**





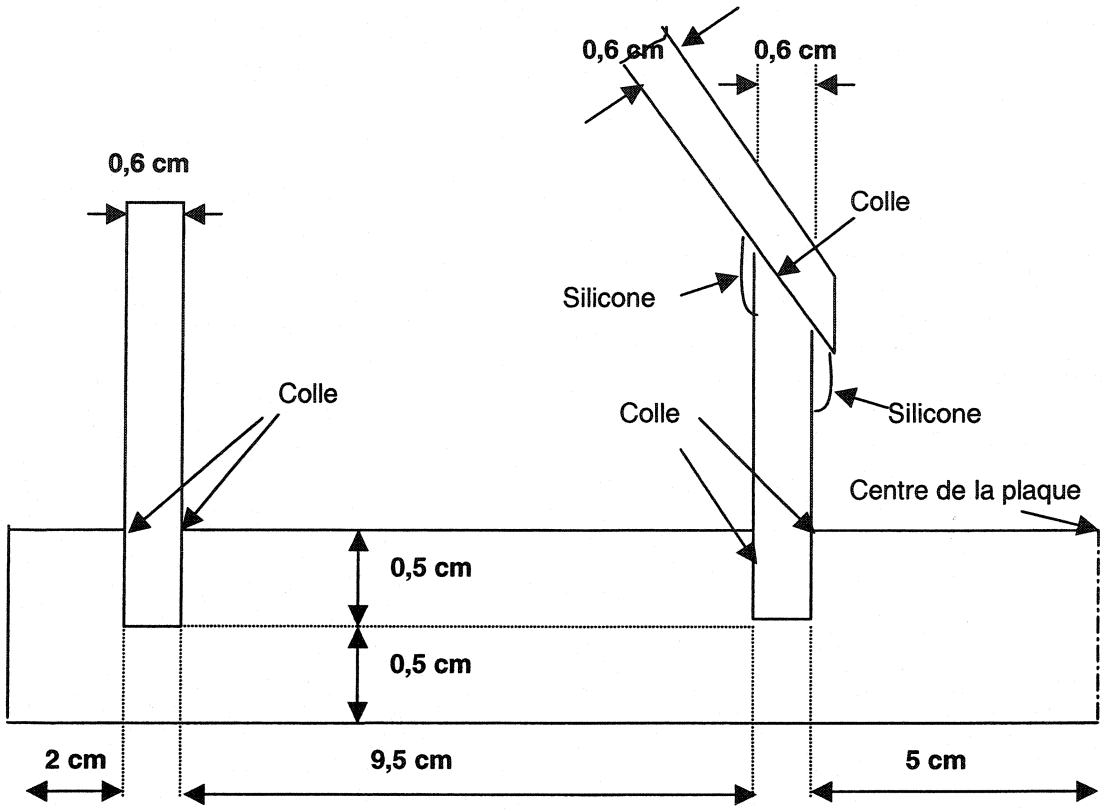

- Plaque de 35,4 cm de diamètre et de 1,0cm d'épaisseur.
- Perforation de la plaque au centre de 24 cm (partie foncée).
- **(A)** Rainure de 0,5 cm de profondeur, afin d'unir le cylindre interne et la plaque.
- **(B)** Rainure de 0,5 cm de profondeur, afin d'unir le cylindre externe et la plaque.

**Détail (1):** plaque supérieure (voir détail 4)

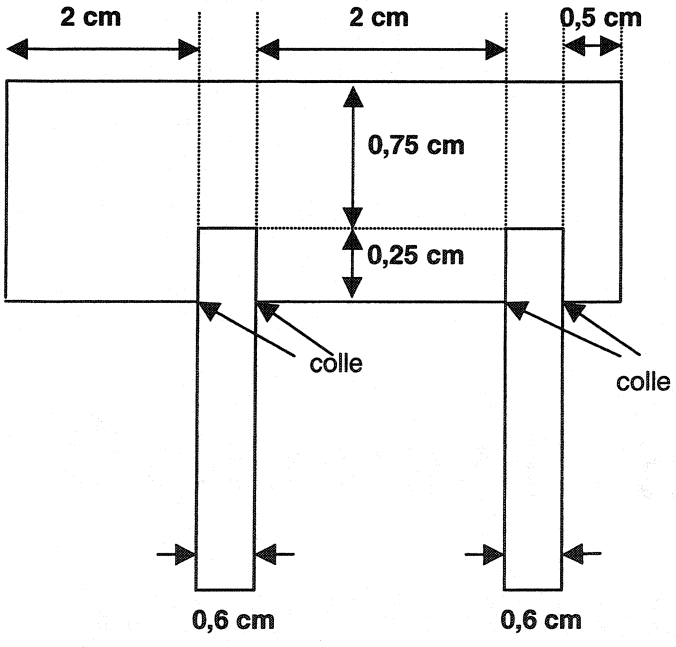



- Plaque de 35,4 cm de diamètre et de 1,0 cm d'épaisseur.
- **(A)** Rainure de 0,5 cm de profondeur, afin d'unir le cylindre interne et la plaque.
- **(B)** Rainure de 0,5 cm de profondeur, afin d'unir le cylindre externe et la plaque.

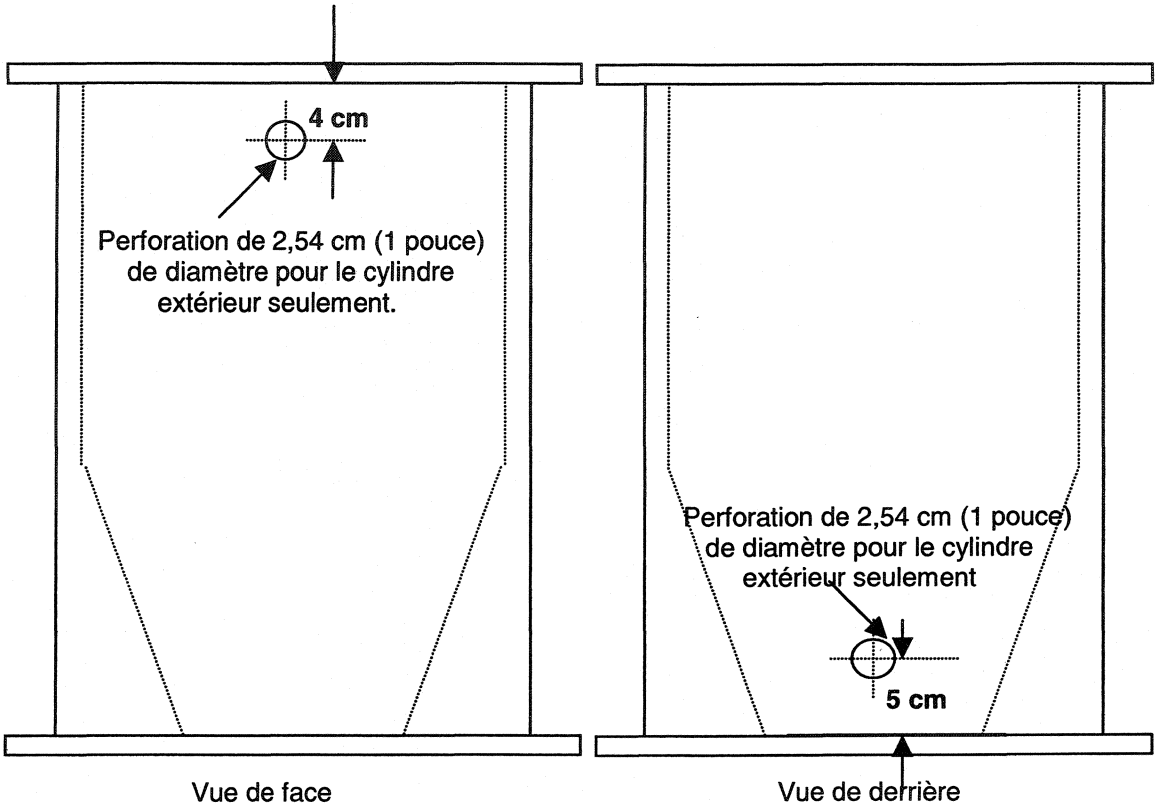
**Détail (2):** plaque du fond (voir détail 3)




**Détail (3)**

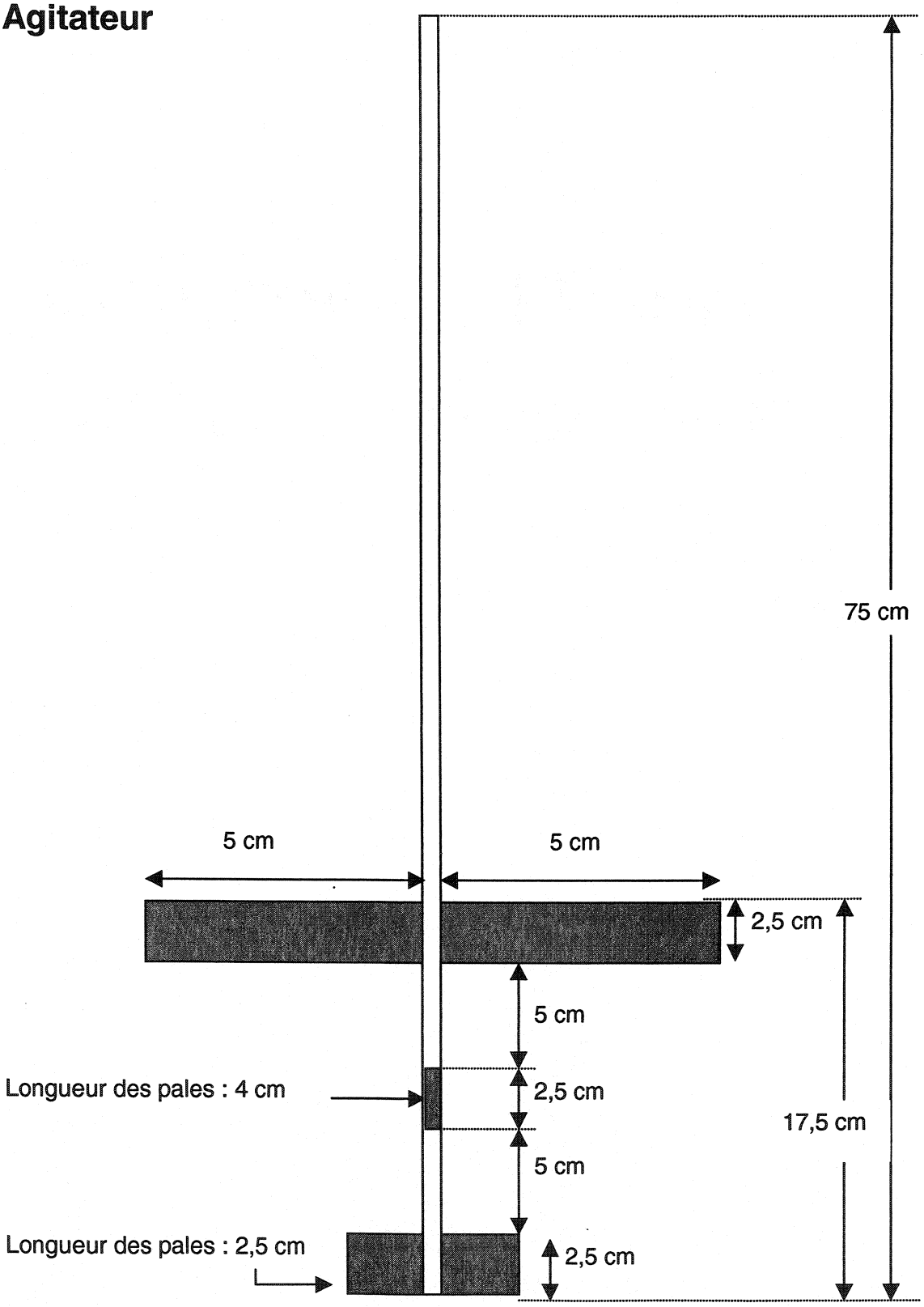



**Détail (4)**


4 cm
Perforation de 2,54 cm (1 pouce) de diamètre pour le cylindre extérieur seulement.
Perforation de 2,54 cm (1 pouce) de diamètre pour le cylindre extérieur seulement
5 cm
Vue de face
Vue de derrière

**Détail (5)**

## Agitateur


75 cm
5 cm
5 cm
2,5 cm
5 cm
Longueur des pales : 4 cm
2,5 cm
17,5 cm
5 cm
Longueur des pales : 2,5 cm
2,5 cm

## ANNEXE A.4 Graphiques montrant l'évolution de la biomasse pour les phases d'expérimentation avec stratégies sous-optimale et optimale

### 1. Première phase d'expérimentation: stratégie sous-optimale

On présente ici les graphiques non montrés auparavant. La figure A.4.1 montre les différentes concentration d'alimentation en fonction des cycles d'opération ainsi que les temps de dégradation. On remarque d'ailleurs qu'au moment où l'on augmente la concentration dans l'alimentation, le temps de dégradation augmente également.

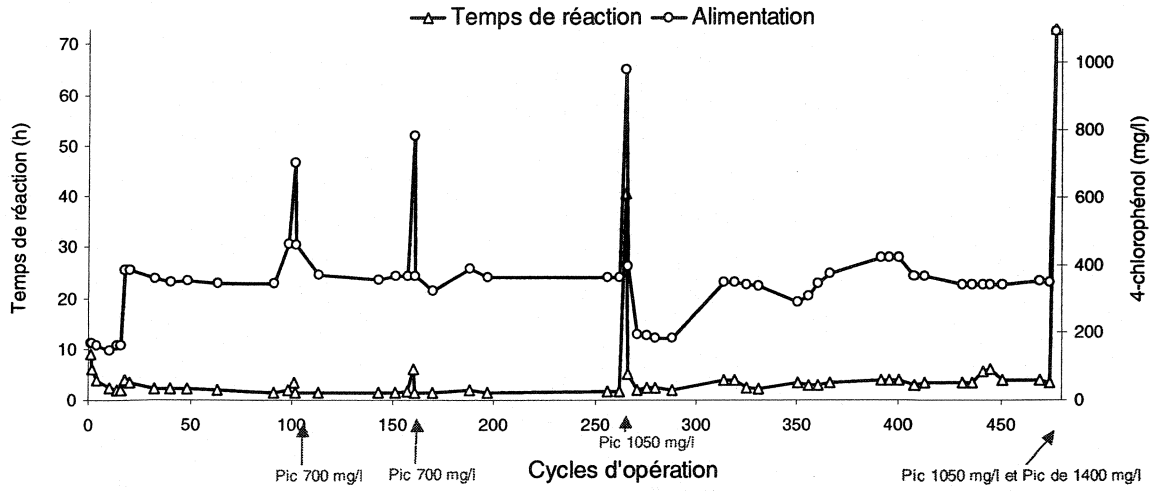



Figure A.4.1 Temps de réaction et concentration de substrat dans l'alimentation – sous-optimale

À la figure A.4.2, on présente la variation du taux de charge volumétrique et du taux spécifique de dégradation en fonction des cycles d'opération du réacteur avec la stratégie sous-optimale. On remarque que le TCV a diminué suite au pic de 1050 mg 4-CP/l et ce, durant près de 100 cycles. Le taux de dégradation a également diminué à partir de ce pic. Cependant, à la figure A.4.3, on remarque que le taux de charge massique reste assez constant et ce, même après le pic de 1050 mg 4-CP/l. En effet, le TCM diminue lors du pic de 1050 mg 4-CP/l. Par contre, il revient rapidement près de sa valeur moyenne de 0,5 g 4-CP/g MES/d (en moins de 10 cycles).

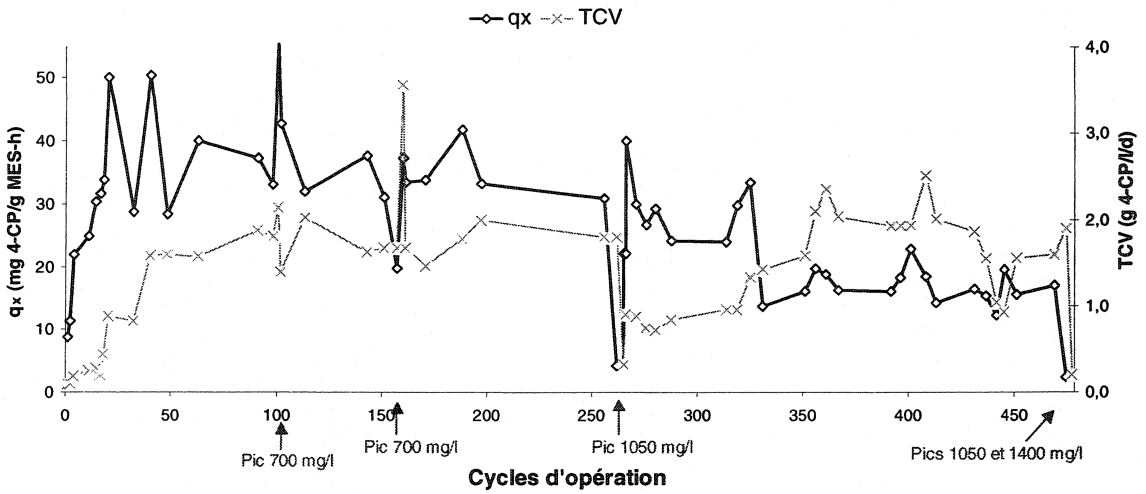



Figure A.4.2 Taux de dégradation et taux de charge volumétrique en fonction des cycles – sous-optimale

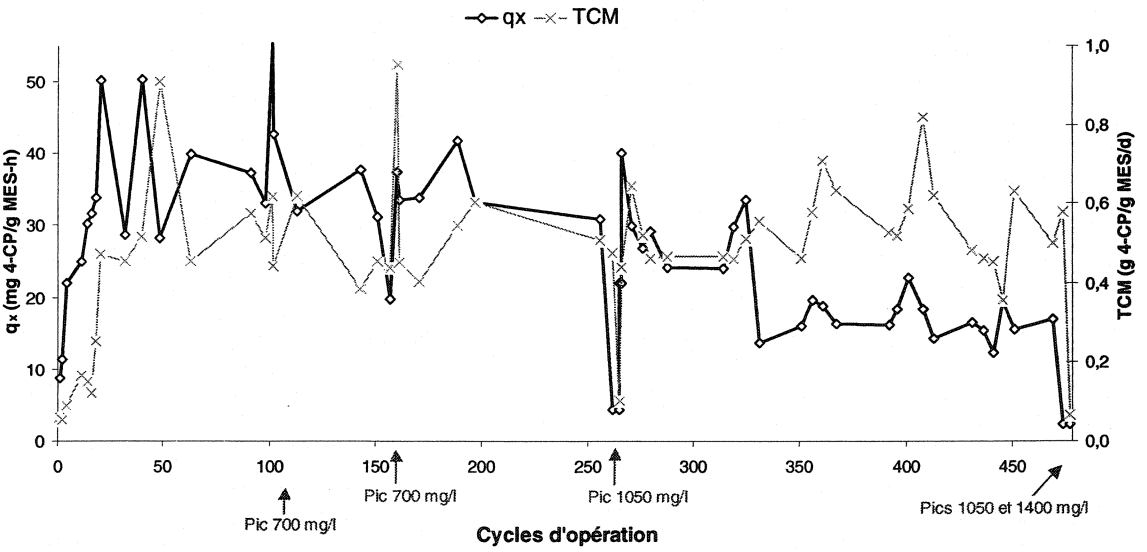



Figure A.4.3 Taux de dégradation et taux de charge massique en fonction des cycles – sous-optimale

La figure A.4.4 montre la relation entre le taux de dégradation et le TCV. On remarque qu'il n'y a pas de relation claire. Toutefois, à la figure A.4.5, on voit que les points du taux de dégradation en fonction du TCM montrent deux tendances. La première tendance (courbe 1), est la relation entre le $q_x$ et le TCM avant le pic de 1050 mg 4-CP/l. On voit que la biomasse à une activité supérieure ($q_x$ plus élevé) avant ce pic. La

seconde tendance (courbe 2), montre que le taux de dégradation est moindre au même TCM. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'il y a perte d'une partie de la biomasse durant le pic de 1050 mg 4-CP/l et que le nouveau consortium de microorganismes qui se forme par la suite n'aurait pas les mêmes caractéristiques qu'avant le pic. L'introduction du pic de 1050 mg 4-CP/l modifierait donc l'état de la biomasse.

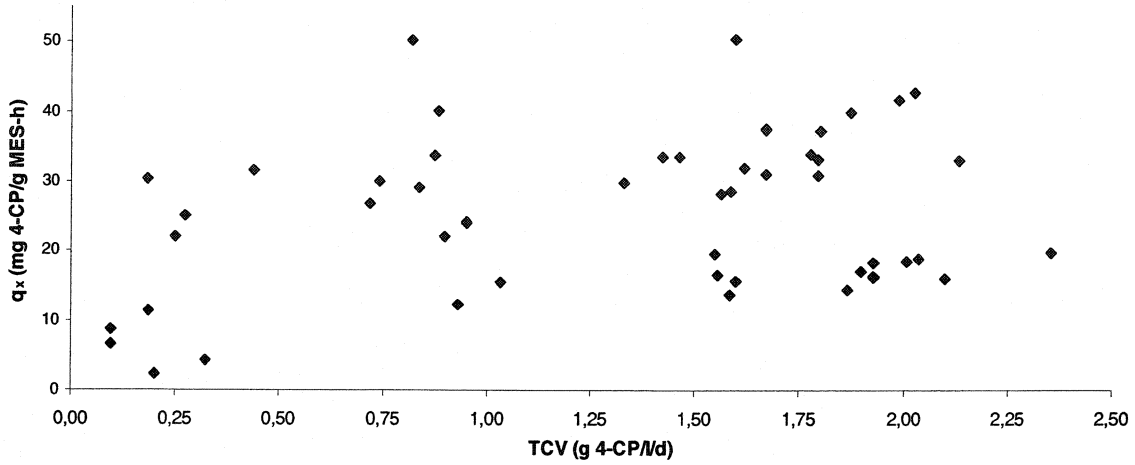



Figure A.4.4 Taux spécifique de dégradation en fonction du taux de charge volumétrique – sous-optimale

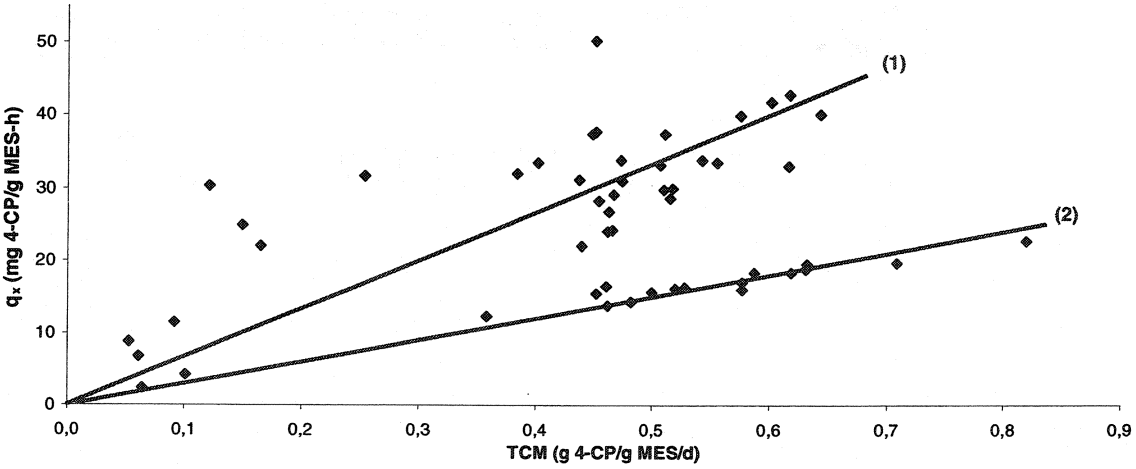



Figure A.4.5 Taux spécifique de dégradation en fonction du taux de charge massique – sous-optimale

## 2. Deuxième phase d'expérimentation: stratégie optimale

Il est à noter que les graphiques présentés ci-dessous montrent l'évolution du système lors des difficultés pour implanter la stratégie de contrôle optimale. En effet, la grande majorité des données utilisées pour produire ces graphiques ont été recueillies **avant d'introduire la variation du $K_La$ en fonction de l'inverse du volume**. La modification introduisant la variation du $K_La$ en fonction de l'inverse du volume a été **faite environ au cycle 300**. De plus, le tableau A.4.1 présente les numéros de cycle durant lesquels les cinétiques avant, durant et après les pics ont été effectuées.

Tableau A.4.1 Numéro de cycles pour les cinétique avant, durant et après les pics - optimale

| Cinétiques importantes | Numéro de cycles |
|---|---|
| Avant les pics | 308 |
| Pic de 700 mg 4-CP/l | 310 |
| Pic de 1050 mg 4-CP/l | 311 |
| Pic de 1400 mg 4-CP/l | 312 |
| Après les pics | 313 |

Il est difficile d'analyser en détails les résultats présentés aux figures A.4.6 à A.4.13 parce que on ne tenait pas compte de la variation du $K_La$ et cette omission ne nous a pas permis d'implanter la stratégie optimale de façon efficace durant plus de 300 cycles. La figure A.4.6 montre les différentes concentration d'alimentation en fonction des cycles d'opération ainsi que les temps de dégradation obtenus. On remarque que les temps de dégradation sont supérieurs (de 30 minutes à 1 heure) à ceux de la stratégie sous-optimale jusqu'au cycle 300 environ. De plus, l'IVB ainsi que les $MES_e$ sont aussi plus élevés que les valeurs moyennes de la stratégie sous-optimale avant le cycle numéro 300 (figure A.4.7). L'efficacité d'enlèvement et le taux de dégradation sont également plus instables avant le cycle 300 (figure A.4.8). La figure A.4.9 présente l'activité respirométrique qui reste assez stable entre 20 et 40 mg $O_2$/g MES/h pour le 4-CP tout au long des 313 cycles. Les taux de charge sont également inférieurs d'environ 25% à la stratégie sous-optimale avant l'introduction des pics sous contrôle

optimal (figures A.4.10 et A.4.11). Les figures A.4.12 et A.4.13 ne montrent aucune relation particulière entre le $q_x$ et les TCV et TCM, respectivement.

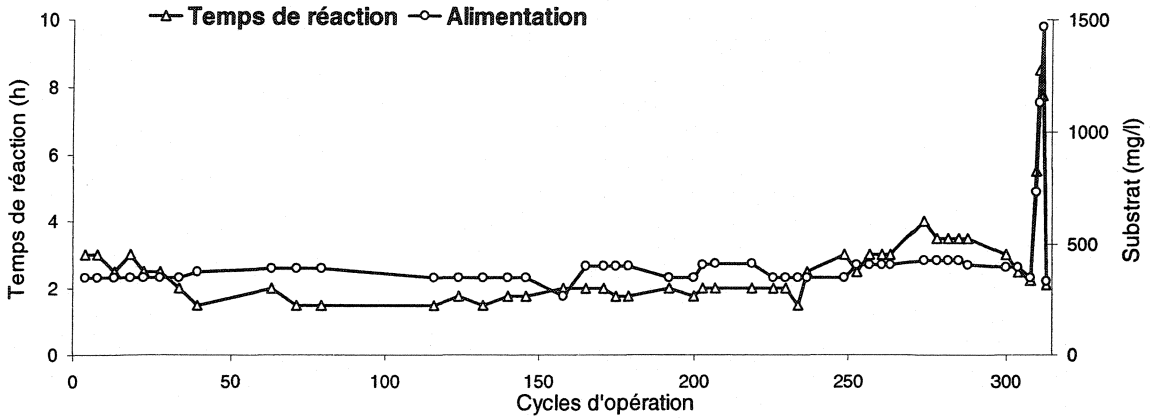



Figure A.4.6 Temps de réaction et concentration de substrat dans l'alimentation – optimale

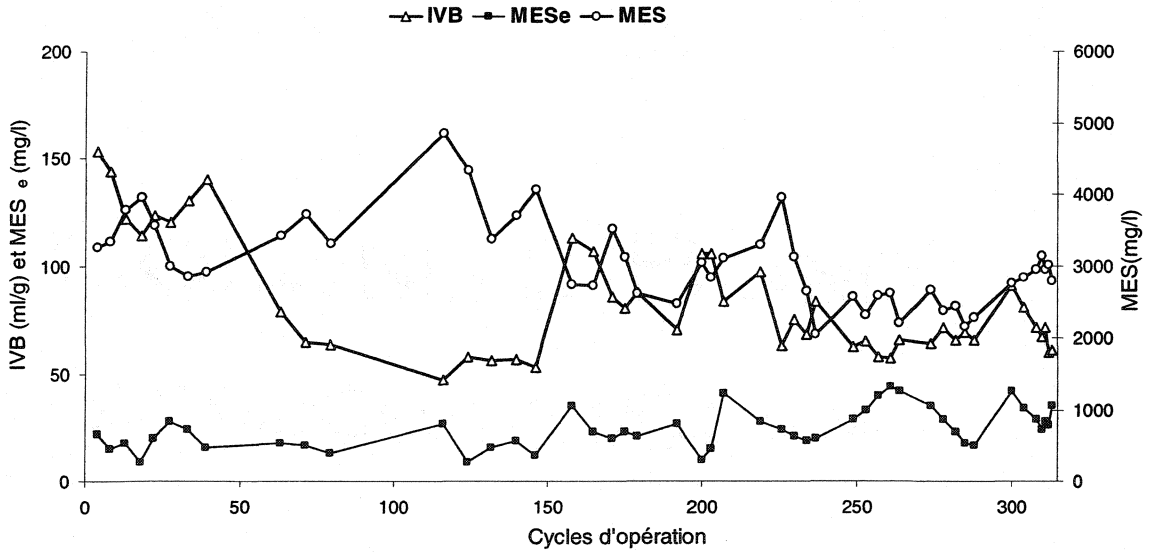



Figure A.4.7 Solides dans le réacteur et à l'effluent et indice de volume de boues – optimale

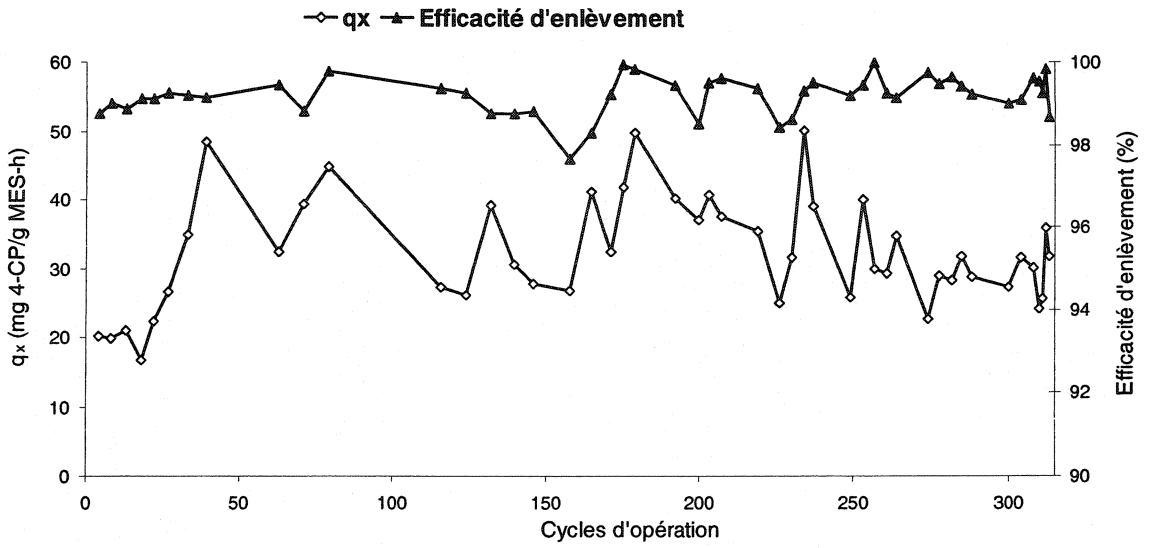



Figure A.4.8 Taux spécifique de dégradation et efficacité d'enlèvement – optimale

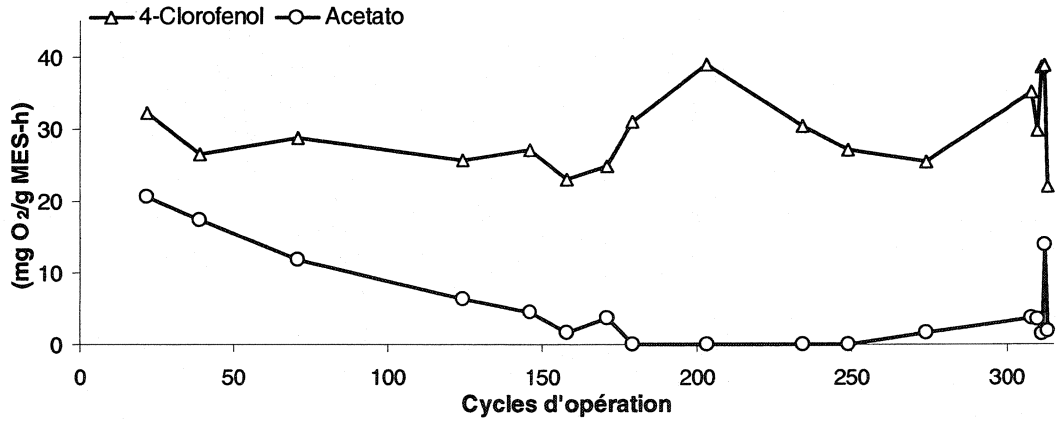



Figure A.4.9 Activité respirométrique avec 4-CP et acétate comme source de carbone – optimale

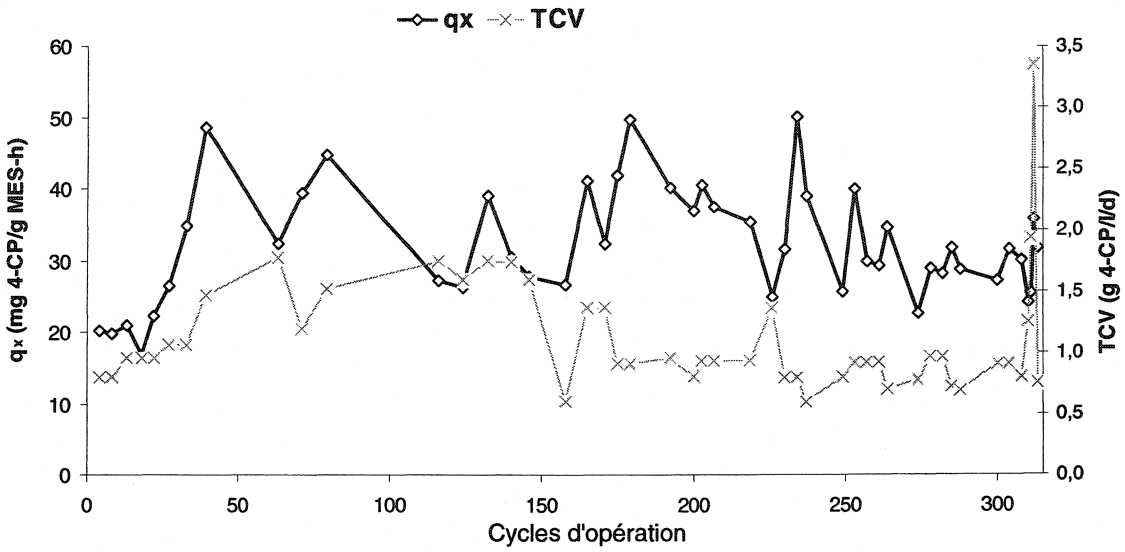



Figure A.4.10 Taux de dégradation et taux de charge volumétrique en fonction des cycles – optimale

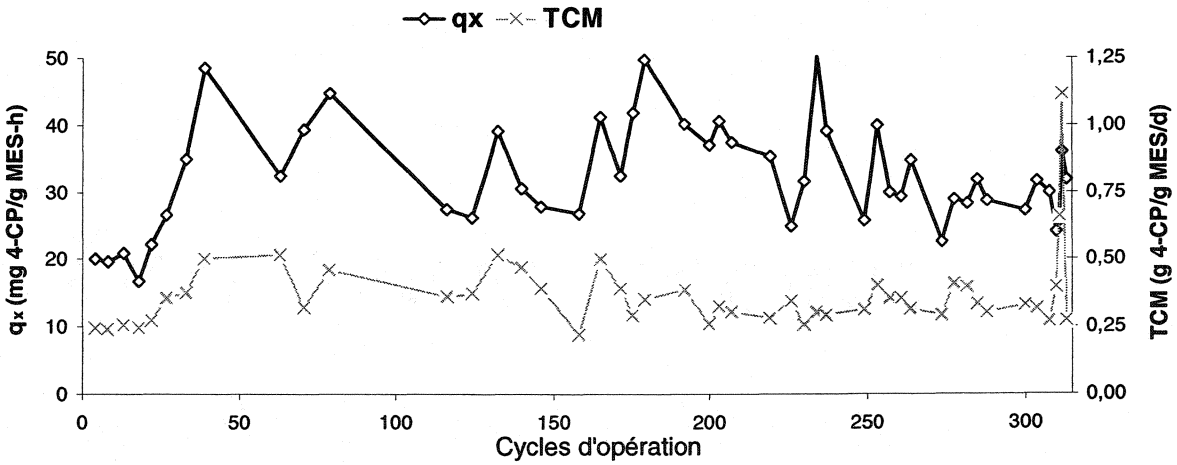



Figure A.4.11 Taux de dégradation et taux de charge massique en fonction des cycles – optimale

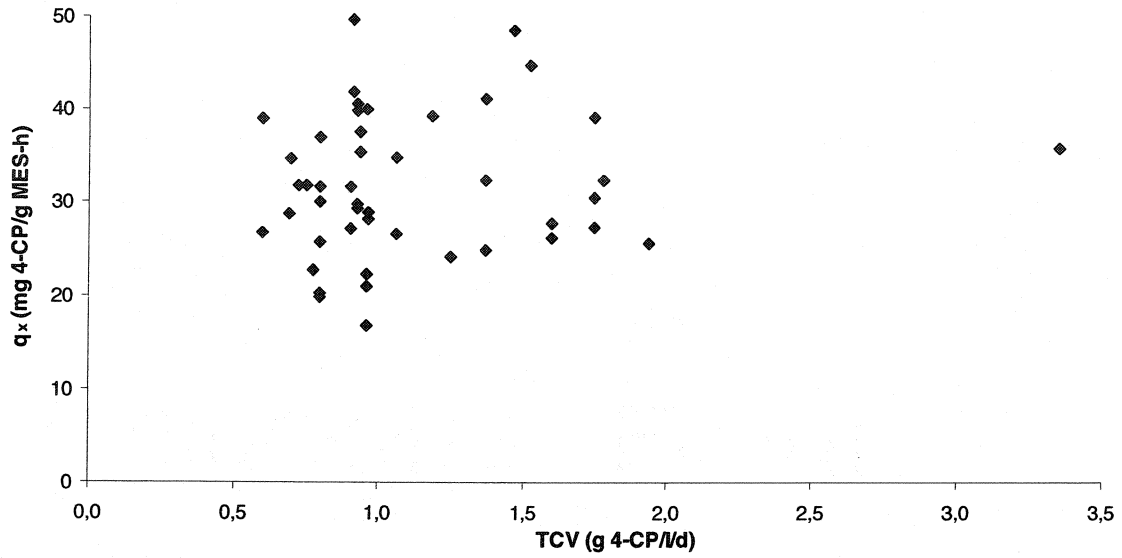



Figure A.4.12 Taux spécifique de dégradation en fonction du taux de charge volumétrique – sous-optimale

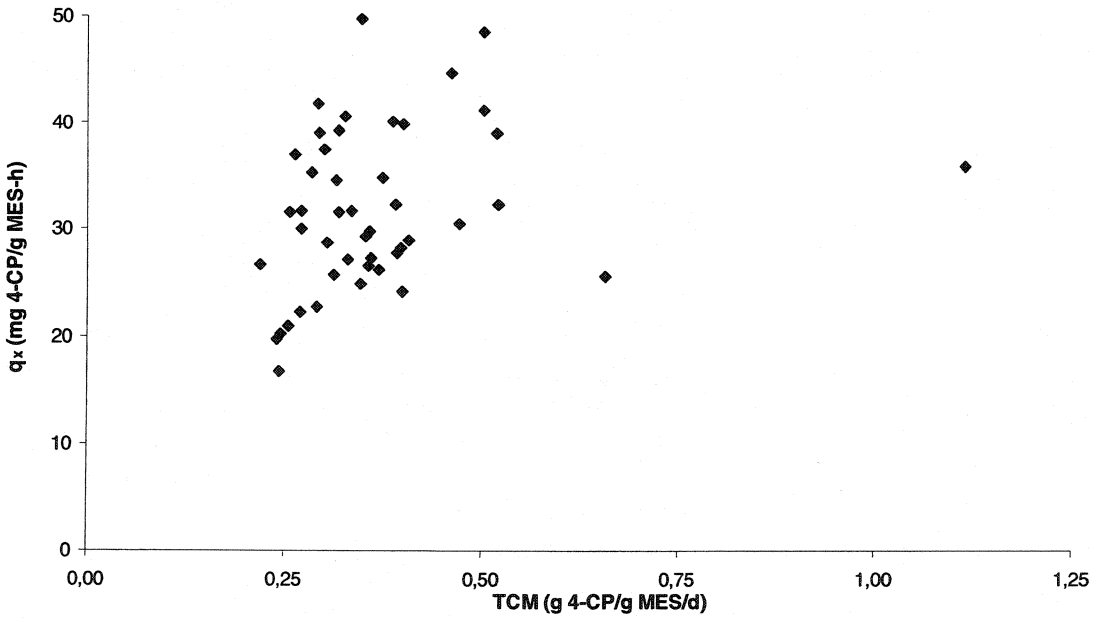



Figure A.4.13 Taux spécifique de dégradation en fonction du taux de charge massique – optimale