UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CARACTÉRISATION D'UN NOUVEAU MILIEU FILTRANT POUR LA BIOFILTRATION IN SITU DES BTEX DANS LES EAUX SOUTERRAINES

DOMINIQUE FORGET
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)
AVRIL 1997

© Dominique Forget, 1997

National Library of Canada
Bibliothèque nationale du Canada

Acquisitions and Bibliographic Services
Acquisitions et services bibliographiques

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

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

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

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

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

0-612-26469-6

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

CARACTÉRISATION D'UN NOUVEAU MILIEU FILTRANT POUR LA BIOFILTRATION IN SITU DES BTEX DANS LES EAUX SOUTERRAINES

présenté par : FORGET, Dominique

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

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

M. PERRIER, Michel, Ph.D., président

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

M. KARAMANEV, Dimitar, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. COMEAU, Yves, Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

La réalisation de ce mémoire n'aurait pu être possible sans le soutien et la générosité de plusieurs personnes. Je tiens tout d'abord à remercier très sincèrement Monsieur Réjean Samson pour la pertinence de ses conseils, son enthousiasme intarissable et la confiance qu'il a investie en moi au cours de ce projet. Je tiens aussi à exprimer ma gratitude envers Madame Louise Deschênes qui, par sa grande disponibilité et son excellent support scientifique, a su m'apporter une aide précieuse.

Je tiens également à souligner l'appui scientifique de Monsieur Dimitar Karamanev ainsi que l'aide généreuse et le soutien continu de Madame Manon Leduc.

De plus, j'aimerais remercier le *Conseil de recherche en sciences naturelles et en génie du Canada* pour son appui financier ainsi que toutes les entreprises partenaires de la *Chaire industrielle en bioprocédés d'assainissement des sites* et plus particulièrement *Premier Tech* pour sa collaboration à ce projet.

Enfin, je tiens à témoigner mon affection à tous ceux et celles qui m'ont entourée et encouragée au cours des deux dernières années.

RÉSUMÉ

Dans le but d'améliorer le traitement des eaux souterraines contaminées par les BTEX, ce projet se penche sur une nouvelle approche consistant en un biofiltre *in situ*. Essentiellement, le défi consiste à créer directement au niveau de la nappe aquifère une zone de biodégradation très active où les eaux contaminées peuvent être acheminées et traitées et ce, en perturbant le moins possible le régime d'écoulement naturel des eaux de la nappe aquifère.

Afin d'être efficace, la biofiltration *in situ* nécessite l'utilisation d'un milieu filtrant présentant des propriétés mécaniques et microbiologiques avantageuses. L'objectif de ce projet de recherche était d'abord d'identifier un tel milieu, puis, de concevoir et d'évaluer le biofiltre à l'échelle de laboratoire.

Quatre différents milieux filtrants ont été évalués dans le but de déterminer celui offrant le plus d'avantages pour une application en biofiltration *in situ*. Ces milieux étaient de la vermiculite ensemencée, un géotextile ensemencé, un milieu organique et de la tourbe granulaire.

La tourbe granulaire, un mélange de tourbe de sphaigne et d'un agent polymérique, a été retenue compte tenu de ses excellentes propriétés mécaniques et microbiologiques. En effet, ce milieu est caractérisé par une porosité et une conductivité hydraulique élevées

(80,8 % et $1,23*10^{-2}$ cm/s, respectivement). De plus, il n'est pas sujet à des problèmes de compaction ou de colmatage. Des essais en microcosmes ont également permis de démontrer qu'après une courte période d'acclimatation, les micro-organismes indigènes de la tourbe granulaire avaient la capacité de minéraliser le toluène (ayant été choisi pour représenter l'ensemble des composés BTEX) sous conditions aérobies et anaérobies dénitrifiantes, à 10°C et sans ajout de nutriments. Le benzène a également été démontré biodégradable sous conditions anaérobies dénitrifiantes par la microflore indigène du milieu filtrant.

Des essais ont été réalisés à l'aide d'un biofiltre de 0,5 litre de volume. Une étude de la distribution des temps de séjour a permis de démontrer que le biofiltre opérait en régime piston avec dispersion axiale intermédiaire, sans zones mortes ni chemins préférentiels. En effet, pour des temps de résidence allant de 4 minutes à 8 heures, des nombres de Peclet entre 24.8 et 96.8 ont été obtenus.

La consommation volumétrique d'oxygène dissous dans le filtre a été mesurée en absence de polluant (sans toluène) et une valeur de 0,5 $mg.l^{-1}.h^{-1}$ a été obtenue. Cette faible consommation d'oxygène signifie que les sources de carbone propres à la tourbe granulaire ne sont pas facilement biodégradables, ce qui diminue le risque de développement de zones anaérobies au sein du filtre.

L'adsorption du toluène sur la tourbe granulaire a été étudiée et un facteur de retardement de 22,6 a été mesuré. Ce résultat élevé s'explique par la présence de l'agent polymérique présent dans la tourbe granulaire. Toutefois, il a été démontré que les sites disponibles pour l'adsorption étaient rapidement saturés et que le phénomène de biodégradation était le principal facteur responsable de l'enlèvement du toluène au sein du filtre.

La cinétique de biodégradation du toluène dans le filtre sous conditions aérobies à 10°C et sans ajout de nutriments a été évaluée. Pour une concentration moyenne de toluène à l'entrée de 1,3 mg/l, des concentrations à la sortie entre 16 µg/l et 390 µg/l ont été mesurées pour des temps de résidence situés entre 10,6 minutes et 2,1 minutes, respectivement. Ces résultats ont permis de calculer une constante cinétique d'ordre un de 0,41 min^{-1}. Une seconde série d'expériences a été réalisée pour une concentration moyenne en toluène à l'entrée de 9,4 mg/l. Des concentrations à la sortie du biofiltre situées entre 61 µg/l et 4 300 µg/l ont été mesurées pour des temps de résidence allant de 9,5 minutes à 2,1 minutes, respectivement. Une constante cinétique de premier ordre de 0,45 min^{-1} a ainsi pu être calculée. La cinétique de biodégradation du toluène a également été évaluée sous conditions anaérobies dénitrifiantes. Pour une concentration moyenne à l'entrée de 6,3 mg/l, des concentrations à la sortie entre 2,0 mg/l et 6,0 mg/l ont été mesurées pour des temps de résidence allant de 122 minutes à 43 minutes respectivement. Une constante d'ordre un de 0,01 min^{-1} a ainsi été évaluée.

Ainsi, il serait possible d'opérer un biofiltre comprenant deux sous-sections, une première sous conditions aérobies, jusqu'à l'épuisement de l'oxygène dissous contenu dans l'eau souterraine contaminée et une seconde sous conditions anaérobies dénitrifiantes. Ceci présente une solution intéressante au problème de la faible concentration en oxygène dissous généralement retrouvée dans les eaux souterraines contaminées.

Finalement, il a été démontré que le biofiltre pouvait opérer de façon autonome sur une période de temps prolongée. Une expérience a été réalisée où le biofiltre a opéré de façon continue durant 20 semaines à 10°C et sans ajout de nutriments avec une concentration en toluène à l'entrée de 400 µg/l et un temps de résidence de 3,5 heures. Après une période de latence d'une semaine, l'efficacité d'enlèvement du toluène dans le filtre s'est stabilisée à une valeur approchant 100 %. En effet, la concentration moyenne à la sortie du filtre était de 10,7 µg/l et la plupart des échantillons prélevés se sont retrouvés sous la limite de détection (0,01 µg/l). L'enlèvement du toluène a été essentiellement attribué à la biodégradation, tel que démontré par les bilans sur l'oxygène dissous. La consommation d'oxygène dissous dans le filtre a oscillé entre 2 et 3 mg/l et le biofiltre a démontré être autosuffisant au niveau nutritionnel. La croissance bactérienne dans le filtre a été faible et aucun phénomène de colmatage ou de compaction n'a été observé au cours des 20 semaines d'opération.

Ainsi, les résultats ont illustré que la tourbe granulaire présentait beaucoup de potentiel pour la mise en oeuvre d'un système de biofiltration *in situ*. Il est maintenant possible d'entrevoir une mise à l'échelle du système sans complication majeure.

ABSTRACT

A new approach to bioremediation of BTEX-contaminated groundwater is *in situ* biofiltration. Essentially, this technique consists in creating, directly at groundwater level, an active zone where biodegradation of pollutants is optimized and towards which contaminated groundwater can be directed, without disruption of its natural flow regime.

In order to be efficient, the *in situ* biofiltration technology requires a filtering media that offers great advantages both at the mechanical and microbiological levels. The aim of this study was to first find such a support media and then to design and evaluate a laboratory-scale biofilter.

Four different filtering media were studied in order to optimize the efficiency of the biofilter: inoculated vermiculite, inoculated geotextile, an organic medium and granular peat moss.

Granular peat moss, which results from a mixture of sphagnum peat moss and a polymeric agent, was chosen because of its excellent mechanical and microbiological properties. Results showed that this medium had a high porosity and a high hydraulic conductivity (80,8 % and $1,23*10^{-2}$ cm/s, respectively). Moreover it was not subject to clogging or compaction problems. Microcosms studies also showed that, after a short adaptation period, the indigenous microflora of the granular peat moss develops the capability to

mineralize toluene (chosen to represent BTEX compounds) under aerobic conditions as well as under denitrifying conditions, at 10°C, without nutrient addition. Benzene was also found to be biodegradable under denitrifying conditions by the indigenous microflora of the granular peat moss.

Studies were conducted with a 0,5 liter biofilter. Residence time distribution experiments within the column were conducted for residence times between 4 minutes and 8 hours. Peclet numbers between 24,8 and 96,8 were obtained indicating that the biofilter operated under plug flow regime with intermediate axial dispersion, without dead zones or preferential flow paths.

In absence of toluene, oxygen consumption within the biofilter was low, in the order of 0,5 $mg.l^{-1}.h^{-1}$ indicating that carbon sources associated to the granular peat moss were not readily biodegraded. This reduces the risk of development of anaerobic zones in the bioreactor.

Sorption of toluene on granular peat moss was studied and a retardation factor of 22,6 was calculated. This relatively important sorption is partly attributable to the polymeric agent in the granular peat moss. However, experiments showed that sorption sites were quickly saturated and that biodegradation was the main factor responsible for toluene removal in the biofilter.

Kinetics of toluene biodegradation within the biofilter were studied under aerobic conditions, at 10°C and without nutrient amendments. For an average toluene concentration of 1,3 mg/l at the inlet, outlet concentrations between 16 µg/l and 390 µg/l were measured for residence times in the biofilter of 10,6 minutes to 2,1 minutes, respectively. A first order kinetic constant of 0,41 min^{-1} was calculated. A second experiment was carried out with an average inlet toluene concentration of 9,4 mg/l. Outlet concentrations between 61 µg/l and 4 300 µg/l were measured for residence times ranging from 9,5 minutes to 2,1 minutes, respectively. A first order kinetic constant of 0,45 min^{-1} was obtained. Kinetics of toluene biodegradation under denitrifying conditions were also studied. For an average toluene concentration of 6,3 mg/l at the inlet, outlet concentrations ranging between 2,0 mg/l and 6,0 mg/l were measured for residence times between 122 minutes and 43 minutes, respectively. A first order constant of 0,01 min^{-1} was calculated.

Therefore, it would be possible to operate a biofilter that would include two sub-sections. The first one would operate under aerobic conditions, until exhaustion of the dissolved oxygen contained in the contaminated groundwater, and the second one would operate under denitrifying conditions. This presents an interesting solution to the problem of low dissolved oxygen concentrations usually found in contaminated groundwater.

Finally, the long term behavior of the biofilter was studied over a 20 weeks period for an average toluene concentration of 400 μg/l at the inlet and a residence time of 3.5 hours. The bioreactor was operated steadily at 10°C, without nutrient addition. After a lag phase of 7 days, the efficiency of toluene removal in the reactor stabilized at a value near 100 % and remained stable throughout the experiment. The average toluene concentration at the outlet was of 10,6 μg/l and most of the samples were found to be below the detection limit (0,01 μg/l). Toluene removal was entirely attributable to biodegradation. Oxygen consumption in the filter fluctuated between 2 and 3 mg/l. Nutrients concentration were followed at the inlet and at the outlet of the filter and the system was found to be self-sufficient. Biomass growth was monitored in the reactor and found to be quite low. No clogging or compaction of the filtering medium was observed over the 20 weeks of experimentation.

In summary, this study showed that granular peat moss presented excellent mechanical and microbiological properties and, therefore, has a great potential as a filtering media for the *in situ* bioremediation of BTEX-contaminated groundwater. It is thus possible to foresee an on-site scale-up of the system within a short time.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS iv

RÉSUMÉ v

ABSTRACT x

TABLE DES MATIÈRES xiv

LISTE DES FIGURES xix

LISTE DES TABLEAUX xxii

LISTE DES NOTATIONS ET SYMBOLES xxiii

LISTE DES ANNEXES xxv

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

1.1. PROBLÉMATIQUE 1

1.2. APPROCHE ENVISAGÉE 2

1.3. OBJECTIFS DE RECHERCHE 4

2. **REVUE DE LA LITTÉRATURE** **6**

2.1. LES BTEX 6

2.1.1. Description et propriétés 6

2.1.2. Sources et rejets 7

2.1.3. Devenir et concentrations dans l'environnement 9

2.2. BIODÉGRADATION DES BTEX 11

2.2.1. Métabolisme 11

2.2.2. Facteurs influençant la biodégradation des BTEX dans les eaux souterraines 15

2.2.3. Cinétique de biodégradation 19

2.2.4. Atténuation naturelle des BTEX dans les eaux souterraines 20

2.3. ADSORPTION DES BTEX 24

2.4. TECHNOLOGIES DE TRAITEMENT DES EAUX SOUTERRAINES CONTAMINÉES PAR LES BTEX 27

2.4.1. Traitement *ex situ* de pompage et traitement 27

2.4.2. Traitement *in situ* traditionnel 30

2.4.3. Biofiltration *in situ* 33

2.4.4. Applications de la biofiltration *in situ* 37

3. MATÉRIEL ET MÉTHODES 39

3.1. PRODUITS CHIMIQUES 39

3.2. DÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS DES MILIEUX FILTRANTS ÉTUDIÉS 40

3.2.1. Description des milieux filtrants étudiés 40

3.2.2. Mesure de la porosité, de la masse volumique et de la conductivité hydraulique41

3.2.3. Évaluation des propriétés microbiologiques en microcosmes 42

3.2.4. Adsorption du toluène sur la tourbe granulaire 46

3.3. BIOFILTRATION DU TOLUÈNE EN COLONNE DE 0,5 L 48

3.3.1. Description du montage 48

3.3.2. Étude de la distribution des temps de séjour dans le biofiltre 49

3.3.3. Évaluation de la consommation volumétrique d'oxygène dissous dans le filtre en absence de toluène 50

3.3.4. Évaluation de la cinétique de biodégradation du toluène dans le filtre 50

3.3.5. Évaluation de la stabilité du biofiltre à long terme 52

4. CARACTÉRISATION ET CHOIX DU MILIEU FILTRANT 56

4.1. PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES MILIEUX ÉTUDIÉS 56

4.1.1. Porosité 57

4.1.2. Conductivité hydraulique 58

4.2. PROPRIÉTÉS MICROBIOLOGIQUES DES MILIEUX ÉTUDIÉS 60

4.2.1. Activité de minéralisation du ^{14}C-toluène au sein des milieux filtrants sous des conditions aérobies 60

4.2.2. Effet de l'ajout de nutriments dans la tourbe granulaire sur l'activité de minéralisation du ^{14}C-toluène 64

4.2.3. Effet de l'ajout d'un composé à relâchement contrôlé d'oxygène sur l'activité de minéralisation du ^{14}C-toluène 66

5. **BIOFILTRATION D'UNE EAU CONTAMINÉE AU TOLUÈNE SOUS CONDITIONS AÉROBIES** **70**

5.1. HYDRODYNAMIQUE DU BIOFILTRE 70

5.2. CONSOMMATION VOLUMÉTRIQUE D'OXYGÈNE DISSOUS DANS LE FILTRE EN ABSENCE DE BTEX 76

5.3. ADSORPTION DU TOLUÈNE SUR LE MILIEU FILTRANT 79

5.4. BIODÉGRADATION DU TOLUÈNE DANS LE FILTRE 84

5.4.1. Cinétique de biodégradation 84

5.4.2. Consommation d'oxygène dissous dans le filtre 90

5.5. STABILITÉ DU BIOFILTRE À LONG TERME 93

5.5.1. Suivi de l'efficacité de biodégradation du toluène dans le temps 93

5.5.2. Consommation d'oxygène dissous au sein du biofiltre 94

5.5.3. Suivi de la concentration en nutriments et autres sels au sein du biofiltre 96

5.5.4. Suivi de la croissance microbienne dans le biofiltre 98

5.5.5. Évolution des propriétés hydrodynamiques du biofiltre dans le temps 100

5.5.6. Évolution de l'activité de minéralisation du toluène au sein du milieu filtrant 102

6. **BIOFILTRATION SOUS CONDITIONS ANAÉROBIES DÉNITRIFIANTES 104**

6.1. ESSAIS DE MINÉRALISATION DU ^{14}C-TOLUÈNE EN MICROCOSMES SOUS CONDITIONS ANAÉROBIES DÉNITRIFIANTES 105

6.2. CINÉTIQUE DE BIODÉGRADATION DU TOLUÈNE SOUS CONDITIONS ANAÉROBIES DÉNITRIFIANTES DANS LE BIOFILTRE 108

6.3. ESSAIS DE MINÉRALISATION DU ^{14}C-BENZÈNE EN MICROCOSMES SOUS CONDITIONS ANAÉROBIES DÉNITRIFIANTES 113

7. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS 117

7.1. CONCLUSIONS 117

7.2. RECOMMANDATIONS D'ESSAIS EN LABORATOIRE 120

7.3. RECOMMANDATIONS D'ESSAIS SUR LE TERRAIN 121

RÉFÉRENCES 124

ANNEXES 138

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Schématisation de la biofiltration *in situ* 3

Figure 2.1 Structures du a) benzène, b) toluène, c) éthylbenzène, d) ortho-, e) méta- et f) para-xylènes 6

Figure 2.2 Les voies de biodégradation du benzène en conditions aérobies (I) méta-fission (II) ortho-fission (Smith, 1990) 11

Figure 2.3 Voies de biodégradation aérobie du toluène (Gibson et Subramanian, 1984).. 13

Figure 2.4 Voie possible pour la biodégradation aérobie du para-xylène (Smith, 1990)... 14

Figure 2.5 Différentes zones d'oxydo-réduction dans un panache de contamination..... 22

Figure 2.6 Schématisation du traitement *ex situ* (Tiré de Samson, 1994) 28

Figure 2.7 Schématisation du traitement *in situ* (Tiré de Samson , 1994)..... 30

Figure 2.8 Schématisation de la biofiltration *in situ* (Tiré de Samson, 1994)..... 33

Figure 3.1 Microcosme utilisé pour les tests de minéralisation 43

Figure 3.2 Schéma du montage utilisé 49

Figure 4.1 Minéralisation du ^{14}C-toluène sous conditions aérobies à 10 °C dans trois milieux filtrants.. 61

Figure 4.2 Minéralisation du ^{14}C-toluène sous conditions aérobies à 10 °C dans la tourbe granulaire. 63

Figure 4.3 Minéralisation du ^{14}C-toluène sous conditions aérobies à 10 °C dans la tourbe granulaire sous différentes conditions nutritionnelles. 65

Figure 4.4 Minéralisation du ^{14}C-toluène à 10 °C dans le milieu organique en présence d'ORC. 68

Figure 5.1 Distribution des temps de séjour dans le filtre à un débit de 1 ml/min 73

Figure 5.2 Distribution des temps de séjour dans le filtre à un débit de 7 ml/min 73

Figure 5.3 Distribution des temps de séjour dans le filtre à un débit de 14 ml/min 74

Figure 5.4 Distribution des temps de séjour dans le filtre à un débit de 45 ml/min 74

Figure 5.5 Distribution des temps de séjour dans le filtre à un débit de 100 ml/min 75

Figure 5.6 Volumes utiles mesurés au cours des essais 76

Figure 5.7 Consommation vol. d'O_2 dissous dans le filtre en absence de toluène 78

Figure 5.8 Isotherme d'adsorption du toluène sur la tourbe granulaire 81

Figure 5.9 Cinétique de biodégradation du toluène dans le filtre, conc. initiale: 1,3 mg/l. 86

Figure 5.10 Efficacité d'enlèvement du toluène dans le filtre, conc. initiale: 1,3 mg/l 87

Figure 5.11 Cinétique de biodégradation du toluène dans le filtre, conc. initiale: 9,4 mg/l 88

Figure 5.12 Efficacité d'enlèvement du toluène dans le filtre, conc. initiale: 9,4 mg/l 89

Figure 5.13 Suivi de l'efficacité de biodégradation du toluène dans le temps 94

Figure 5.14 Suivi de la consommation d'oxygène dissous dans le biofiltre en fonction du temps 95

Figure 5.15 Suivi de la concentration en nutriments à l'entrée et à la sortie du biofiltre dans le temps 97

Figure 5.16 Suivi de la concentration en biomasse dans le filtre en fonction du temps 99

Figure 5.17 Comparaison d'études de distribution des temps de séjour dans le biofiltre au début et à la fin de la période d'essai (20 semaines) 101

Figure 5.18 Minéralisation du ^{14}C-toluène sous conditions aérobies à 10°C lors de l'arrêt du biofiltre. 102

Figure 5.19 Comparaison des profils de minéralisation initial et final du ^{14}C-toluène à 10°C sous conditions aérobies..... 103

Figure 6.1 Minéralisation du ^{14}C-toluène sous conditions anaérobies dénitrifiantes à 10°C dans la tourbe granulaire 106

Figure 6.2 Cinétique de biodégradation du toluène dans le filtre sous conditions anaérobies dénitrifiantes, conc. initiale: 6,3 mg/l 109

Figure 6.3 Efficacité d'enlèvement du toluène dans le filtre sous conditions anaérobies dénitrifiantes, conc. initiale: 6,3 mg/l 110

Figure 6.4 Minéralisation du ^{14}C-benzène sous conditions anaérobies dénitrifiantes à 10°C dans la tourbe granulaire 114

Figure 7.1 Configuration du système Ecoflo (fourni par Premier Tech, 1996)..... 122

Figure 7.2 Configuration du puits de pompage entouré d'une gaine de milieu filtrant.... 123

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Principales propriétés des BTEX (20°C, 1 atm) 7

Tableau 4.1 Porosités des milieux étudiés..... 57

Tableau 4.2 Conductivités hydrauliques des milieux étudiés 58

Tableau 5.1 Adsorption du toluène sur la tourbe granulaire..... 80

Tableau 5.2 Comparaison entre l'oxygène dissous consommé théoriquement dans le biofiltre et la consommation observée (Conc. moyenne toluène entrée: 1,3 mg/l).... 91

Tableau 5.3 Comparaison entre l'oxygène dissous consommé théoriquement dans le biofiltre et la consommation observée (Conc. moyenne toluène entrée: 9,4 mg/l).... 92

Tableau 6.1 Suivi de la concentration en NO_3^- dans les microcosmes anaérobies..... 107

Tableau 6.2 Concentrations en oxygène dissous et en nitrates à l'entrée et à la sortie du biofiltre 112

Tableau 6.3 Suivi de la concentration en NO_3^- dans les microcosmes anaérobies..... 115

LISTE DES NOTATIONS ET SYMBOLES

A	Section d'écoulement dans le filtre (m^2)
C	Concentration en substrat (mg/l)
C_e	Concentration en substrat à l'équilibre (mg/l)
C_o	Concentration en polluant à l'entrée du biofiltre (mg/l)
Co_2	Concentration en oxygène dissous (mg/l)
C_L	Concentration en polluant à la sortie du biofiltre (mg/l)
Cell	Cellule de micro-organisme
D_z	Coefficient de dispersion axiale (m^2/s)
k	Taux maximal d'utilisation du substrat (mg/cell.h)
K	Constante cinétique d'ordre un (h^{-1})
K_d	Constante d'équilibre d'adsorption linéaire (l/kg)
K_f	Constante d'équilibre d'adsorption $(mg/kg)(mg/l)^{-1/nf}$
K_s	Coefficient de mi-saturation (mg/l)
L	Hauteur du biofiltre (m)
m	Masse du milieu adsorbant (kg)
n_f	Constante d'adsorption de Freunlich
Pe	Nombre de Peclet
$q_{O_2}X$	Consommation volumétrique d'oxygène dissous (mg/l.h)
Rc	Facteur de retardement

U^p	Vitesse du liquide (m/s)
X	Concentration de la biomasse (cell./l)
X_a	Masse du substrat adsorbée à la matrice filtrante (mg)
Z	Position verticale dans le biofiltre
ε	Contenu en eau dans le biofiltre
ρ	Densité du milieu filtrant (g/cm^3)
σ^2	Variance
τ	Temps de résidence dans le biofiltre (h)

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1 : Cinétique de biodégradation du toluène sous conditions aérobies..... 139

Annexe 2 : Stabilité du biofiltre à long terme..... 140

Annexe 3 : Cinétique de biodégradation du toluène sous conditions anaérobies dénitrifiantes..... 141

1. INTRODUCTION

1.1. PROBLÉMATIQUE

La contamination des eaux souterraines par des hydrocarbures s'échappant de réservoirs souterrains est un problème de taille au Québec et à l'échelle internationale. En effet, dans la province en 1995, on estimait à 50 000 le nombre de réservoirs souterrains en acier non protégés contre la corrosion. De ceux-ci, on estimait que 35 % laissaient s'échapper des hydrocarbures (anonyme, 1995). Ces hydrocarbures, bénéficiant du vecteur qu'est l'eau de pluie, peuvent être entraînés jusqu'au niveau de la nappe aquifère. Ceci s'applique de façon toute particulière au groupe des BTEX, soit le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et le xylène. En effet, ces composés toxiques retrouvés dans l'essence sont caractérisés par un faible coefficient d'adsorption au sol. Ainsi, ils sont très mobiles au sein de la croûte terrestre et se retrouvent rapidement au niveau de la nappe phréatique.

D'ici l'an 2001, la totalité de ces réservoirs auront été remplacés mais les propriétaires de stations-service resteront aux prises avec le problème de restauration des nappes aquifères contaminées. À ce jour, plusieurs technologies permettant le traitement des eaux souterraines ont été mises sur pied. Toutefois, aucune ne semble apporter au problème une solution à la fois efficace et économiquement viable. En effet, les techniques de traitement conventionnelles *ex situ* de pompage et traitement entraînent des coûts considérables reliés à la main-d'oeuvre ainsi qu'à l'énergie requise pour le pompage et le

traitement (Starr et Cherry, 1994). Quant aux technologies *in situ*, consistant à injecter de l'oxygène ainsi que d'autres nutriments au niveau de la nappe, elles présentent également plusieurs obstacles. En effet, la perméabilité hétérogène de la zone saturée entraîne la création de chemins préférentiels empruntés par les nutriments. Également, on assiste avec ce procédé à une croissance bactérienne accrue au niveau des puits d'injection ce qui entraîne le colmatage de certains puits (Barker et al., 1993).

1.2. APPROCHE ENVISAGÉE

Dans le but d'améliorer le traitement des eaux souterraines contaminées par de l'essence, ce projet propose une nouvelle approche consistant en un biofiltre *in situ*. Ce procédé consiste à forcer le passage de la totalité de l'eau souterraine contaminée à travers une zone très perméable et biologiquement active où la biodégradation des BTEX est optimisée. Les eaux contaminées seront acheminées vers cette zone de traitement, soit à l'aide de palplanches, soit à l'aide de systèmes de pompage. L'ensemble du procédé s'effectuera en perturbant le moins possible le régime d'écoulement des eaux de la nappe aquifère. La figure 1.1. illustre le principe de ce procédé.

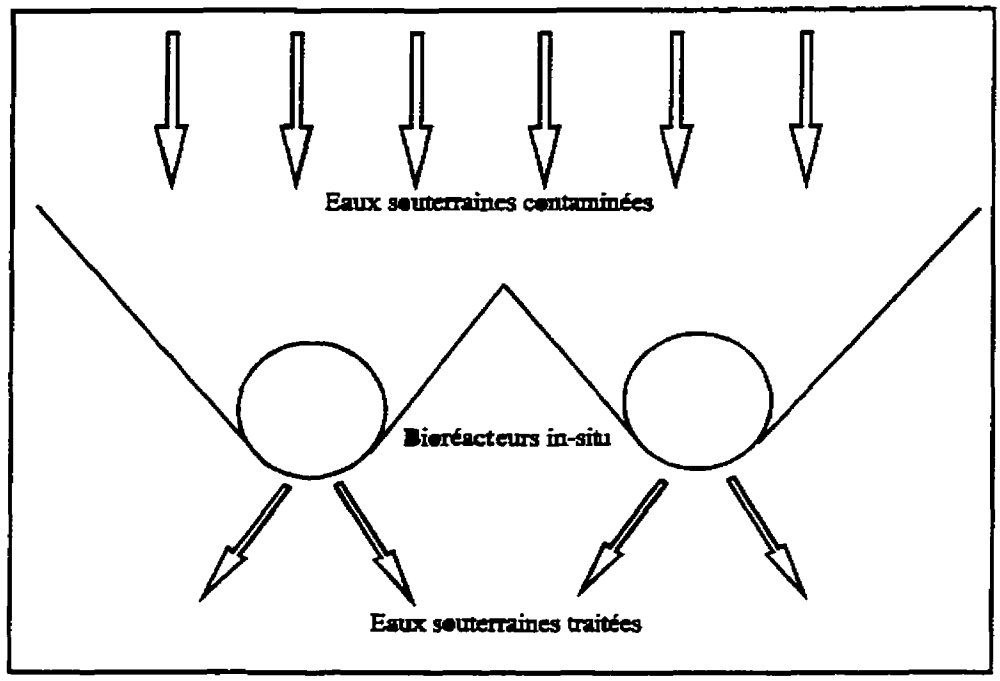


Figure 1.1 Schématisation de la biofiltration *in situ*

L'intérêt pour le concept de la biofiltration *in situ* vient du fait que le procédé:

- Assure le passage de la totalité de l'eau contaminée par la zone de traitement et donc la restauration complète de l'aquifère;
- Entraîne une diminution importante des coûts relatifs à l'énergie requise pour le pompage et le traitement;
- Ne requiert aucune supervision une fois le traitement amorcé et résulte donc en une réduction significative des coûts associés à la main-d'oeuvre;
- Préserve la ressource qu'est l'eau souterraine en évitant son extraction et son élimination.

Certaines limites inhérentes au procédé devront toutefois être prises en considération lors de la mise sur pied d'un tel système. Notamment, la technologie:

- Est passive et nécessite une opération à long terme;
- Peut entraîner des coûts importants d'installation si le niveau de la nappe aquifère est trop bas;
- Est liée, au niveau de la performance, à la perméabilité de la zone saturée du site à traiter.

1.3. OBJECTIFS DE RECHERCHE

Dans le but, d'améliorer le procédé de biofiltration *in situ*, ce projet avait pour objectif principal d'identifier et de caractériser un nouveau milieu filtrant présentant des propriétés mécaniques et microbiologiques avantageuses.

Le premier objectif spécifique de ce projet était d'étudier différents milieux filtrants potentiels afin d'identifier celui offrant le plus d'avantages pour une application en biofiltration *in situ*. La deuxième phase consistait en la conception et l'évaluation du biofiltre à l'échelle de laboratoire. L'adsorption du polluant sur la matrice filtrante, la consommation d'oxygène dissous dans le filtre, la cinétique de biodégradation du polluant dans le filtre et la stabilité du biofiltre à long terme devaient être étudiés. Finalement, le potentiel du biofiltre pour la biodégradation anaérobie dénitrifiante du polluant devait être évalué.

Afin d'être viable, le biofiltre tel que conçu devait:

1° Supporter une activité de minéralisation importante;

2° Être très perméable;

3° Pouvoir opérer à une température de 10°C;

4° Pouvoir opérer à de faibles concentrations d'oxygène dissous ou sous conditions anoxies;

5° Pouvoir être installé facilement dans l'aquifère;

6° Empêcher toute volatilisation des BTEX;

7° Être stable à long terme, et;

8° Pouvoir opérer en régime piston.

2. REVUE DE LA LITTÉRATURE

2.1. LES BTEX

2.1.1. Description et propriétés

Le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes (BTEX) sont des composés constitués d'un noyau benzénique. Ce sont des composés toxiques, incolores et transparents dégageant une odeur importante. La figure 2.1 présente la structure de ces composés.

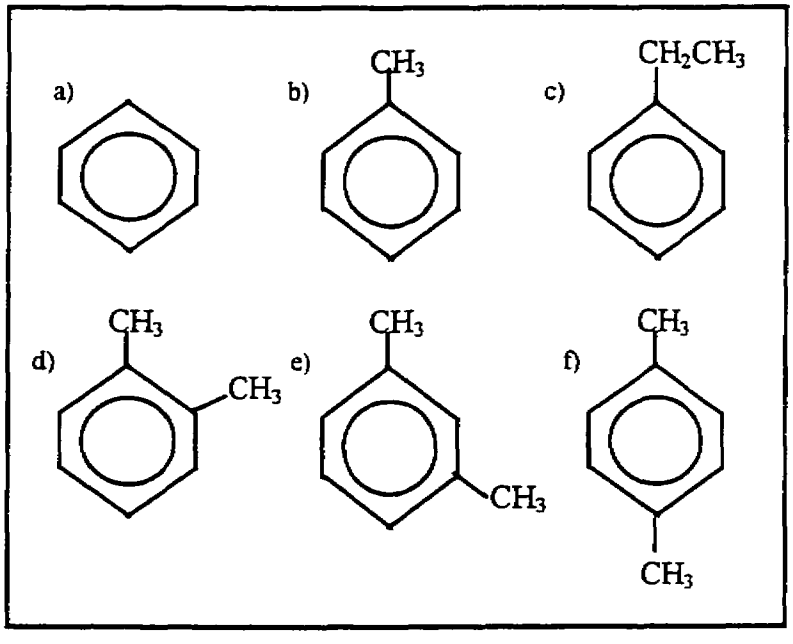


Figure 2.1 Structures du a) benzène, b) toluène, c) éthylbenzène, d) ortho-, e) méta- et f) para-xylènes

Les principales propriétés des BTEX sont présentées au tableau 2.1. La solubilité de ces composés dans l'eau se situe entre modérée (de 152 mg/l pour l'éthylbenzène à 515 mg/l pour le toluène en passant par les xylènes) et élevée (1780 mg/l pour le benzène) et leur tension de vapeur est relativement élevée (de 9 à 76 mm Hg). De plus, ces composés sont caractérisés par leurs faibles coefficients de partage octanol-eau (pk_{ow} allant de 2,12 à 3,15) et matière organique-eau (pk_{oc} allant de 1,81 à 2,84). Ainsi, ce sont des composés solubles très volatils qui ne tendent pas à s'adsorber sur la matière organique du sol.

Tableau 2.1 Principales propriétés des BTEX (20°C, 1 atm)

Composé	Solubilité (a) (mg/l)	Tension de vap. (a) (mm Hg)	pk_{ow} (a)	pk_{oc} (a)
benzène	1780	76	2,13	1,81
toluène	515	22	2,73	2,41
éthylbenzène	152	7	3,15	2,83
m-xylène	200	9	2,20	2,84
o-xylène	170	7	2,12	2,84
p-xylène	198	9	2,15	2,84

(a) Merck index (1976)

2.1.2. Sources et rejets

Le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes sont produits commercialement à partir du pétrole, de condensats du gaz naturel ou du charbon. Avec des taux de

production annuels de l'ordre de millions de tonnes, ils font partie des 50 produits chimiques les plus commercialisés au monde (Smith, 1990). Ils sont utilisés dans l'industrie comme solvants volatils et comme intermédiaires pour la production d'un grand nombre de produits chimiques. Les BTEX font également partie de la composition naturelle du pétrole. Dans l'essence, ils améliorent l'indice d'octane et agissent comme antidétonants (Environnement Canada, 1984, 1993a,b,c).

Quoique ces composés organiques se retrouvent à l'état naturel dans le milieu ambiant, la grande majorité des BTEX retouvés dans l'environnement est d'origine anthropique. Il peut y avoir rejet de ces composés dans l'environnement à partir de toute étape de la production, du stockage, de l'utilisation ou du transport des produits purifiés ainsi que du pétrole brut et de l'essence ce qui comprend également la combustion de combustibles (Environnement Canada, 1984, 1993a,b,c).

Toujours selon Environnement Canada (1993a,b), la grande partie des BTEX rejetés chaque année au Canada est libérée directement à l'atmosphère. Des quantités beaucoup moins importantes sont libérées dans les eaux (par exemple, 3% de la quantité totale dans le cas du benzène et 0,1% dans le cas du toluène) et dans les sols (par exemple, 0,6% dans le cas du benzène et 0,1% dans le cas du toluène). Les BTEX pénètrent dans le sol et les eaux souterraines principalement à partir de déversements d'hydrocarbures ou d'essence, de fuites de réservoirs souterrains d'entreposage et par percolation à partir de sites d'élimination de déchets.

2.1.3. Devenir et concentrations dans l'environnement

Plusieurs mécanismes agissent sur le devenir des BTEX dans l'environnement, dont la photo-oxydation, la volatilisation, l'advection et la biodégradation. Puisque les BTEX sont caractérisés par leurs tensions de vapeur assez élevées, leurs solubilités dans l'eau élevées et leurs faibles coefficients de partage octanol-eau (k_{ow}), l'atmosphère et les plans d'eau constituent des points de fuite importants pour ces composés (Environnement Canada, 1984, 1993a,b,c).

Alors que la photo-oxydation est la voie principale d'élimination des BTEX dans l'air, la volatilisation et la biodégradation sont de première importance en ce qui a trait à leur élimination dans l'eau. Le principal mécanisme responsable de l'élimination des BTEX dans les sols est le ruissellement. En effet, vu leurs faibles coefficients d'adsorption sur la matière organique, les BTEX sont considérés comme étant moyennement à fortement mobiles dans les sols et pour cette raison, ils se retrouvent rapidement dans les eaux souterraines ou de surface.

Les concentrations en BTEX retrouvées dans les eaux souterraines varient considérablement. Par exemple, au Canada, la concentration en benzène dans les nappes aquifères situées à proximité de fuites d'essence de réservoirs de stockage souterrains a été mesurée. Dans la majorité des cas, les concentrations étaient comprises entre la limite

de détection (soit 0,05 µg/l) et 15 mg/l. Quant au toluène, les concentrations maximales retrouvées dans les eaux souterraines ont été mesurées dans des nappes aquifères peu profondes situées à proximité de sites d'élimination de déchets chimiques. Des concentrations supérieures à 3 900 µg/l ont ainsi été mesurées. Les concentrations de xylènes les plus élevées dans les eaux souterraines au Canada ont été observées près des sites d'élimination (de moins de 0,2 µg/l à 123 µg/l d'o-xylène et de 0,2 µg/l à 191 µg/l de m- et de p-xylènes confondus), près de puits d'injection profonde auparavant utilisés pour l'élimination de déchets industriels liquides (325 µg/l à 374 µg/l de xylènes) et près d'un bassin d'élimination de déchets chimiques (jusqu'à 1700 µg/l d'o-xylène et 3 100 µg/l de m- et p-xylènes confondus) (Environnement Canada, 1984, 1993a,b,c). Évidemment, certaines observations de terrain ont déjà montré des concentrations beaucoup plus élevées.

Vu le haut degré de toxicité des BTEX et l'importance de l'eau souterraine en tant qu'une des premières ressources mondiales d'eau potable, le gouvernement canadien a jugé important de prendre les mesures nécessaires à la protection et à la restauration des eaux aquifères.

2.2. BIODÉGRADATION DES BTEX

2.2.1. Métabolisme

Les mécanismes de biodégradation des BTEX ont fait l'objet de nombreuses études et la quasi totalité des voies métaboliques impliquées a été élucidée (Gibson et Subramanian, 1984).

Des travaux préliminaires réalisés par Wieland et al. (1958) ont permis d'identifier le catéchol en tant que principal produit intermédiaire de l'utilisation du benzène par les micro-organismes. Des études plus approfondies ont par la suite permis de définir deux voies divergentes menant à la minéralisation du benzène en conditions aérobies (figure 2.2).

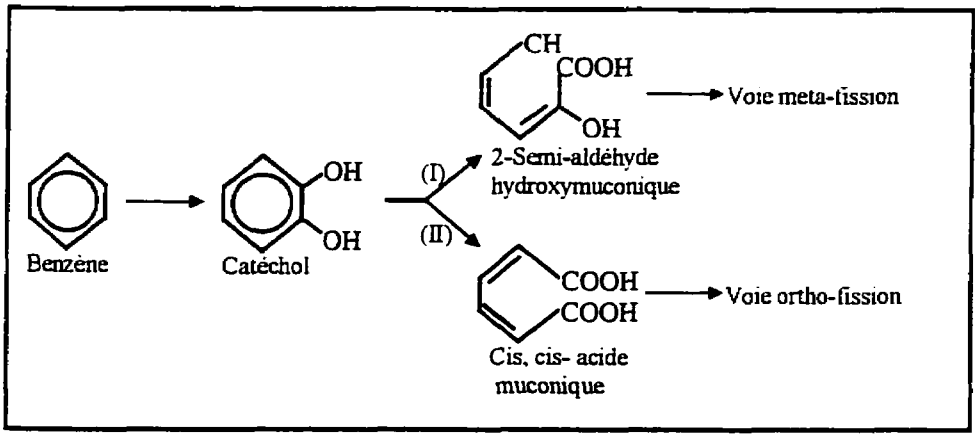


Figure 2.2 Les voies de biodégradation du benzène en conditions aérobies (I) méta-fission (II) ortho-fission (Smith, 1990)

Toutes deux suivent le même cheminement initial, soit l'oxydation de l'anneau de benzène menant à la formation du catéchol. Ce dernier est ensuite oxydé, soit par ortho-fission par l'intermédiaire de l'enzyme catéchol 1,2-dioxygénase ou par méta-fission via l'enzyme catéchol 2,3-dioxygénase. La voie empruntée dépend du type de micro-organisme. Il en résulte la destruction de l'anneau aromatique donnant lieu à un hydrocarbure aliphatique facilement oxydable (Smith, 1990).

La présence d'un ou de plusieurs groupements alkyls sur l'anneau benzénique présente deux possibilités pour la dégradation aérobie des composés de type alkylbenzène (toluène, éthylbenzène, xylènes) par les micro-organismes. D'une part, une attaque oxydative du noyau est possible, menant à la formation d'un alkyl-catéchol, substrat pour la fission aromatique. D'autre part, la biodégradation peut être réalisée via l'oxydation du groupement alkyl, menant à la formation d'un acide carboxylique aromatique, lequel est par la suite oxydé en un substrat propre à la fission aromatique (Gibson et Subramanian, 1984). Ces deux voies métaboliques sont illustrées à la figure 2.3 pour le cas du toluène. Des voies métaboliques similaires ont été observées pour l'éthylbenzène.

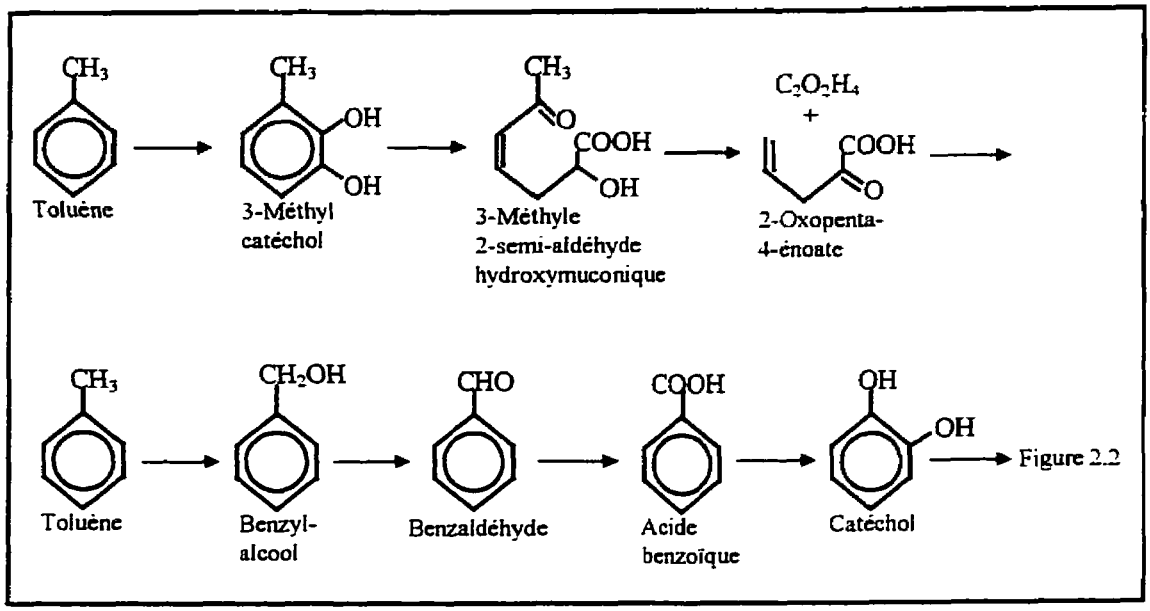


Figure 2.3 Voies de biodégradation aérobie du toluène (Gibson et Subramanian, 1984)

Jusqu'à récemment, seuls les isomères méta- et para- du xylène avait été démontrés biodégradables sous conditions aérobies. Ces deux composés sont initialement oxydés au niveau d'un de leurs groupes méthyles puis, jusqu'à la forme méthyl-catéchol, substrat propre à la fission aromatique. Cette voie est illustrée à la figure 2.4 pour le para-xylène. Les méta- et para-xylènes peuvent également être dégradés via une attaque oxydative directe de l'anneau avec conversion subséquente au catéchol substitué correspondant. Toutefois, les catéchols résultants ne sont pas dégradés (Smith, 1990). Les premières démonstrations de biodégradation aérobie complète de l'ortho-xylène servant comme seule source de carbone et d'énergie ont été rapportées par Baggi et al. (1987) et Schraa

et al. (1987). Ces études ont démontré que l'ortho-xylène est oxydé via le 3,4-diméthyl-catéchol avec méta-fission subséquente (Smith, 1990).

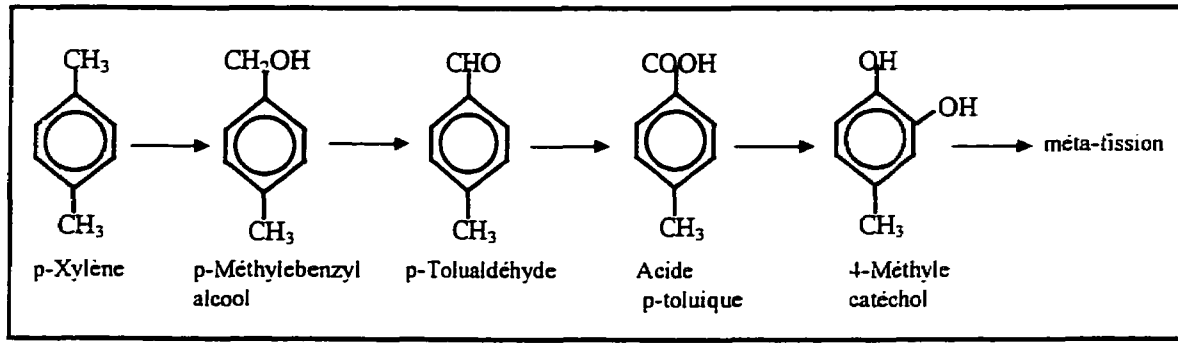


Figure 2.4 Voie possible pour la biodégradation aérobie du para-xylène (Smith, 1990)

Plusieurs voies de biodégradation anaérobies ont également été rapportées dans la littérature. Alvarez et al. (1994) ainsi que Fries et al. (1994) ont observé le processus de dégradation des hydrocarbures aromatiques sous conditions dénitrifiantes. Rabus et al. (1993) et Beller et al. (1996) ont étudié le métabolisme sous conditions sulfato-réductrices de dégradation du toluène.

Finalement, Lovley et Lonergan (1990) et Lovley et al. (1994) ont étudié les conditions ferro-réductrices de biodégradation d'hydrocarbures aromatiques.

2.2.2. Facteurs influençant la biodégradation des BTEX dans les eaux souterraines

2.2.2.1. Structure chimique

De façon générale, le benzène est considéré comme étant le composé aromatique le plus récalcitrant à la biodégradation (Gibson, 1978). Toutefois, ce sujet est controversé car des études ont démontré que le benzène était dégradé tout aussi rapidement que le toluène et les xylènes sous conditions aérobies (Barker et al., 1987). Ce résultat semble indiquer que l'étape limitante dans la voie de biotransformation des BTEX serait la fission de l'anneau aromatique et que la présence et la position des groupes méthyles seraient de moindre importance.

2.2.2.2. Température

Il a été largement démontré que de façon générale, conformément à la loi d'Arrhénius, les vitesses de biodégradation des BTEX décroissent avec un abaissement de la température. En effet, de faibles températures ont pour effet l'accroissement de la viscosité des hydrocarbures ce qui rend leur biodégradation plus difficile (Leahy et Colwell, 1990). Ainsi, des températures extrêmes peuvent devenir le facteur limitant lors d'une réaction de biodégradation. La plupart des micro-organismes hétérotrophes sont efficaces à des températures allant de moins de 10°C à 40°C. La majorité de ces micro-organismes cesse toute activité métabolique à des températures situées légèrement au-dessus de 0°C (Cookson, 1995).

2.2.2.3. pH

Le pH a un effet considérable à la fois sur les micro-organismes, en ce qui a trait à leur capacité d'effectuer des fonctions cellulaires et le transport transmembranaire, et à la fois sur l'équilibre des réactions catalytiques. La majorité des micro-organismes est favorisée par des pH allant de neutre à légèrement alcalin. Ainsi, le pH devrait idéalement être maintenu entre 7 et 8 (Dibble et Bartha, 1979).

2.2.2.4. Nutriments

La présence de nutriments est une condition nécessaire à la biodégradation des hydrocarbures. L'azote et le phosphore sont les principaux éléments limitant la survie et la croissance des micro-organismes. Le déversement d'hydrocarbures peut entraîner, vu la grande quantité de carbone ajouté, des ratios carbone/azote/phosphore démesurément élevés. Il est alors essentiel d'ajouter le phosphore et l'azote nécessaires afin de diminuer ce ratio et d'éviter que les micro-organismes ne se retrouvent en conditions limitantes en nutriments (Leahy et Colwell, 1990). Un ratio C:N:P de 100:10:1 est généralement optimal.

2.2.2.5. Accepteurs d'électrons

Toutes les réactions biologiques sont de type rédox. Ainsi, la présence d'un accepteur d'électron est essentielle à la biodégradation des hydrocarbures. Les principaux accepteurs d'électrons connus sont l'oxygène, le nitrate, le sulfate, le dioxyde de carbone et les composés organiques. Le type d'accepteurs d'électrons utilisé établit la voie métabolique empruntée (Cookson, 1995).

La présence d'un accepteur d'électrons en quantité suffisante est généralement le critère le plus difficile à satisfaire dans les procédés de bioremédiation des eaux souterraines. En effet, ce facteur a été identifié comme étant l'élément limitant dans plusieurs études portant sur la biodégradation *in situ* des hydrocarbures (Barker et al., 1987; Leahy et Colwell, 1990). Il est donc généralement nécessaire d'implanter des systèmes sophistiqués visant l'apport et le contrôle de la concentration d'accepteurs d'électrons au panache de contamination.

Dans la majorité des cas, de l'air ou de l'oxygène purs sont utilisés. Cette option est toutefois problématique vu la faible solubilité de l'oxygène dans l'eau. Pour pallier ce problème, de nombreux auteurs suggèrent l'utilisation du peroxyde d'hydrogène qui peut entraîner des concentrations en oxygène jusqu'à 50 fois supérieures à celles obtenues par saturation avec l'air (11,7 mg/l à 10°C) et 10 fois supérieure à celles obtenues avec l'oxygène pur (58,5 mg/l à 10°C) (Brown et Norris, 1994). La catalase, une enzyme

respiratoire presque toujours présente dans les systèmes biologiques, permet la scission de la molécule de H_2O_2 en H_2O et en O_2. Certaines études rapportent toutefois que le peroxyde d'hydrogène peut être toxique à des concentrations aussi basses que 30 mg/l (Anid et al., 1993). D'autres études démontrent qu'une augmentation graduelle de la dose permet aux bactéries de tolérer des concentrations en H_2O_2 allant jusqu'à 500 mg/l en colonne (Flathman et al., 1991) et jusqu'à 1000 mg/l en traitement *in situ* (Wilson, 1991). Le peroxyde peut également entraîner des problèmes relatifs à sa courte durée de vie dans l'eau et à la précipitation du fer et du manganèse.

Afin de contourner les problèmes relatifs à l'utilisation d'oxygène, d'autres accepteurs d'électrons potentiels, tels le nitrate, le dioxyde de carbone, le fer et le sulfate ont été étudiés. De ces derniers, le nitrate a reçu le plus d'attention. L'avantage de son utilisation vient du fait qu'il est peu coûteux, très soluble dans l'eau, non adsorbé sur la matrice géologique et ne se décompose pas (Hutchins, 1993). Ainsi, il se distribue très bien dans la nappe aquifère. Des taux significatifs de biodégradation ont été obtenus avec les alkylbenzènes (TEX) sous des conditions dénitrifiantes en microcosmes (Hutchins, 1993) et sur le terrain (Hutchins et Wilson, 1994). Toutefois, le cas du benzène demeure énigmatique. Certains chercheurs ont rapporté que le benzène était récalcitrant dans ces conditions (Hutchins et al., 1991; Kuhn et al., 1988; Patterson et al. 1993; Anid et al., 1993), alors que d'autres ont indiqué qu'il était dégradé (Battermann, 1986; Major et al., 1988).

2.2.3. Cinétique de biodégradation

Dans plusieurs des études rapportées dans la littérature, le modèle cinétique de Monod est utilisé pour modéliser la biodégradation des BTEX. Ce modèle décrit le taux d'utilisation du substrat de la façon suivante:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{k * C * X}{Ks + C}$$

où C: concentration du substrat (mg/l)

t: temps (h)

k: taux maximal d'utilisation du substrat (mg/cell.h)

X: concentration de la biomasse (cell./l)

Ks: coefficient de mi-saturation (mg/l)

Puisque les BTEX se retrouvent à de faibles concentrations dans les aquifères, il est possible d'affirmer dans la plupart des cas que Ks>>C, ainsi, en posant X constant, une réaction de premier ordre de la forme suivante est retrouvée:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{k * X}{Ks} * C = K * C$$

où K: constante cinétique d'une réaction de premier ordre (h^{-1})

Il existe un écart considérable entre les divers coefficients de Monod concernant les BTEX publiés dans la littérature (Alvarez et al. 1991). Ceci s'explique par le fait que l'équation de Monod est empirique et que les coefficients trouvés sont spécifiques à chaque système étudié.

Dans leur article, Alvarez et al. (1991) affirment que, quoiqu'il y ait eu de nombreuses études sur la cinétique de dégradation des BTX individuels, peu de recherche a été effectuée sur la capacité des composés individuels de stimuler ou d'inhiber la biodégradation des autres composés BTX lorsqu'en présence d'un mélange. Les auteurs ont mené une série d'expériences visant à évaluer les interactions ayant lieu entre le benzène, le toluène et le p-xylène durant leur biodégradation par des cultures pures et des cultures mixtes. Après avoir constaté diverses interactions, ils sont arrivés à la conclusion que, vue la diversité catabolique des micro-organismes dans l'environnement, il est impossible d'établir des principes généraux concernant ces interactions. Il est donc essentiel de procéder à des études cas par cas.

2.2.4. Atténuation naturelle des BTEX dans les eaux souterraines

Plusieurs études ont démontré, à l'aide d'expériences réalisées en microcosmes ou sur le terrain, que les micro-organismes retrouvés dans les nappes aquifères avaient la capacité de dégrader les BTEX de façon naturelle sans intervention humaine. Lorsque présents,

différents accepteurs d'électrons (oxygène, nitrates, sulfates, etc.) peuvent alors entrer en jeu. Des taux de biodégradation différents sont associés à chaque accepteur d'électrons. Ainsi, les BTEX sont dégradés plus rapidement en conditions aérobies qu'en conditions anaérobies (Davis et al., 1994). Cependant, les processus de biodégradation anaérobies peuvent devenir plus importants vu la limitation en oxygène souvent retrouvée dans les nappes.

En effet, des valeurs situées entre 6 et 12 µg/l d'oxygène sont parfois mesurées dans les eaux souterraines contaminées. Par opposition, la minéralisation complète de 1 µg/l d'un hydrocarbure aromatique tel le toluène requiert environ 3 µg/l d'oxygène. Ainsi, il est possible d'estimer qu'entre 2 et 4 µg/l de BTEX peuvent être enlevés du milieu par le processus aérobie strict (Borden et al., 1995).

De plus, il est reconnu que l'oxygène est utilisé de façon préférentielle par les micro-organismes puisque ces derniers tirent davantage d'énergie des réactions aérobies (Borden et al., 1995). Alvarez et Vogel (1991) ont observé une dégradation complète en microcosmes d'un mélange de benzène, toluène et p-xylène (50 mg/l de chacun) mis en présence de matériaux aquifères sous des conditions aérobies après seulement 6 semaines d'essais. Hunt et al. (1995) ont réalisé des expériences en laboratoire et sur le terrain démontrant des taux de dégradation intrinsèques aérobies allant de 0,0049 jour^{-1} pour le benzène à 0,001 jour^{-1} pour le toluène dans les matériaux aquifères.

Lorsque la nappe phréatique ne contient pas d'oxygène ou que ce dernier a été complètement consommé, les processus de biodégradation anaérobies entrent en jeu. Le coeur du panache devient rapidement anaérobie, seules les extrémités entrent en contact avec les eaux propres et oxygénées (voir figure 2.5).

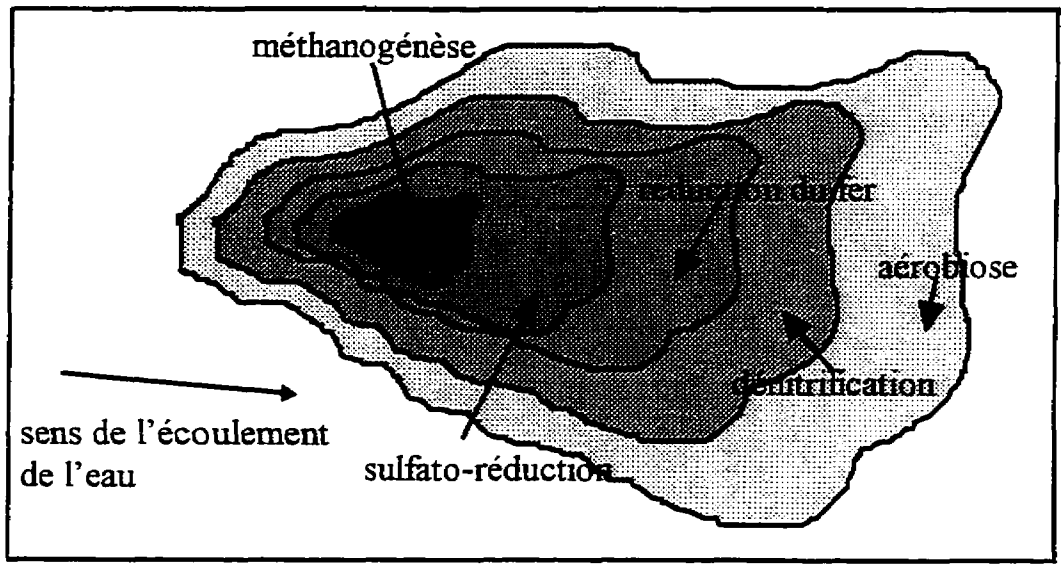


Figure 2.5 Différentes zones d'oxydo-réduction dans un panache de contamination

Lorsqu'une certaine quantité de nitrates est présente dans l'aquifère, une fraction des polluants restants pourra généralement être dégradée sous conditions dénitrifiantes. Plusieurs études ont démontré la biodégradabilité du toluène, de l'éthylbenzène et des xylènes dans les eaux souterraines lorsque le nitrate était utilisé comme accepteur d'électrons (Kuhn et al., 1988; Hutchins et al., 1991; Mihelcic et Luthy, 1991). Le cas du benzène reste à être éclairci. Certains auteurs ont rapporté que ce dernier était récalcitrant

dans les aquifères en conditions anoxies (Hutchins et al., 1991; Kuhn et al., 1988) alors que d'autres ont indiqué qu'il était dégradé sous de telles conditions (Major et al., 1988; Kukor et Olsen, 1989).

Une fois l'oxygène et les nitrates consommés, la troisième source d'accepteur d'électrons servant à la biodégradation intrinsèque des hydrocarbures aromatiques dans les eaux souterraines est le fer ferrique, présent en grande quantité dans les sédiments de la majorité des nappes phréatiques (Borden et al., 1995). Lovley et al. (1989) ont démontré que l'enlèvement des BTEX dans un aquifère contaminé était accompagné par la formation de fer ferreux et par l'enlèvement de fer ferrique.

Certaines recherches ont également démontré que les alkylbenzènes pouvaient être dégradés de façon intrinsèque sous conditions sulfato-réductrices ou encore sous conditions méthanogènes (Grbic-Galic et Vogel, 1987; Davis et al., 1994; Wilson et al., 1986).

Quoique l'atténuation naturelle puisse contribuer de façon significative à l'enlèvement des BTEX dans les eaux souterraines, ce phénomène demeure très passif et marginal. Pour cette raison, l'usage de technologies de traitement est généralement nécessaire pour assurer la décontamination efficace des eaux.

2.3. ADSORPTION DES BTEX

Plusieurs études portant sur l'adsorption des BTEX sur différents sols et milieux organiques ont été réalisées à ce jour. Des expériences en flacons agités ont permis d'établir que l'isotherme de Freundlich est tout indiqué pour représenter ce phénomène (Zytner, 1994; Voice et al., 1992; Ahlert et Uchrin, 1990). Cet isotherme, qui symbolise l'adsorption multicouche se produisant à la surface de différents milieux, s'exprime comme suit:

$$\frac{X_a}{m} = K_f C_e^{1/n_f}$$

où X_a: masse du substrat adsorbée (mg)

m: masse du milieu adsorbant (kg)

K_f: constante d'équilibre d'adsorption $(mg/kg)(mg/l)^{-1/n_f}$

C_e: concentration du substrat à l'équilibre (mg/l)

n_f: constante adimensionnelle

Ainsi, plus les constantes K_f et n_f sont élevées, plus le milieu en question a de grandes capacités d'adsorption. L'isotherme de Freundlich peut aussi bien être appliqué au phénomène de désorption qu'à celui d'adsorption. Des expériences distinctes doivent être réalisées afin d'obtenir les valeurs respectives des constantes.

Pour de faibles concentrations en substrat, une linéarité entre la masse de substrat adsorbée et la concentration résiduelle du substrat à l'équilibre est généralement observée. Un isotherme d'adsorption linéaire de la forme suivante est alors employé:

$$X_a/m=K_d*C_e$$

où K_d: constante d'équilibre d'adsorption linéaire (l/kg)

Les recherches menées à ce jour ont permis d'identifier trois propriétés physico-chimiques prédominantes permettant de prédire l'importance relative de l'adsorption sur un milieu donné soit, par ordre d'importance, la teneur en carbone organique, la capacité d'échange cationique et la surface spécifique. L'importance de la teneur du milieu en carbone organique a été démontrée par Karichoff et al. (1979). Leur étude a démontré que les composés hydrophobes étaient facilement adsorbés par le carbone organique. La littérature donne des coefficients de répartition octanol-eau (Kow) pour les BTEX allant de 2,13 pour le benzène à 3,20 pour le métha-xylène (Zytner 1994) ce qui indique que ce sont des composés modérément hydrophobes.

Malgré ces notions, Bouchard et al. (1990) ont démontré qu'il est difficile de prédire le comportement d'un milieu en ce qui a trait à la sorption puisque toutes les propriétés d'un milieu sont interreliées et qu'il est difficile de séparer les effets individuels de chaque

facteur. Pour cette raison, les coefficients de sorption doivent être déterminés pour chaque type de sol ou milieu organique et pour chaque composé chimique.

Les résultats obtenus par Zytner (1994) au cours de ses expériences traitant de l'adsorption des BTEX sur différents milieux permettent d'affirmer que cette catégorie de composés possède des propriétés d'adsorption fort semblables. Ceci s'explique entre autres par le fait que les BTEX sont dotés de coefficients de répartition octanol-eau très rapprochés (de 2,13 à 3,15) et ont donc à peu près le même degré d'hydrophobicité. De légères différences prévalent toutefois, le toluène étant plus fortement adsorbé que les autres composés, suivent ensuite les xylènes, l'éthylbenzène et le benzène. Quant à la nature du milieu mis en jeu, la littérature démontre qu'elle a une grande influence sur les coefficients d'adsorption obtenus, tel qu'attendu. En effet, au cours de l'expérience de Zytner, les BTEX étaient faiblement adsorbés par les différents sols testés, alors qu'ils étaient moyennement adsorbés par la tourbe et fortement adsorbés par le charbon activé granulaire.

Stuart et al. (1991) ont démontré que les coefficients d'adsorption mesurés pour les composés BTEX individuels n'étaient pas additifs lorsqu'en présence d'un mélange. En effet, plusieurs interactions et effets de compétition surviennent alors, ce qui a pour effet de diminuer l'adsorption respective de chacun des composés. Ainsi, les coefficients d'adsorption d'un mélange de BTEX doivent être mesurés cas par cas.

Finalement, Ahlert et Uchrin (1990) ont démontré que l'adsorption des BTEX était réversible. En effet, la désorption de ces composés se produit rapidement ce qui signifie que le substrat, même si adsorbé au support filtrant, peut facilement devenir disponible pour la biomasse lorsque nécessaire.

2.4. TECHNOLOGIES DE TRAITEMENT DES EAUX SOUTERRAINES CONTAMINÉES PAR LES BTEX

Les procédés de biotraitement des eaux souterraines consiste à favoriser la biodégradation des BTEX par des micro-organismes se servant du polluant pour leur croissance. Ces procédés peuvent être réalisés de façon *ex situ* ou *in situ*. Alors que les technologies *in situ* sont utilisées sans aucune perturbation de l'environnement naturel, les technologies *ex situ* nécessitent un pompage de l'eau en surface et l'installation de bioréacteurs. Le principe de ces procédés est illustré aux figures 2.6 et 2.7.

2.4.1. Traitement *ex situ* de pompage et traitement

L'utilisation de techniques de traitement *ex situ* pompage et traitement est très répandue pour la restauration des eaux souterraines contaminées par les BTEX. En effet, en 1991 aux États-Unis, 80% des sites gérés par le Superfund faisaient appel à cette technologie qui consiste à extraire les eaux souterraines contaminées puis à les traiter en surface à

l'aide de diverses méthodes, qu'elles soient biologiques, thermiques ou physico-chimiques (Cartwright, 1991).

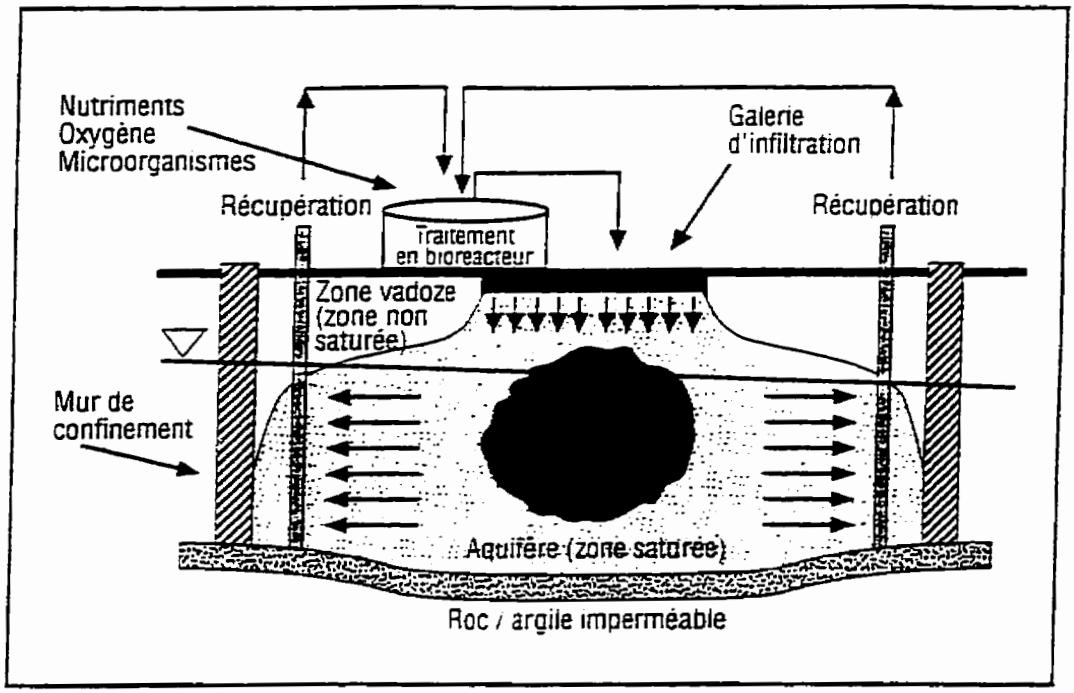


Figure 2.6 Schématisation du traitement *ex situ* (Tiré de Samson, 1994)

Au cours des dernières années, des études approfondies ont été réalisées par le U.S. EPA et le Conseil national de recherche américain concernant la performance des systèmes pompage et traitement ayant été implantés à travers les États-Unis (Cartwright, 1991; Hoffman, 1993; Hasbach, 1993). Les différents comités ont conclu que la technologie était en général efficace pour assurer le confinement du panache de contamination et donc pour empêcher la migration des contaminants. Les études ont également permis de conclure que cette technique permet, dans la plupart des cas, d'extraire des quantités importantes de contaminants des eaux souterraines. Toutefois, les études ont démontré

que le traitement *ex situ* pompage et traitement ne permet généralement pas d'atteindre les normes prescrites pour l'eau potable et qu'il est particulièrement inefficace dans les aquifères complexes (i.e. hétérogènes) ou lorsque des composés denses non-aqueux (DNAPLs) sont présents.

En effet, on assiste généralement avec ce type de système à une réduction initiale drastique de la concentration des contaminants dans l'aquifère. Par la suite, une fois le pompage arrêté, le contaminant en phase non-aqueuse continue de se dissoudre lentement dans l'eau ce qui contamine la nappe à nouveau. Ainsi, la restauration des eaux souterraines par pompage et traitement est efficace seulement si les contaminants présents sont entièrement en phase aqueuse, si la géologie de la nappe aquifère contaminée est relativement homogène et si la contamination est récente. Pour assurer le succès du procédé, la nappe aquifère ainsi que les paramètres de la contamination doivent au préalable être caractérisés de façon extensive et le système doit être conçu en conséquence. Dans pratiquement tous les cas, les coûts associés à ce type de traitement sont très élevés et le temps requis pour la restauration complète est long (Hoffman, 1993). De plus, ce type de procédé nécessite une infrastructure lourde et complexe ainsi qu'une main-d'oeuvre importante.

Afin de contourner ces problèmes, plusieurs auteurs suggèrent l'alternative des technologies innovatrices *in situ* pouvant être utilisées seules ou en combinaison avec les technologies *ex situ* conventionnelles (Hasbach, 1993; Taylor et al., 1993). Également, la notion voulant que les technologies de remédiation passives soient préférables aux

technologies artificielles actives attire beaucoup l'attention depuis les dernières années (Cartwright, 1991).

2.4.2. Traitement *in situ* traditionnel

Les technologies *in situ* pour le traitement des eaux souterraines contaminées par les composés organiques volatils ont suscité un intérêt accru depuis les dernières années (Taylor et al., 1993). Le principe de base consiste à injecter au niveau de la zone aquifère contaminée une quantité suffisante de nutriments ainsi qu'un accepteur d'électron, généralement l'oxygène, afin de favoriser la biodégradation du polluant par les micro-organismes en présence.

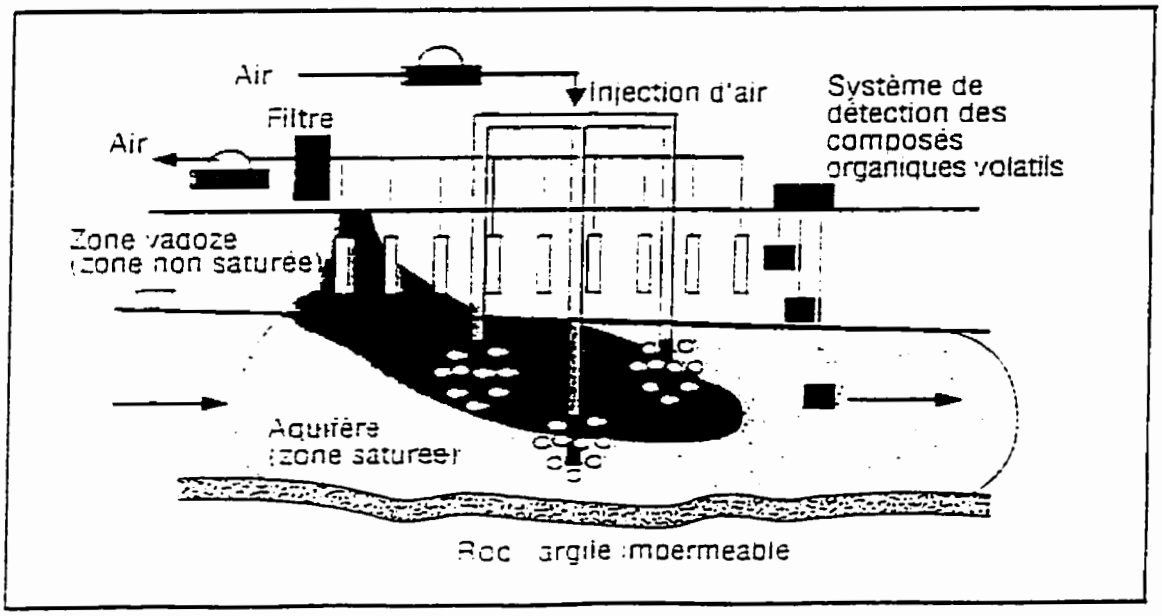


Figure 2.7 Schématisation du traitement *in situ* (Tire de Samson, 1994)

Afin d'assurer le succès d'un tel traitement, deux critères doivent être rencontrés. En premier lieu, il est essentiel que la matrice géologique soit suffisamment perméable pour permettre la migration des nutriments et de l'oxygène. Une conductivité hydraulique de l'ordre de 10^{-4} cm/s est généralement satisfaisante (Thomas et Ward, 1989). En second lieu, la présence de micro-organismes indigènes possédant la capacité génétique de dégrader le polluant est indispensable. Des prélèvements de matériel aquifère suivis d'études en microcosmes au laboratoire sont habituellement effectués pour s'assurer de la faisabilité du projet de traitement (Thomas et Ward, 1989).

Une fois la faisabilité du projet établie, il est essentiel dans un premier temps de retirer la phase libre (ex. phase flottante) de l'environnement contaminé. Par la suite, les puits d'injection peuvent être installés et les nutriments injectés. Dans la grande majorité des cas, de l'air est utilisé pour fournir l'oxygène nécessaire. Plusieurs projets ont également été réalisés avec de l'oxygène pur, du peroxyde d'oxygène (Brown et Norris, 1994) et plus récemment avec des nitrates (Battermann et al., 1994; Hutchins et Wilson, 1994). Chaque accepteur d'électron a ses limites: alors que l'oxygène est peu soluble dans l'eau, le peroxyde apporte des problèmes de toxicité. Quant aux nitrates, ils semblent aussi être problématiques puisque l'on a souvent observé la récalcitrance du benzène à la biodégradation en conditions dénitrifiantes (voir section 2.2.2.5).

Récemment, une nouvelle alternative est apparue sur le marché des technologies de restauration de l'environnement. L'ORC ou "Oxygen Releasing Compound" (composé à relâchement d'oxygène) est une poudre de peroxyde de magnésium mise au point par la compagnie Regenesis permettant le relâchement contrôlé, de façon stable et constante, d'oxygène dans le milieu (Bianchi-Mosquera et al., 1994). Kao et Borden (1994) ont mis en place un système consistant en une série de puits situés en aval d'un panache de contamination aux BTEX. Chaque puits contenait une colonne d'ORC permettant la diffusion contrôlée d'oxygène dans le milieu. Grâce à ce système, 80 % des BTEX ont pu être biodégradés dans le milieu. Les auteurs espèrent pouvoir obtenir des taux de dégradation plus élevés avec l'amélioration du système.

De multiples projets de restauration *in situ* ont été réalisés sur le terrain à ce jour. Alors que certains se sont avérés efficaces, plusieurs autres ont résulté en échecs (Barker et al., 1993). En effet, dans plusieurs cas, on a observé le colmatage des puits d'injection dû à la croissance bactérienne préférentielle au niveau des sources de nutriments. Également, dans de nombreux cas, la non homogénéité de la zone saturée a entraîné la création de chemins préférentiels empruntés par les nutriments. Ainsi, seulement certaines portions de la nappe aquifère contaminée pouvaient être restaurées de façon adéquate.

2.4.3. Biofiltration *in situ*

La biofiltration *in situ* consiste à créer, directement au niveau de la nappe phréatique, une zone active où la biodégradation des BTEX est optimisée. Les eaux contaminées peuvent alors être acheminées vers ce bioréacteur *in situ*, soit à l'aide de palplanches ou à l'aide de systèmes de pompage, et ce, sans modifier l'écoulement naturel des eaux. Un exemple de ce procédé est schématisé à la figure 2.8

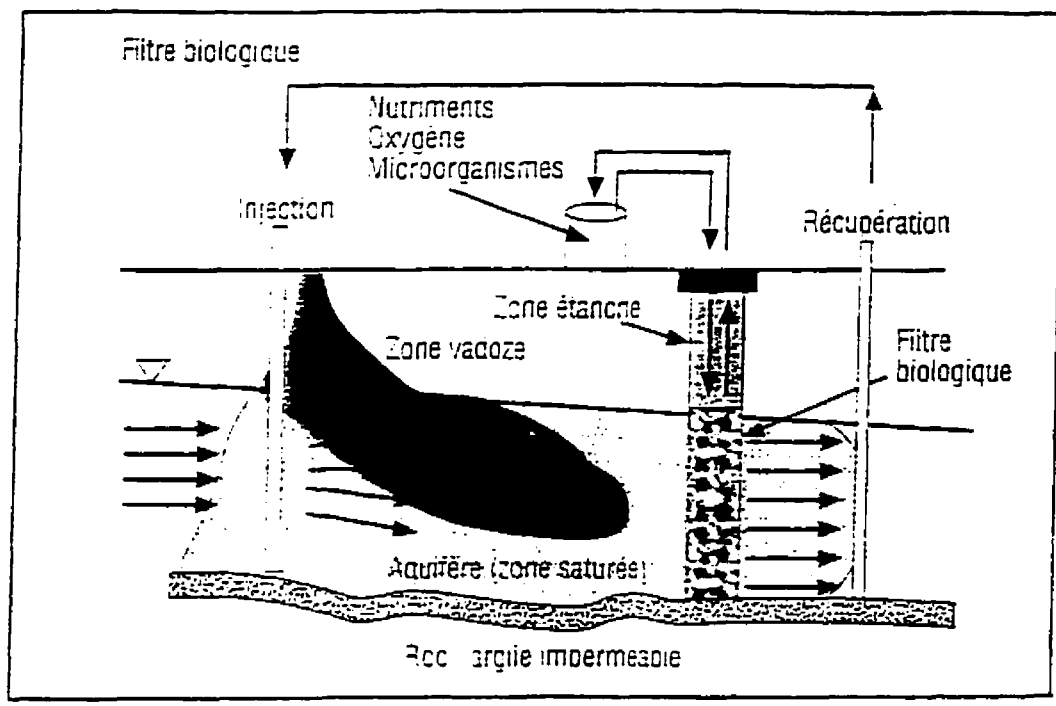


Figure 2.8 Schématisation de la biofiltration *in situ* (Tiré de Samson, 1994)

2.4.3.1. Choix d'un milieu filtrant

Le choix d'un milieu filtrant adequat est crucial lors de la mise en oeuvre d'un procedé de biofiltration. Celui-ci doit posseder a la fois de bonnes propriétes mécaniques et

microbiologiques. Aucune étude concernant l'élaboration d'un milieu filtrant dans une optique de biofiltration *in situ* n'a été recensée dans la littérature.

En général, la tourbe est souvent choisie en tant que composante principale de milieux filtrants vu ses bonnes propriétés mécaniques, soit une porosité et une aire interfaciale élevées. De plus, elle constitue une source indigène de micro-organismes ainsi qu'un support naturel pour la microflore (CQVB, 1994). La tourbe est une substance très complexe constituée principalement de cellulose, d'hémicelluloses, de résines, de cires, de sucres, de peptides, de lignine, de substances humiques et de quelques métaux et produits inorganiques (Coupal, 1985). Les composés humiques qu'on y trouve sont relativement stables mais participent généralement en cours de biofiltration au processus de transformation du carbone à une vitesse très faible (Atlas et Bartha, 1946).

Dans la majorité des cas, certains amendements sont faits afin d'optimiser les proprietes du filtre. Par exemple, une source de nutriments tel le fumier de poulet composté peut être ajoutée afin de combler les besoins de la microflore en azote et en phosphore. Un tampon, servant à maintenir le pH de façon constante dans le filtre, peut aussi être ajouté sous forme de fumier de poulet composté ou de chaux. Par la suite, un composé tel le bran de scie, la vermiculite ou la perlite peut être incorporé afin d'améliorer les propriétés mécaniques du filtre et donc d'éviter sa compaction. Finalement, le filtre est généralement inoculé avec des micro-organismes adaptés au contaminant à l'aide d'une quantité de sol contaminé par le polluant cible ou encore à l'aide d'un certain volume de milieu filtrant

provenant d'un biofiltre actif. D'autres milieux filtrants fréquemment retrouvés dans la littérature sont le compost, le gravier et des matériaux aquifères.

2.4.3.2. Modélisation de l'enlèvement des BTEX dans un biofiltre

Le transport des BTEX à travers une colonne de milieu filtrant résulte de quatre principaux phénomènes: la convection, la dispersion, l'adsorption et la biodégradation. L'équation suivante, couramment utilisée dans la littérature pour représenter la variation de la concentration du substrat dans le temps (Bear, 1967; Van Genutchen et Wierenga, 1986; Stuart et al., 1991), tient compte de ces quatre effets:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_Z}{R_C}\left(\frac{\partial^2 C}{\partial Z^2}\right) - \frac{U_p}{R_C}\left(\frac{\partial C}{\partial Z}\right) - \frac{K}{R_C} C$$

où C: concentration de substrat (mg/l)

t: temps (h)

D_z: coefficient de dispersion axiale (m^2/h)

U_p: vitesse du liquide (m/h)

Z: position verticale dans le biofiltre (m)

K: constante cinétique d'une réaction de biodégradation d'ordre un (h^{-1})

R_c: facteur de retardement

Le facteur de retardement, R_c, évalue la répartition du substrat entre la phase solide (adsorption sur le milieu) et la phase liquide, au cours de son passage à travers la colonne. Ce coefficient s'exprime ainsi:

$$R_c = 1 + (\rho K_d / \varepsilon)$$

où ρ: densité du milieu filtrant (g/cm^3)

K_d: constante d'équilibre d'adsorption linéaire (l/kg)

ε: contenu en eau dans le milieu filtrant

Dans plusieurs études, on formule l'hypothèse selon laquelle le biofiltre opère sous un régime piston en régime permanent. La forme suivante du modèle de transport est alors employée:

$$C_L/C_o = e^{-k\tau}$$

où C_o: concentration en polluant à l'entrée du biofiltre (mg/l)

C_L: concentration du polluant à la sortie du biofiltre (mg/l)

τ: temps de résidence dans le biofiltre (h)

La résolution de cette équation permet de prédire les temps de résidence nécessaires dans le biofiltre pour atteindre le taux d'enlèvement désiré.

2.4.4. Applications de la biofiltration *in situ*

Très peu d'études ont été réalisées jusqu'à ce jour sur la biofiltration *in situ*. L'Université de Waterloo a toutefois produits plusieurs publications à ce sujet. Weber et Barker (1993) du "Center for Groundwater Research" de l'Université de Waterloo ont réalisé le design d'un système entonnoir-barrière consistant en des palplanches (l'entonnoir) dirigeant la totalité de l'eau contaminée vers une zone de traitement (la barrière) où de l'oxygène et des nutriments sont alimentés de façon continue afin de permettre la biodégradation complète des polluants.

Les auteurs ont réalisé une étude sur le terrain afin de mettre à l'épreuve la nouvelle technologie. Le milieu filtrant consistait en du gravier, pourvu de tubes servant à l'injection d'air pressurisé. La concentration en oxygène dissous dans le panache de contamination avant le traitement s'élevait à environ 0,07 mg/l. L'implantation du système a permis d'élever la concentration en oxygène dissous à une valeur entre 5,3 et 6,9 mg/l dans la zone de traitement. L'ajout de nutriments n'a pas été nécessaire dans ce cas. La concentration en benzène dans la barrière de traitement a chuté d'une valeur maximale de 7,6 mg/l à une valeur maximale de 0,06 mg/l en 4 jours et la majorité des échantillons se sont retrouvés sous la limite de détection. Des échantillonneurs à gaz implantés sur le site ont permis de déterminer que les pertes par volatilisation n'étaient pas importantes. Selon les auteurs, ce site était idéal pour l'implantation du système

entonnoir-barrière puisque le panache de contamination était peu profond ce qui limite grandement les coûts d'installation.

Dans un autre article publié par la même équipe (Barker et al., 1993), les auteurs suggèrent que la technologie de l'entonnoir-barrière pourrait être sujette à certains problèmes. Par exemple, la présence d'oxygène en grande concentration peut entraîner la précipitation du fer et du manganèse présents dans l'eau et résulter en un colmatage du filtre. Aussi, certains problèmes relatifs au mélange pourraient survenir. C'est-à-dire que l'eau contaminée pourrait contourner les bulles d'air si ces dernières étaient trop grosses et donc ressortir du filtre sans avoir été traitée.

Des recherches menées par Taylor et al. (1993) suggèrent également l'utilisation de la biofiltration *in situ*, dans ce cas pour traiter des eaux souterraines contaminées au trichoroéthylène. Dans cette étude, les micro-organismes méthanotrophes ont été cultivés en réacteur dans un premier temps. Par la suite, ils ont été séparés de leur milieu de culture puis resuspendus dans une quantité d'eau souterraine. Les micro-organismes ont ensuite été injectés au niveau de la nappe phréatique où une certaine fraction a pu s'attacher au sol pour former un biofiltre de dimensions variables. La totalité du trichloroéthylène ayant passé à travers le biofiltre a pu être biodégradée.

3. MATÉRIEL ET MÉTHODES

3.1. PRODUITS CHIMIQUES

Au cours de ce projet, le toluène a été choisi pour représenter l'ensemble des composés BTEX (Allen, 1991). Du toluène uniformément marqué au carbone-14 fourni par la compagnie Sigma Chemicals (St-Louis, MO) d'activité spécifique égale à 9,7 mCi/mmol et de pureté supérieure à 98 % a été utilisé dans les essais de minéralisation en microcosmes. Certaines expériences ont également été réalisées avec du ^{14}C-benzène d'activité spécifique égale à 19,34 mCi/mmol et de pureté supérieure à 98%, également fourni par Sigma Chemicals. Toutes les autres expériences ont été réalisées avec du toluène de pureté supérieure à 99,9% (Anachemia Chemicals, Montréal, Québec).

L'ensemble des expériences a été réalisé avec une eau souterraine synthétique de composition inspirée de celle de l'eau souterraine retrouvée dans la région de Montréal. La composition de cette eau était la suivante (en mg/l): $FeCl_2$: 1,4; NaCl: 617,3; Na_2CO_3: 678,4; KNO_3: 6,1; K_2HPO_4: 10,7; $CaCO_3$: 15,0 et $MgSO_4$: 18,8. Le pH de l'eau a été ajusté à une valeur entre 6,8 et 7,2 à l'aide de H_2SO_4 concentré (Anachemia Chemicals, Montréal, Québec).

3.2. DÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS DES MILIEUX FILTRANTS ÉTUDIÉS

3.2.1. Description des milieux filtrants étudiés

Le premier milieu considéré était composé de 90 % v/v de vermiculite (Peters professional Vermiculite, W.R. Grace et co., Winnipeg, Manitoba), ensemencée à l'aide de 10% v/v de sol contaminé contenant des micro-organismes adaptés au toluène. Ce sol contaminé a été obtenu auprès de la compagnie Hydro-Québec sur un site d'entreposage de poteaux (Pointe-aux-Trembles, Québec). Il était principalement contaminé aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP: 5,3 mg/kg) et au pentachlorophénol (PCP: 17,0 mg/kg). Le sol à été tamisé au préalable et les particules de diamètre inférieur à 4,75 mm ont été retenues.

Le second milieu consistait en 75% p/p d'un géotextile de polyéthylène de diamètre de pores supérieur à 300 µm (Texel 400, Solmax, Montréal, Québec). Celui-ci était ensemencé avec le sol contaminé provenant d'Hydro-Québec (25% p/p), brossé à même le géotextile.

Le troisième milieu, nommé "milieu organique", était constitué principalement de tourbe de sphaigne (60% v/v) (Les tourbières Premier, Rivière-du-Loup, Québec). Seules les particules de tourbe dont le diamètre était supérieur à 1 mm ont été retenues. Du fumier de poulet composté (10% v/v) (Fafard et frères Ltée, St-Guillaume, Québec) ainsi que de

la vermiculite (10% v/v) ont été ajoutés au milieu organique afin de servir de source de nutriments et d'améliorer les propriétés mécaniques du filtre, respectivement. Le milieu a également été ensemencé avec le sol contaminé d'Hydro-Québec (20% v/v) pour l'ajout de micro-organismes dégradant le toluène.

Finalement, le quatrième milieu était la tourbe granulaire BB2-11-95 développée par Premier Tech (Rivière-du-Loup, Québec, Canada). La tourbe granulaire résulte d'un mélange de tourbe de sphaigne et d'un agent liant. Les granules utilisées avaient des diamètres situés entre 1/4 et 3/8 de pouce. La majorité des essais a été réalisée avec la tourbe granulaire seule. Quelques essais de minéralisation en microcosmes ont également été effectués avec de la tourbe granulaire inoculée avec le sol contaminé d'Hydro-Québec (20% v/v) ou enrichie de fumier de poulet composté (10 % v/v) servant de source de nutriments.

3.2.2. Mesure de la porosité, de la masse volumique et de la conductivité hydraulique

La porosité, la masse volumique et la conductivité hydraulique des milieux filtrants ont été mesurées au département de génie minéral de l'École Polytechnique à l'aide de la méthode ASTM D-2434 1974, par poids sec et par l'entremise de perméamètres à charge constante (utilisé pour le milieu organique) ou à charge variable (utilisés pour la tourbe granulaire, la vermiculite ensemencée et le géotextile ensemencé).

3.2.3. Évaluation des propriétés microbiologiques en microcosmes

3.2.3.1. Conditions aérobies

Des expériences en microcosmes ont été réalisées dans un premier temps afin de déterminer si les micro-organismes indigènes des différents milieux filtrants (vermiculite ensemencée, géotextile ensemencé, milieu organique et tourbe granulaire) avaient la capacité génétique de biodégrader le ^{14}C-toluène de façon efficace. En second lieu, des essais en microcosmes ont été réalisés afin de déterminer si les micro-organismes retrouvés dans la tourbe granulaire étaient limités en nutriments au cours de la réaction de minéralisation du ^{14}C-toluène. Finalement, des essais ont été réalisés avec le milieu organique afin de déterminer si un composé à relâchement contrôlé d'oxygène (ORC pour "oxygen releasing compound") pouvait être utilisé en tant que source d'oxygène dans le biofiltre.

Chacun des microcosmes était constitué d'une bouteille sérologique de 110 ml contenant 20 ml de milieu filtrant et 80 ml d'eau souterraine synthétique. L'eau souterraine était "bullée" durant une heure avec de l'air avant d'être introduite dans les bouteilles afin d'assurer des conditions aérobies dans les microcosmes. Un schéma de microcosme est présenté à la figure 3.1.

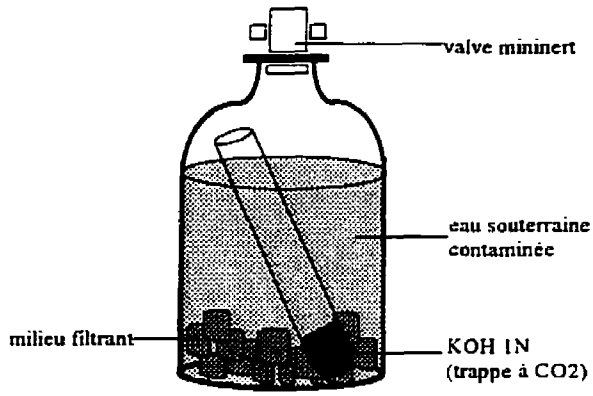


Figure 3.1 Microcosme utilisé pour les tests de minéralisation

Une concentration de 100 000 dpm de toluène marqué au carbone-14 a été injectée dans chacune des bouteilles. Du toluène non marqué a été ajouté afin d'atteindre une concentration de 4,35 mg/l dans les microcosmes. Une éprouvette (tube de verre de 5 ml) contenant 1 ml de KOH 1N a été introduite dans chacune des bouteilles afin de servir de trappe pour capter le CO_2 dégagé au cours de la minéralisation. Les essais ont été réalisés en triplicata. De plus, un témoin abiotique contenant 2 % p/p d'azoture de sodium a été préparé pour chaque série d'essais. Les trappes à CO_2 ont été échantillonnees aux 48 heures environ, selon les besoins. Au cours des échantillonnages, chaque éprouvette a été rincée à l'aide de 1 ml d'une solution de KOH 1N puis remplie à nouveau par 1 ml de cette même solution fraîche. La solution de KOH (2 ml) recueillie était mélangée à 10 ml de cocktail à scintillation (Wallac Optiphase, Turku, Finlande) et la quantité de $^{14}CO_2$ dans les trappes était mesurée à l'aide d'un compteur à scintillation (Wallac 1409, Turku, Finlande). Les microcosmes ont été incubés à une température de 10°C et agités à une vitesse de 100 rpm dans le noir afin d'éviter les pertes de polluant par photo-oxydation.

Au total, 20 microcosmes ont été suivis dans le but de déterminer si les micro-organismes indigènes des différents milieux filtrants avaient la capacité de biodégrader le toluène.

Deux séries d'essais ont été réalisées afin de déterminer si la microflore indigène de la tourbe granulaire était limitée en nutriments lors de la minéralisation du toluène. Dans la première, 10 % v/v de fumier de poulet composté (Fafard et frères Ltée, St-Guillaume, Québec) a été ajouté au milieu filtrant. Dans la deuxième, l'eau souterraine synthétique a été remplacée par un milieu salin minéral (MSM). La composition de ce milieu était la suivante (en mg/l): NaH_2PO_4: 883; K_2HPO_4: 2260; $(NH_4)_2SO_4$: 1100; $MgSO_4*7H_2O$: 200 et $NaNO_3$: 1000. Le milieu comprenait également 1 ml/l de la solution de métaux traces suivante (mg/l): $Co(NO_3)2 \cdot 6H_2O$: 0,3; $Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$: 0,77; $CuSO_4$: 0,17; $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$: 0,19; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$: 2,78; $MnSO_4 \cdot H_2O$: 1,7 et $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$: 0,5. Les essais ont été réalisés en triplicata avec témoins abiotiques. Au total, huit microcosmes ont été suivis.

Finalement, des études ont été réalisées en microcosmes où de l'ORC ("oxygen releasing compound") a été ajouté au milieu filtrant organique. L'ORC est un peroxyde de magnésium développé et commercialisé par la compagnie Regenesis (San Juan Capistrano, CA). Ces ajouts se sont faits en différentes concentrations de 0 %, 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 40 %, 60 %, 80 % et 100% vol ORC/vol milieu organique. Dans le but de purger l'oxygène des bouteilles, l'eau souterraine synthétique a été bullée au préalable durant 30 minutes dans chacun des microcosmes avec de l'azote à débit modéré. L'azote était

ensuite continuellement injecté au niveau de l'espace gazeux jusqu'à ce que les microcosmes soient hermétiquement fermés. Chaque série a été réalisée en triplicata et un témoin abiotique a également été préparé pour chaque série. Au total, 36 microcosmes ont été suivis.

3.2.3.2. Conditions anaérobies dénitrifiantes

Trois séries de microcosmes en conditions anaérobies dénitrifiantes ont été réalisées afin de déterminer si la tourbe granulaire avait la capacité de dégrader le toluène et le benzène sous conditions anaérobies dénitrifiantes. Dans le première série, du nitrate a été ajouté sous forme de $NaNO_3$ (800 mg/l) afin de servir comme accepteurs d'électrons. Dans la deuxième série, 1 gramme de fertilisant (HIGHN 22-4-6, Scotts, Marysville, OH), ayant la propriété de relâcher de façon contrôlée de l'azote sous forme de nitrates, a été ajouté au milieu filtrant. Aucun ajout d'azote n'a été fait à la troisième série de microcosmes.

Tous les microcosmes contenaient 20 ml de tourbe granulaire et 100 ml d'eau souterraine synthétique. Dans le but de purger l'oxygène contenu dans l'eau souterraine synthétique, chacun des microcosmes a été bullé au préalable durant 30 minutes avec de l'azote à débit modéré. L'azote a ensuite été continuellement injecté au niveau de l'espace gazeux et les microcosmes ont été hermétiquement fermés.

Une concentration de 100 000 dpm de toluène marqué au carbone-14 a été injectée dans chacune des bouteilles. Du toluène non marqué a été ajouté afin d'atteindre une concentration de 4,35 mg/l dans les microcosmes. L'échantillonnage a été effectué selon la méthode décrite à la section 3.2.3.1. Chacune des séries a été réalisée en triplicata et un témoin abiotique a également été suivi pour chaque série. Au total, 18 microcosmes ont été suivis pour le toluène et 18 autres ont été suivis pour le benzène. De plus, pour chacune des séries réalisées, deux microcosmes supplémentaires ont été préparés. Ces derniers étaient identiques aux autres à l'exception du fait que le toluène et le benzène injectés n'étaient pas marqués. Ces microcosmes ont servi à mesurer la concentration en nitrates et en nitrites dans l'eau souterraine au début et à la fin de l'expérience, ceci dans le but d'établir s'il y avait réellement consommation de nitrates et donc présence de conditions dénitrifiantes. Les échantillons contenant des nitrates et les nitrites ont été filtrés (Millex-HV 0,45 μm) puis analysés par HPLC (Dionex Co.) à l'aide d'une colonne chromatographique 250x4 mm IONPAC AS4A-SC avec une colonne de garde (IONPAC AG4A-SC) et un supresseur d'ions. Une solution tampon de bicarbonates a servi de phase mobile (Hutchins et al., 1991).

3.2.4. Adsorption du toluène sur la tourbe granulaire

Afin de déterminer l'importance de l'adsorption du toluène sur la tourbe granulaire au cours de la biofiltration, des expériences en cuvée ont été réalisées à une température de 10 °C. Ces expériences ont été réalisées conformément à la méthode présentée par Stuart

et al. (1991). Des bouteilles sérologiques de 110 ml fermées à l'aide de septa de Teflon ont été utilisées. Une quantité de 1,8 g de tourbe granulaire séchée à 105 °C pendant 24 heures a été introduite dans chacune des bouteilles de même que 4 % (p/p) de NaN_3 et 100 ml d'eau souterraine synthétique. Une concentration de 100 000 dpm de toluène marqué au carbone-14 a été injectée dans les bouteilles et du toluène non marqué a été ajouté afin d'obtenir des concentrations de 3, 6, 30, 60 et 150 mg/l. Chacune des concentrations a été préparée en triplicata à l'exception de la série de 150 mg/l, réalisée en quadriplicata. Deux témoins ne contenant que de l'eau souterraine contaminée au toluène et du NaN_3, sans milieu filtrant, ont également été préparés pour chacune des concentrations. Ceci permettait de quantifier les pertes attribuables à la volatilisation du toluène.

Afin d'assurer l'atteinte de l'équilibre d'adsorption, les bouteilles ont été agitées à l'aide d'un agitateur de type "wrist action" (Burrell modèle 75, Pittsburgh, IL) durant 72 heures à 10 °C. Une des bouteilles de la série 150 mg/l a été échantillonnée dans le temps afin de confirmer l'atteinte du plateau d'équilibre. Une fois la période d'agitation terminée, les bouteilles ont été laissées au repos durant 3 heures afin de permettre la décantation du milieu filtrant. Un millilitre de surnageant a été prélevé dans chacune des bouteilles et analysé à l'aide d'un compteur à scintillation (Wallac 1409, Turku, Finlande) afin de déterminer la concentration finale en toluène dans la phase aqueuse à l'équilibre dans les bouteilles.

3.3. BIOFILTRATION DU TOLUÈNE EN COLONNE DE 0,5 L

3.3.1. Description du montage

Le montage expérimental utilisé pour l'étude de la biofiltration du toluène est illustré à la figure 3.2. Il était constitué d'une colonne en verre de 39 mm de diamètre interne et de 44 cm de hauteur. Le biofiltre contenait 76,3 g sec de tourbe granulaire retenue par une grille d'acier inoxydable. Il était muni d'un port d'échantillonnage à l'entrée et d'un autre à la sortie de la colonne. Les ports d'échantillonnage étaient constitués de bouteilles de verre de 40 ml de volume, fermées à l'aide de septa de Teflon et dans lesquelles l'eau souterraine synthétique circulait en continu par le biais de tiges d'acier inoxydable, insérées dans les bouteilles. Au moment de l'échantillonnage, les bouteilles étaient retirées et refermées hermétiquement pour être envoyées au laboratoire d'analyse.

L'eau servant à l'alimentation était contenue dans un réservoir où, soit de l'air, soit de l'azote, était bullé en continu afin d'atteindre la saturation en oxygène dissous (11,7 mg/l) ou de purger l'oxygène complètement, dépendemment des conditions étudiées (aérobies ou anaérobies). Une pompe seringue (Orion, M365) permettait l'injection du toluène en amont d'un mélangeur statique (Cole Parmer, Niles, IL). Les tubes étaient tous recouverts de Teflon sur la surface interne (Tygon SE-200). Le montage était aussi muni d'une sonde polarographique à oxygène dissous (Cole Parmer, Vernon Hills, IL) située à la sortie du biofiltre.

Afin d'éviter les problèmes relatifs à l'adsorption du toluène sur les parois, l'ensemble du montage a été réalisé en verre, en acier inoxydable et en Teflon. Le montage se trouvait dans une chambre à 10 °C afin de reproduire les conditions retrouvées au niveau de la nappe phréatique.

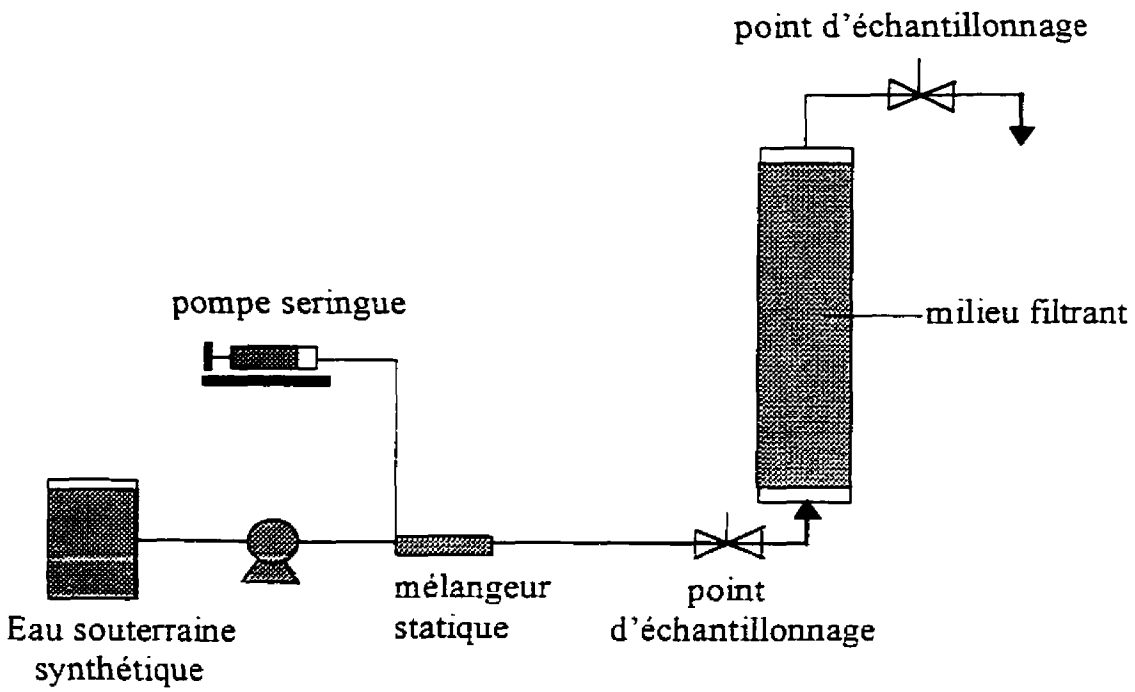


Figure 3.2 Schéma du montage utilisé

3.3.2. Étude de la distribution des temps de séjour dans le biofiltre

Dans le but d'étudier les propriétés hydrodynamiques du biofiltre, des essais de traçage aux ions chlorures ont été réalisés. Une solution de NaCl 0,02 M (pour les temps de

résidence inférieurs à 30 minutes) ou 1 M (pour les temps de résidence supérieurs ou égaux à 30 minutes) était pompée durant 30 secondes ou 20 secondes, respectivement à l'entrée de la colonne. La concentration en ions chlorures à la sortie de la colonne était suivie grâce à une sonde à chlorure (Accumet, Pittsburgh, PA). Les nombres de Peclet ont été calculés par la méthode des moindres carrés à partir de la courbe représentant la concentration en ions chlorures mesurée en fonction du temps. Cette expérience fut réalisée pour des débits de 1, 7, 14, 45 et 100 ml/min.

3.3.3. Évaluation de la consommation volumétrique d'oxygène dissous dans le filtre en absence de toluène

Au cours d'essais réalisés en colonne en absence de toluène, une sonde polarographique (Cole Parmer, Vernon Hills, IL) a permis de suivre la concentration en oxygène dissous à l'entrée et à la sortie de la colonne pour différents temps de résidence dans le filtre.

3.3.4. Évaluation de la cinétique de biodégradation du toluène dans le filtre

La cinétique de biodégradation du toluène dans le filtre a été évaluée sous des conditions aérobies et anaérobies dénitrifiantes. Deux séries d'expériences ont été réalisées en conditions aérobies. Dans la première, la concentration en toluène à l'entrée de la colonne a été fixée à 1,2 mg/l tandis que dans la deuxième série cette concentration s'élevait à 9,4 mg/l. Un série d'expériences a été réalisée sous conditions anaérobies dénitrifiantes et la concentration en toluène à l'entrée du biofiltre a été fixée à 6,3 mg/l.

L'échantillonnage du liquide à l'entrée ainsi qu'à la sortie du biofiltre a été effectué pour des temps de résidence dans le réacteur allant de 2,1 minutes à 2,4 heures. Les concentrations en oxygène dissous à l'entrée et à la sortie du biofiltre ont également été suivies. Les concentrations en nitrates et en nitrites ont aussi été mesurées dans le cas des expériences réalisées sous conditions anaérobies dénitrifiantes. Le réservoir d'eau souterraine synthétique était alors bullé à l'aide d'azote. Les analyses de nitrites et de nitrates ont été réalisées au département de génie chimique de l'École Polytechnique conformément à la méthode décrite à la section 3.2.3.2.

Les échantillons d'eau étaient prélevés seulement une fois le régime permanent atteint. On considérait le régime permanent atteint lorsque la concentration en oxygène dissous à la sortie de la colonne demeurait stable sur une période équivalente à trois fois le temps de résidence dans le biofiltre. Des échantillons d'eau de 40 ml ont été prélevés à l'aide des bouteilles servant de ports d'échantillonnage, elles étaient rapidement refermées pour éviter toute volatilisation. Aucun espace gazeux n'était présent dans les bouteilles. Les échantillons ont été envoyés pour analyse chez Analex (Laval, Québec) et chez Eco-CNFS (Pointe-Claire, Québec) où la concentration en toluène a été mesurée par chromatographie en phase gazeuse (Hewlett Packard modèle 5890, série 2) couplée à un détecteur de spectre de masse (modèle 5971). La colonne utilisée était de type HP-624 de 25 m x 0,20 mm et le gaz porteur était de l'hélium de ultra haute pureté. Le système d'adsorption-désorption ("purge and trap") était aussi de marque Hewlett-Packard (modèle 7675).

3.3.5. Évaluation de la stabilité du biofiltre à long terme

Un second montage identique à celui décrit à la section 3.3.1 a été réalisé dans le but d'évaluer les performances du biofiltre à long terme sous conditions aérobies. Le débit d'alimentation au réacteur a été fixé à 2 ml/min. La concentration moyenne en toluène à l'entrée était de 400 µg/l. Le biofiltre a opéré dans ces conditions durant une période de 20 semaines. Quatre principaux paramètres ont été suivis au cours de cette expérience, soit: l'activité de biodégradation, les conditions nutritionnelles, la croissance bactérienne et les propriétés hydrodynamiques.

3.3.5.1. Suivi de l'efficacité de biodégradation du toluène dans le temps

Au cours des 20 semaines d'opération du biofiltre, des échantillons étaient prélevés une fois par semaine, à l'entrée ainsi qu'à la sortie du réacteur pour l'analyse de la concentration en toluène. Les échantillons étaient analysés par chromatographie en phase gazeuse (Analex, Laval, Québec; Eco-CNFS, Pointe-Claire, Québec) tel que décrit à la section 3.3.5. Les concentrations en oxygène dissous à l'entrée et à la sortie du biofiltre étaient également mesurées.

3.3.5.2. Suivi des conditions nutritionnelles

Des échantillons ont été prélevés une fois par semaine à l'entrée et la sortie du biofiltre afin de mesurer la concentration en nutriments (Na^+, NH_4^+,K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-, NO_3^-, PO_4^{3-} et SO_4^{2-}) dans l'affluent et l'effluent de la colonne. Ces échantillons ont été filtrés (Millex-HV 0,45 µm) puis analysés par HPLC (Dionex Co.) à l'aide d'une colonne chromatographique 250x4 mm IONPAC AS4A-SC avec une colonne de garde (IONPAC AG4A-SC) et un supresseur d'ions. Une solution tampon de bicarbonates a servi de phase mobile.

3.3.5.3. Étude de la croissance bactérienne dans le filtre

La croissance bactérienne à l'entrée et à la sortie du biofiltre a été suivie durant les 20 semaines d'opération. Un échantillon de 1 gramme de tourbe granulaire était prélevé à même le réacteur à son extrémité inférieure et à son extrémité supérieure une fois par semaine. Cette tourbe était remplacée par une quantité équivalente de tourbe granulaire fraîche.

Les comptes bactériens ont été établis à l'aide de la méthode du nombre le plus probable. Pour chaque échantillon, 6 bouteilles de dilution en verre (120 ml, bouchons phénoliques) contenant une solution stérile de NaCl 0,85% (p/p) ont été préparées. Dans la première bouteille, identifiée 10^0, 1 g de tourbe granulaire était ajouté à 100 ml de solution saline stérile (stérilisée à 121°C, 1,1 kg/m^2 durant 20 minutes) de même que 20 billes stériles de

1 mm de diamètre. La bouteille était ensuite agitée de façon vigoureuse manuellement durant 5 minutes afin de permettre aux micro-organismes de se détacher du milieu filtrant. Un millilitre de cette solution était alors transféré à une autre bouteille de dilution contenant 99 ml de solution saline stérile identifiée 10^{-2} qui était ensuite agitée à son tour. De cette façon, des bouteilles de dilution de 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6} et 10^{-7} ont également été préparées. Toutes ces manipulations ont été réalisées en conditions stériles, sous une hotte laminaire.

Pour chacune des dilutions de 10^{-4} à 10^{-7}, 5 tubes de verre (15 ml, bouchons phénoliques) contenant 9 ml d'une solution stérile de milieu nutritif (4 g/l) ont aussi été préparés. Un millilitre de solution saline (0,85 % p/p) provenant de la bouteille de dilution correspondante était transféré à chacun des tubes. Cinq tubes témoins (non inoculés) ont également été préparés pour chaque compte bactérien. Le contenu de chacun des tubes était mélangé à l'aide d'un agitateur de type Vortex durant 15 secondes. Les tubes étaient par la suite incubés à une température de 30 °C durant 4 jours. Les résultats étaient ensuite lus. Les tubes turbides étaient considérés positifs et les tubes clairs négatifs. Les concentrations étaient ensuite déduites à l'aide des tables associées à la méthode MPN, basée sur la loi de Poisson (William, 1950).

3.3.5.4. Évolution des propriétés hydrodynamiques du biofiltre dans le temps

Une étude comparative a été réalisée afin de vérifier l'évolution des propriétés hydrodynamiques du filtre dans le temps. Pour y arriver, la distribution des temps de séjour au sein du filtre a été évaluée en deux temps, d'abord lors de la mise en marche du réacteur puis lors de son arrêt 20 semaines plus tard. Les deux séries d'essais ont été réalisées tel que décrit à la section 3.3.2.

3.3.5.5. Évolution de l'activité de minéralisation du ^{14}C-toluène au sein du filtre

Lors de l'arrêt du biofiltre après la 20ième semaine d'opération, un échantillon de 7 grammes de tourbe granulaire y a été prélevé. Une étude en microcosmes a été réalisée conformément à la méthode décrite à la section 3.2.3 afin de déterminer l'activité de minéralisation du ^{14}C-toluène au sein du milieu filtrant.

4. CARACTÉRISATION ET CHOIX DU MILIEU FILTRANT

Quatre différents milieux filtrants ont fait l'objet d'études au cours de ce projet dans le but d'identifier celui offrant le plus d'avantages pour la biofiltration *in situ* de l'eau souterraine contaminée par les BTEX. Ces milieux étaient de la vermiculite ensemencée avec du sol contaminé, un géotextile ensemencé à l'aide du même sol, un milieu organique (composé de tourbe de sphaigne, de sol contaminé, de vermiculite et de fumier de poulet composté) et de la tourbe granulaire. Deux principaux facteurs ont guidé le choix du milieu à retenir, soit les propriétés mécaniques et les propriétés microbiologiques des milieux.

4.1. PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES MILIEUX ÉTUDIÉS

Afin d'éviter les problèmes relatifs au contournement de la zone de traitement par les eaux souterraines contaminées, il est important que le biofiltre *in situ* mis en place présente de bonnes propriétés mécaniques. Ainsi, le milieu filtrant utilisé devrait être caractérisé par une porosité ainsi qu'une conductivité hydraulique élevées. Ceci favorisera le passage de l'eau souterraine contaminée à travers la zone de biofiltration. De plus, il est crucial que le milieu retenu pour la biofiltration *in situ* ne soit pas sujet à des problèmes de compaction ou de colmatage.

4.1.1. Porosité

Les porosités mesurées pour les différents milieux soumis à l'étude sont présentées au tableau 4.1. La porosité la plus élevée est associée au géotextile ensemencé (91,3 %) tandis que la vermiculite ensemencée et la tourbe granulaire possèdent les porosités les plus basses (80,6% et 80,9 % respectivement). Malgré tout, les valeurs obtenues sont très rapprochées les unes des autres et sont supérieures aux valeurs théoriques associées à la plupart des matériaux géologiques généralement retrouvés au sein de la nappe phréatique (Todd, 1980). En effet, des valeurs de 39 % sont généralement retrouvées pour les sables alors que des valeurs de 42 % et 46 % sont associées à l'argile et au silt.

Tableau 4.1 Porosités des milieux étudiés

Milieu	Porosité
Vermiculite ensemencée	80,6%
Géotextile ensemencé	91,3%
Milieu organique	82,2%
Tourbe granulaire	80,9%

Ainsi, quelque soit le milieu filtrant retenu, le passage de l'eau souterraine contaminée à travers le biofiltre devrait être favorisé.

4.1.2. Conductivité hydraulique

Le tableau 4.2 présente les conductivités hydrauliques des quatre milieux filtrants considérés par l'étude. Les valeurs mesurées conformément à la loi de Darcy sont toutes situées dans la même gamme, soit de l'ordre de 10^{-2} cm/s, ce qui est considéré fort élevé dans la perspective de la nappe phréatique. En effet, la littérature rapporte des conductivités hydrauliques de l'ordre de 10^{0} à 10^{-3} cm/s pour des sols sablonneux ou des graviers. Par opposition, les sols argileux sont caractérisés par des conductivités hydrauliques de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-11} cm/s (Charbenneau et Bedient, 1948). Ainsi, la mise en place au niveau de la nappe aquifère de n'importe quel des quatre milieux filtrants soumis à l'étude aurait pour conséquence probable de favoriser le passage de l'eau souterraine par le biofiltre.

Tableau 4.2 Conductivités hydrauliques des milieux étudiés

Milieu	Conductivité hydraulique (cm/s)
Vermiculite ensemencée	$1{,}93 * 10^{-2} \pm 10\ \%$
Géotextile ensemencé	$3{,}13 * 10^{-2} \pm 10\ \%$
Milieu organique	$1{,}98 * 10^{-2} \pm 10\ \%$
Tourbe granulaire	$1{,}23 * 10^{-2} \pm 10\ \%$

Il est à noter qu'en cours d'opération, il est possible que la perméabilité du biofiltre ait tendance à diminuer. En effet, la formation d'un biofilm en présence de substrat (polluant)

entraînera un certain colmatage. Ainsi, Shareefdeen et al. (1993) rapportent que la conductivité hydraulique de leur biofiltre, composé de tourbe de sphaigne et de perlite, avait chuté d'un facteur 10 après 12 semaines d'opération lorsqu'utilisé pour la biofiltration d'un gaz contaminé au méthanol.

En plus du colmatage dû à la croissance d'un biofilm, le milieu filtrant utilisé peut être sujet à des problèmes de compaction. C'est le cas notamment du milieu organique. En effet, lorsque des essais ont été réalisés en colonne de 0,5 litre, des problèmes importants de compaction ont été observés après seulement 2 à 3 heures d'opération. Ce phénomène est attribuable au gonflement de la tourbe de sphaigne se produisant lorsque celle-ci est saturée d'eau. Ce gonflement a pour effet d'empêcher le cheminement de l'eau contaminée à travers la zone de traitement. Par opposition, la tourbe granulaire ne présente pas un tel désavantage et ses propriétés mécaniques demeurent stables dans le temps. Lorsque des essais ont été réalisés en biofiltre de 0,5 litre, aucune compaction n'a été observée après plus de cinq mois d'opération. Ces résultats seront présentés en détail au chapitre 5. Vue la faible activité de minéralisation observée au sein de la vermiculite et du géotextile ensemencés (voir section 4.2.1) aucun essai n'a été réalisé en colonne avec ces deux milieux.

4.2. PROPRIÉTÉS MICROBIOLOGIQUES DES MILIEUX ÉTUDIÉS

4.2.1. Activité de minéralisation du ^{14}C-toluène au sein des milieux filtrants sous des conditions aérobies

Des essais de minéralisation ont été réalisés en microcosmes avec les différents milieux filtrants afin de vérifier le potentiel de biodégradation du toluène en biofiltre à 10°C. Plusieurs études ont été publiées concernant la biodégradation des BTEX en microcosmes dans des matériaux aquifères (Barker et al., 1987; Corseuil et Weber, 1994; Karlson et Frankenberger, 1989) mais très peu d'études ont été réalisées en présence d'autres milieux.

La figure 4.1 illustre l'évolution de la minéralisation du ^{14}C-toluène dans des microcosmes contenant 3 des 4 milieux filtrants étudiés, soit le géotextile ensemencé, la vermiculite ensemencée et le milieu organique ainsi qu'un témoin abiotique. Les écarts-types sont également représentés.

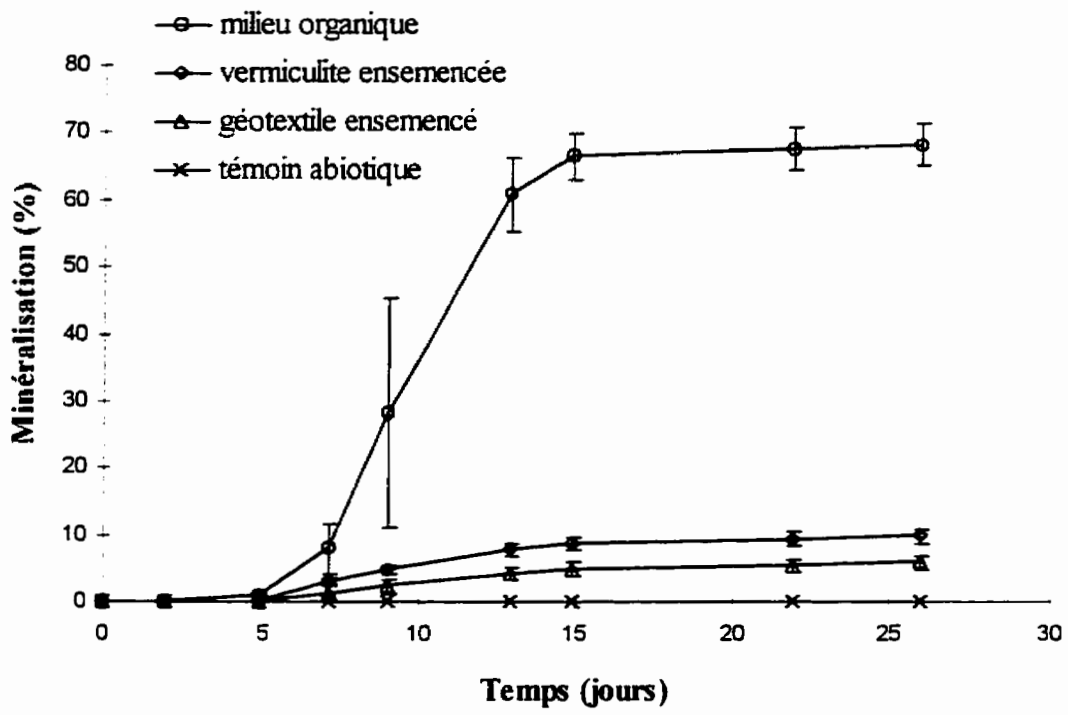


Figure 4.1 Minéralisation du ^{14}C-toluène sous conditions aérobies à 10 °C dans trois milieux filtrants. Écarts-types basés sur des triplicatas.

La comparaison des trois premiers profils permet de constater que le milieu organique est le siège d'une activité métabolique de beaucoup supérieure à celle des deux autres milieux. En effet, après une période de 14 jours, environ 68 % du toluène marqué a été minéralisé. Après ce point, la courbe atteint un plateau, ce qui signifie que 32 % du ^{14}C-toluène a été incorporé à la biomasse. Il est également possible qu'une certaine fraction se soit volatilisée au cours des manipulations ou ait été adsorbée sur le milieu filtrant.

Les courbes illustrant la minéralisation du ^{14}C-toluène au sein des milieux de vermiculite et de géotextile ensemencés témoignent d'une dégradation beaucoup plus lente. En effet, après une période d'essais de 27 jours, seulement 6 % du toluène marqué a été minéralisé au sein du géotextile ensemencé et 9 % a été minéralisé au sein de la vermiculite ensemencée. Aucune activité de minéralisation n'a été notée dans les témoins abiotiques. Il est ainsi possible de conclure que ces deux milieux offrent peu d'avantages pour la biodégradation du toluène, la vermiculite étant toutefois légèrement supérieure au géotextile.

Il était possible d'anticiper des tels résultats, sachant que la tourbe de sphaigne est un excellent support pour la biomasse et que le milieu organique est également composé en partie de fumier de poulet composté, une excellente source de nutriments. Par opposition, la vermiculite et le géotextile sont deux milieux minéraux qui ne possèdent pas les nutriments nécessaires pour permettre la minéralisation optimale du polluant.

À la lumière de ces résultats, le milieu organique avait été retenu pour la réalisation d'essais en biofiltre. Toutefois, vu les sérieux problèmes de compaction observés au sein de ce milieu (voir section 4.1.2), ces essais ont dû être abandonnés et le milieu organique a été mis de côté.

Afin de contourner les problèmes d'ordre mécanique, l'utilisation de tourbe granulaire a été envisagée. En effet, ce mélange de tourbe de sphaigne et de polymère possède des

caractéristiques mécaniques très avantageuses (voir section 4.1.2). Afin de vérifier la minéralisation du toluène au sein de ce milieu, des expériences en microcosmes ont été réalisées. Aucune donnée n'existe dans la littérature à ce sujet. La figure 4.2 illustre trois profils de minéralisation: le premier obtenu dans des microcosmes ne contenant que la tourbe granulaire, le second dans des microcosmes contenant de la tourbe granulaire ensemencée à l'aide d'un sol contaminé adapté au toluène et le troisième dans une série de témoins abiotiques. Les écarts-types sont également représentés.

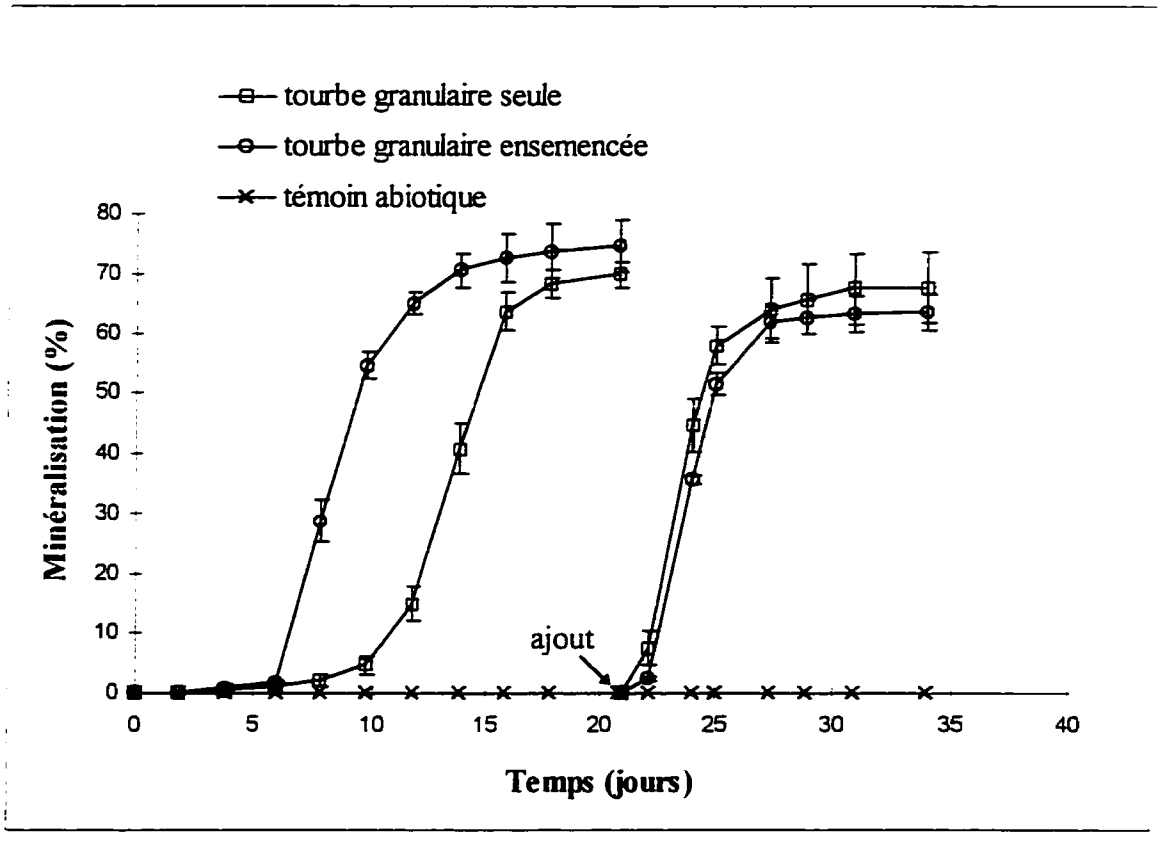


Figure 4.2 Minéralisation du ^{14}C-toluène sous conditions aérobies à 10 °C dans la tourbe granulaire. Écarts-types basés sur des triplicatas.

Dans la série de microcosmes non ensemencés, un temps de latence de 8 jours a été observé puis la minéralisation du toluène a débuté lentement pour atteindre 70 % après 18 jours d'incubation. Par opposition, le temps de latence observé dans les microcosmes ensemencés a été de 5 jours et un taux de 70 % de minéralisation a été obtenu après 14 jours. Au jour 21, 4,3 mg/l de toluène marqué ont de nouveau été injectés dans les trois séries de microcosmes. Des profils cinétiques fort semblables ont alors été observés dans les deux premières séries, soit l'élimination du temps de latence et l'atteinte de 70 % de minéralisation après 6 jours d'incubation (jour 27). Aucune minéralisation n'a été observée dans les témoins abiotiques. Ainsi, il a été démontré que certains micro-organismes indigènes de la tourbe granulaire pouvaient, après une courte période d'acclimatation, s'adapter au toluène et le dégrader de façon efficace. Pour cette raison, il s'avère inutile de procéder à l'ensemencement du milieu filtrant. Ceci constitue un avantage important puisque l'ensemencement du milieu filtrant à l'aide de sol contaminé entraîne, dans la plupart des cas, des problèmes de ségrégation et alourdit considérablement le procédé de biofiltration.

4.2.2. Effet de l'ajout de nutriments dans la tourbe granulaire sur l'activité de minéralisation du ^{14}C-toluène

Dans le but de déterminer si les micro-organismes indigènes de la tourbe granulaire étaient limités en nutriments lors de la biodégradation du toluène, quatre séries de microcosmes

ont été suivies. La première ne contenait que de la tourbe granulaire, dans la seconde, un fumier de poulet riche en nutriments avait été ajouté. Dans la troisième série, l'eau souterraine synthétique avait été remplacée par un milieu salin minéral (MSM). La quatrième série était un témoin abiotique. Les résultats obtenus de même que les écarts-types sont présentés à la figure 4.3.

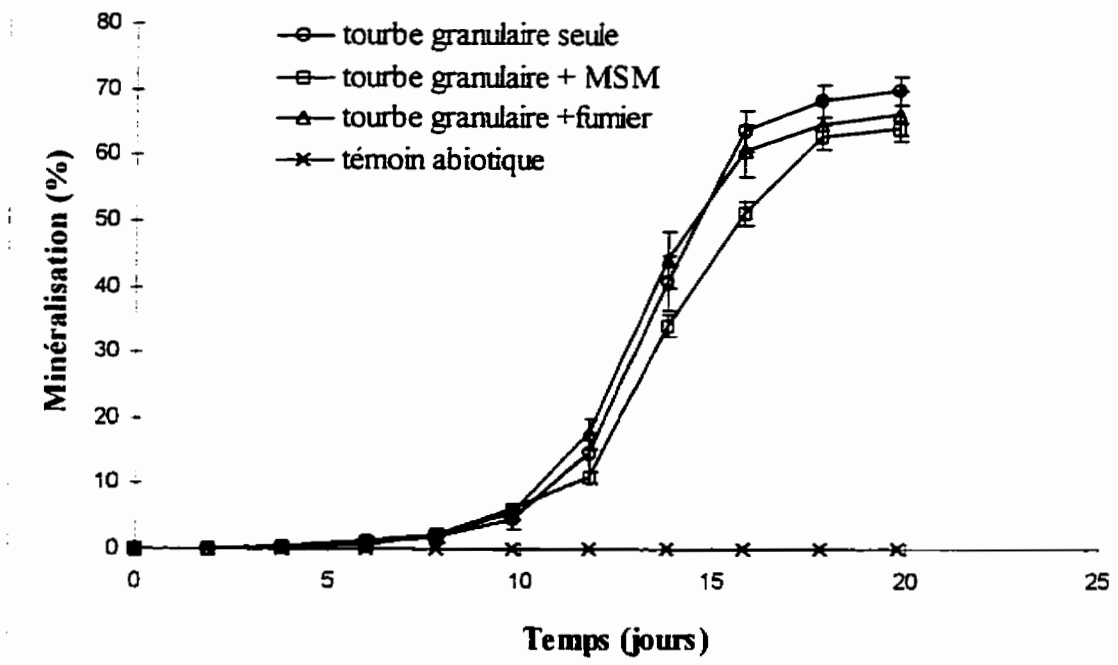


Figure 4.3 Minéralisation du ^{14}C-toluène sous conditions aérobies à 10 °C dans la tourbe granulaire sous différentes conditions nutritionnelles. Écarts-types basés sur des triplicatas.

Les courbes démontrent que l'ajout de nutriments n'a pas influencé le taux de minéralisation du toluène au cours de la période d'essai. En effet, les profils de biodégradation obtenus dans les deux séries amendées en nutriments se sont avérés similaires à celui obtenu dans les microcosmes où aucun ajout de nutriments n'a été fait, soit un temps de latence de 6 jours et une minéralisation de 70 % après 18 jours d'incubation. De plus, aucune activité de minéralisation n'a été notée au sein des témoins abiotiques. Ainsi, il semble que les micro-organismes dégradeurs de toluène indigènes de la tourbe granulaire n'étaient pas limités en nutriments au cours de l'expérience.

4.2.3. Effet de l'ajout d'un composé à relâchement contrôlé d'oxygène sur l'activité de minéralisation du ^{14}C-toluène

La faible concentration en oxygène dissous généralement retrouvée dans les eaux souterraines est reconnue dans la littérature comme étant le principal élément limitant la biodégradation aérobie des BTEX par des micro-organismes indigènes de l'aquifère (Barker et al., 1987; Leahy et Colwell, 1990). En effet, environ 3 mg/l d'oxygène sont requis pour dégrader 1 mg/l d'un composé BTEX alors que les concentrations en oxygène dissous retrouvées dans les nappes sont souvent de l'ordre de 1 mg/l. Ainsi, pour assurer la biodégradation efficace des polluants sous conditions aérobies, il est impératif de fournir de l'oxygène en concentration suffisante aux micro-organismes dégradeurs.

Le composé à relâchement contrôlé d'oxygène (ou ORC pour « oxygen releasing compound ») est un peroxyde de magnésium qui, lorsqu'il entre en contact avec de l'eau, relâche de l'oxygène dans l'environnement selon la réaction suivante:

$$MgO_2 + H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + Mg(OH)_2^{*}$$

Ce composé est commercialisé sous forme de pochettes pouvant être insérées dans des puits interceptant la zone de la nappe phréatique contaminée. Des études menées par Bianchi-Mosquera et al. (1994) et Kao et Borden (1994) démontrent l'applicabilité de ce produit pour la biodégradation *in situ* des BTEX. Dans les deux cas, les études ont démontré que l'ORC avait la capacité de relâcher de l'oxygène en quantité suffisante pour assurer la biodégradation des composés BTEX traversant la zone de traitement. Les études ont également démontré que le relâchement d'oxygène avait persisté au cours de 10 semaines.

Afin de déterminer si l'ORC pouvait être incorporé au milieu filtrant afin de fournir l'oxygène nécessaire à la biodégradation aérobie des BTEX dans le biofiltre, des études en microcosmes ont été réalisées à l'aide de ^{14}C-toluène. L'ORC a été mélangé en différentes concentrations au milieu organique et introduit dans les microcosmes desquels tout l'oxygène a été purgé au préalable. La figure 4.4 illustre les résultats obtenus avec des concentrations de 0 %, 5 %, 10 % et 15 % (v/v) d'ORC. L'évolution observée dans les

---

* (tiré de Regenesis Bioremediation Products, 1996)

témoins abiotiques ainsi que les écarts-types sont aussi représentés. Vu l'absence de minéralisation, les profils observés dans les microcosmes contenant de 20 à 100 % d'ORC ne sont pas présentés.

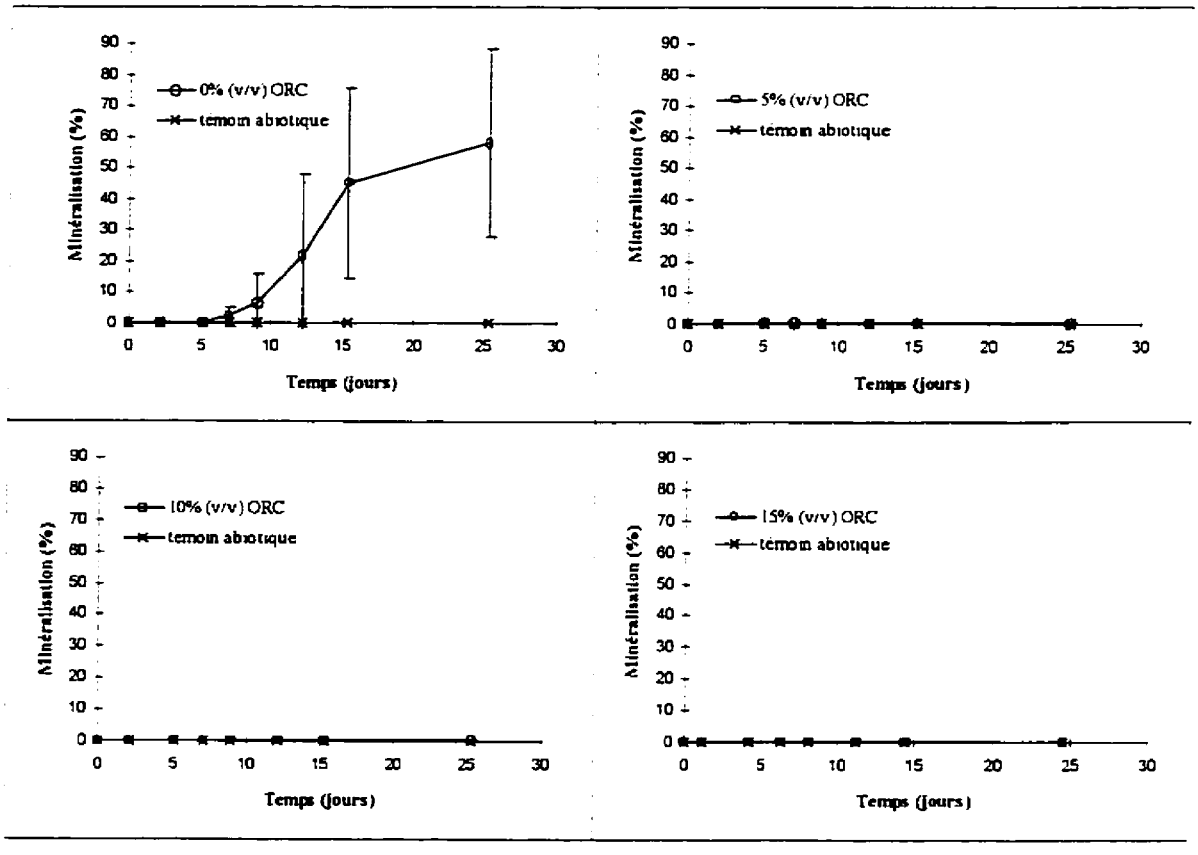


Figure 4.4 Minéralisation du ^{14}C-toluène à 10 °C dans le milieu organique en présence d'ORC. Écarts-types basés sur des triplicatas.

Dans la série de microcosmes ne contenant pas d'ORC, un temps de latence de 6 jours a été observé. Le processus de minéralisation du toluène a ensuite débuté pour atteindre 58 % après 25 jours. Aucune minéralisation n'a été observée dans les témoins abiotiques.

Vue l'absence d'oxygène dans cette série de microcosmes, les nitrates présents dans l'eau souterraine synthétique ont sans aucun doute servi d'accepteurs d'électrons. Ainsi, les micro-organismes présents dans le milieu organique semblent pouvoir dégrader le toluène sous conditions anaérobies dénitrifiantes. Cet aspect sera discuté en détail à la section 6.

Dans toutes les autres séries de microcosmes contenant de l'ORC en concentrations allant de 5 % à 100 %, aucune minéralisation du ^{14}C-toluène n'a été observée. Lorsque l'expérience a été arrêtée après 25 jours, le pH a été mesuré dans les microcosmes et des valeurs situées entre 10 et 11 ont été obtenues. Ainsi l'ORC a eu pour effet de faire monter le pH de façon considérable inhibant par le fait même toute activité de minéralisation (même celle observée sous conditions anaérobies dénitrifiantes) dans un rayon rapproché. Ce phénomène est attribuable à la formation de dioxyde de magnésium se dissociant en ions hydroxyles. L'usage de l'ORC est donc réservé aux systèmes ouverts permettant à l'oxygène libéré de diffuser à travers le panache de contamination. Il est à rejeter pour les systèmes fermés tels les biofiltres. Suite à ces résultats, l'idée d'incorporer de l'ORC au milieu filtrant a été abandonnée et aucun essai n'a été réalisé à l'aide d'autre milieux filtrants telle la tourbe granulaire.

5. BIOFILTRATION D'UNE EAU CONTAMINÉE AU TOLUÈNE SOUS CONDITIONS AÉROBIES

Les résultats obtenus au chapitre 4 ont permis d'identifier la tourbe granulaire en tant que milieu idéal pour la biofiltration *in situ* des BTEX. En effet, ce milieu possède les propriétés mécaniques (porosité et conductivité hydraulique élevées, absence de compaction) et microbiologiques (activité de minéralisation élevée du toluène par les micro-organismes indigènes de la tourbe granulaire, présence de nutriments) nécessaires pour être utilisé, sans amendement, dans un biofiltre *in situ*.

Afin d'approfondir ces résultats préliminaires, des études ont été réalisées dans un biofiltre de tourbe granulaire, d'un volume de 0,5 litre, d'un diamètre interne de 3,9 cm et d'une hauteur de 44 cm. Des essais ont été réalisés afin de vérifier l'hydrodynamique de la colonne et de mesurer la consommation d'oxygène dissous dans le filtre en absence de toluène. Par la suite, les phénomènes d'adsorption et de biodégradation du toluène au sein d'un biofiltre de tourbe granulaire sous conditions aérobies ont été étudiés. Finalement, la stabilité du biofiltre à long terme a été évaluée.

5.1. HYDRODYNAMIQUE DU BIOFILTRE

Une étude portant sur la distribution des temps de séjour (DTS) dans le lit filtrant a été réalisée afin de caractériser le comportement hydrodynamique du biofiltre. La dispersion

axiale dans un réacteur de type piston est représentée par l'équation suivante qui résulte d'un bilan de masse sur le traceur autour d'un volume élémentaire du biofiltre:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_z\left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial Z^2}\right) - U_p\left(\frac{\partial C_i}{\partial Z}\right)^{*}$$

où C_i: concentration de traceur (mg/l)

t: temps

D_z: coefficient de dispersion axiale (m^2/s)

U_p: vitesse du liquide (m/s)

Z: position verticale dans le biofiltre (m)

Le degré de dispersion est généralement quantifié à l'aide du nombre de Peclet (Pe=UpH/Dz où H est la hauteur du biofiltre). Afin de calculer le temps de séjour moyen, le nombre de Peclet, et par le fait même Dz, la méthode des moindres carrés a été utilisée. Ainsi:

$$\sigma_\theta^2 = \frac{2}{Pe} - 2\left(\frac{1}{Pe}\right)^2\left(1 - e^{-Pe}\right)^{**}$$

dans laquelle,

---

* tiré de Bear, 1967
** tiré de Samson, 1991

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2}$$

et,

$$\sigma^2 = \frac{\sum t_i^2 c_i}{\sum c_i} - \left(\bar{t}^2\right)$$

$$\bar{t}^2 = \left(\frac{\sum t_i c_i}{\sum c_i}\right)^2$$

où σ^2 : variance

$\bar{t}$: temps de résidence moyen (h)

t_i : temps de la lecture de la concentration c_i de traceur (h)

c_i : concentration de traceur (mg/l)

Les profils de distribution des temps de séjour obtenus pour cinq essais de traçage sont présentés aux figures 5.1 à 5.5. Ces expériences ont été réalisées pour des temps de résidence moyen dans le filtre allant de 4 minutes à 8 heures. Des nombres de Peclet situés entre 24,8 et 96,8 ont été calculés. Ceci signifie que le biofiltre opère sous un régime piston avec dispersion axiale intermédiaire.

Tel que le démontrent les profils de distribution des temps de séjour, un seul maximum a été observé sur chacune des courbes. Ceci démontre qu'aucun chemin préférentiel n'est emprunté par le liquide dans le bioréacteur.

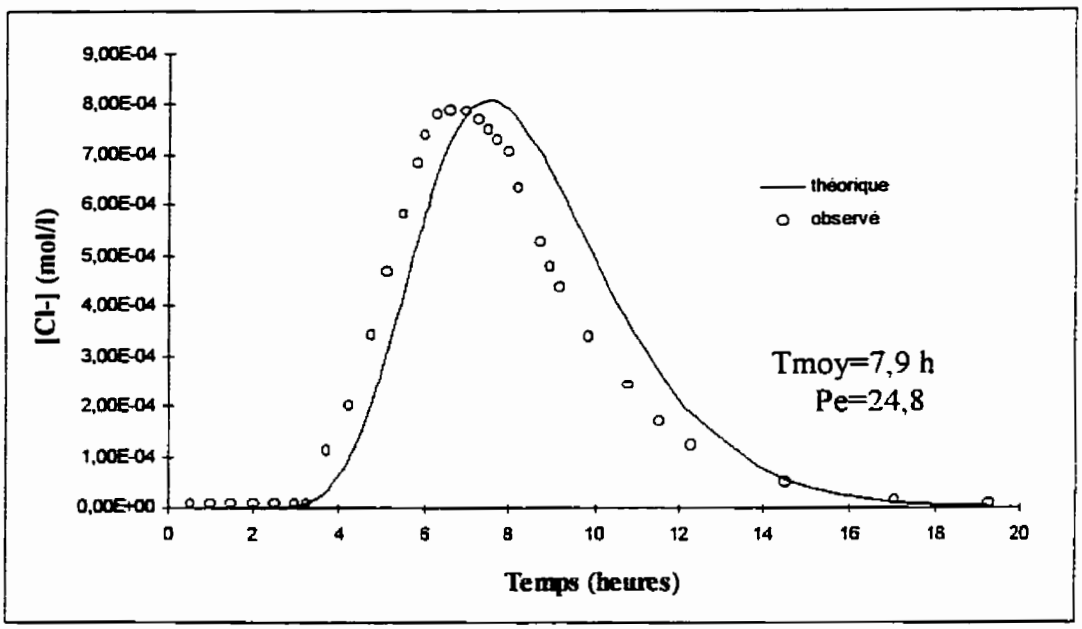


Figure 5.1 Distribution des temps de séjour dans le filtre à un débit de 1 ml/min

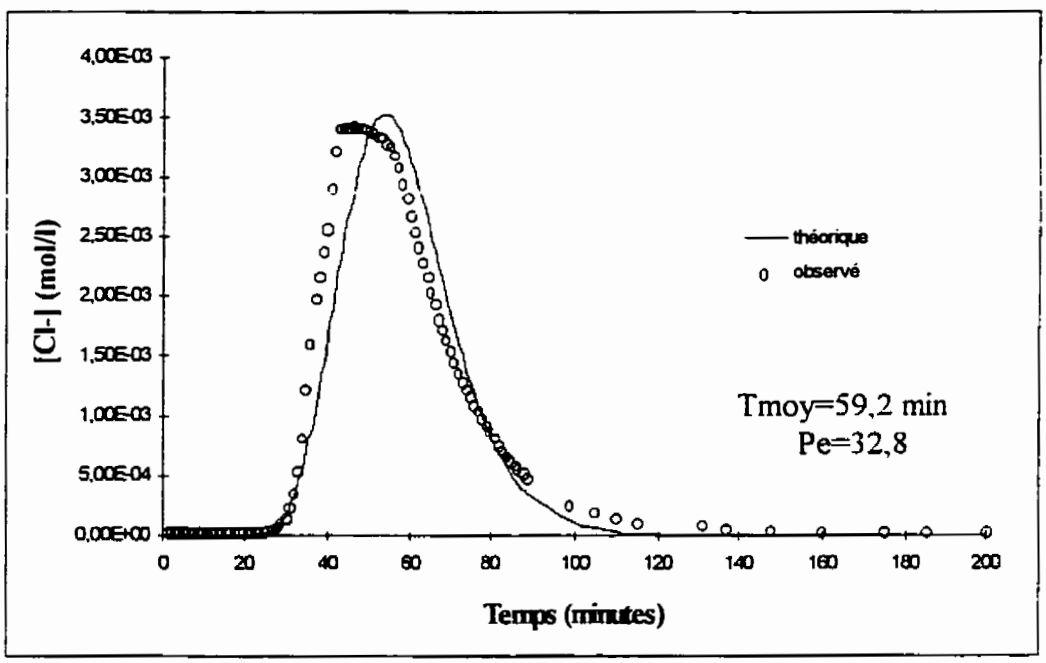


Figure 5.2 Distribution des temps de séjour dans le filtre à un débit de 7 ml/min

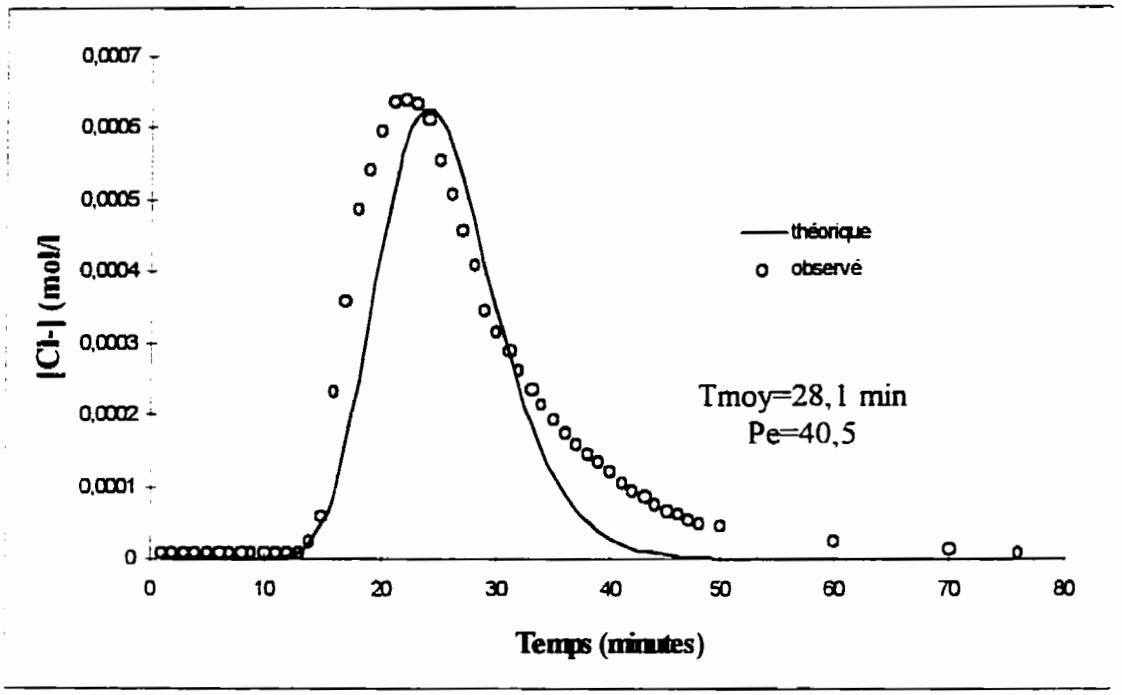


Figure 5.3 Distribution des temps de séjour dans le filtre à un débit de 14 ml/min

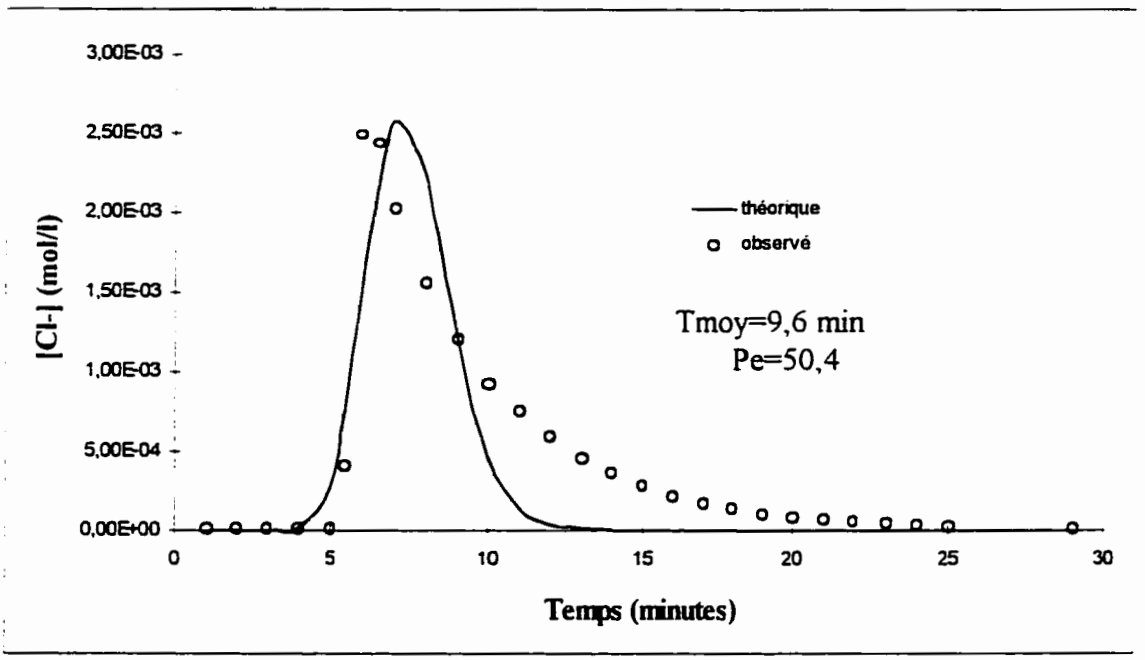


Figure 5.4 Distribution des temps de séjour dans le filtre à un débit de 45 ml/min

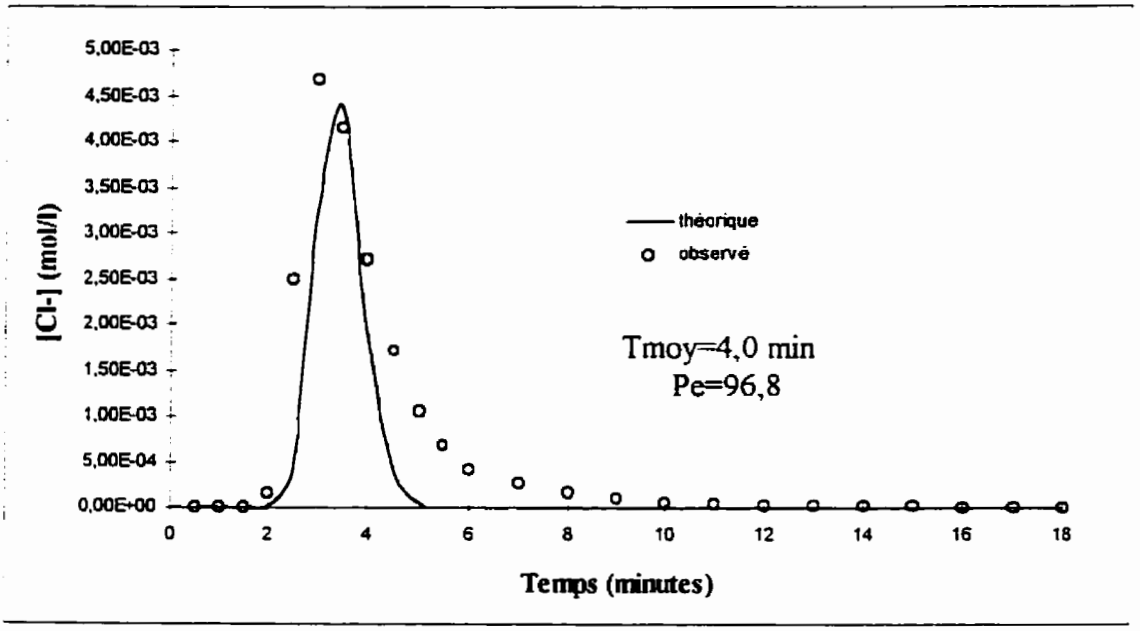


Figure 5.5 Distribution des temps de séjour dans le filtre à un débit de 100 ml/min

Le volume utile théorique de 428,24 ml, soit la porosité 80,8% (section 4.1.1) multipliée par le volume de la colonne vide 530 ml, a été comparé au volume utile mesuré pour chacun des essais. Ces mesures, obtenues en multipliant le débit de liquide par le temps de résidence moyen calculé, sont illustrées à la figure 5.6.

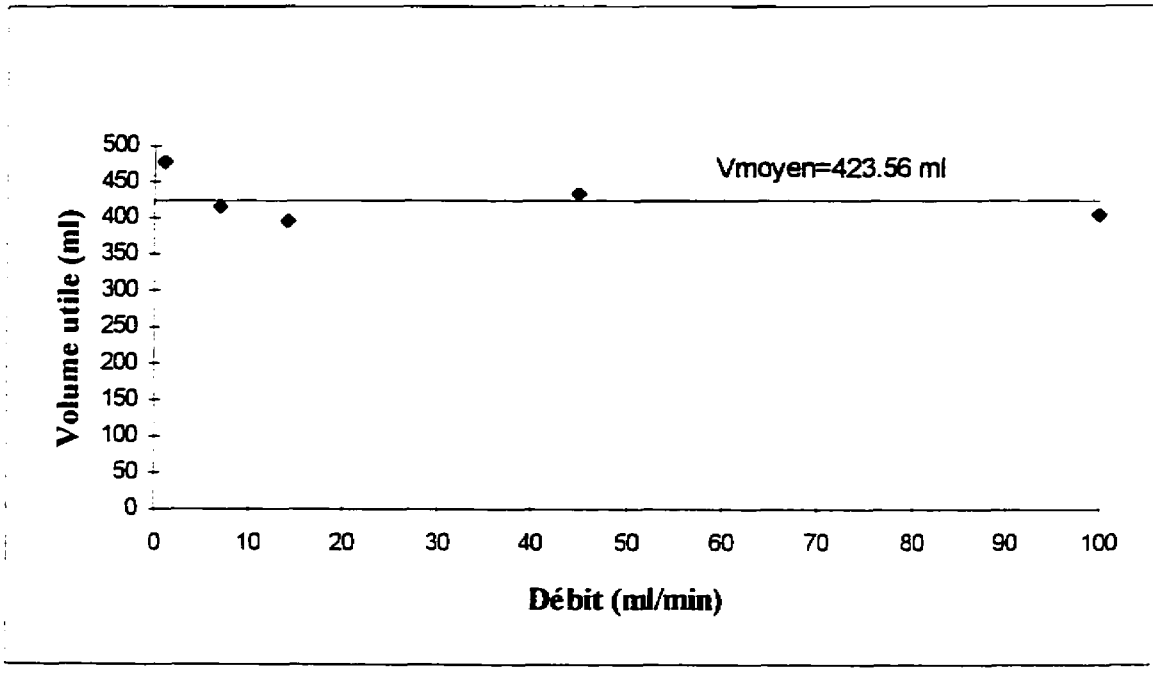


Figure 5.6 Volumes utiles mesurés au cours des essais

La valeur moyenne mesurée, soit 423,56 ml se situe à un écart de seulement 1,2 % de la valeur théorique. Il n'y avait donc pas de volume mort au sein du biofiltre au cours de l'expérimentation.

5.2. CONSOMMATION VOLUMÉTRIQUE D'OXYGÈNE DISSOUS DANS LE FILTRE EN ABSENCE DE BTEX

La consommation volumétrique d'oxygène dissous en absence de BTEX a été mesurée dans le filtre afin d'évaluer le risque de développement de zones anaérobies au sein du bioréacteur. En effet, si la biodégradation des sources de carbone propres au milieu filtrant par les micro-organismes indigènes est trop importante, il pourra y avoir

compétition entre ces micro-organismes et ceux dégradant les BTEX. Ainsi, les accepteurs d'électrons pourraient devenir limitants dans la réaction de biodégradation des BTEX. Ceci est particulièrement pertinent vu la faible concentration en oxygène dissous généralement retrouvée dans les eaux souterraines.

Le taux volumétrique de consommation d'oxygène dissous en absence de BTEX a été évalué par bilan de matière autour du biofiltre de 0,5 L. En supposant un régime permanent et un écoulement piston, le bilan sur une section transversale de la colonne peut s'énoncer ainsi:

$$AU_pC_{o2}\big|_z - AU_pC_{o2}\big|_{z+\Delta z} + A\Delta Z(q_{o2}X) = 0^*$$

où A : section d'écoulement (m^2)

U_p : vitesse superficielle d'écoulement (m/s)

Co_2 : concentration en oxygène dissous (mg/l)

qO_2X : consommation volumétrique d'oxygène dissous ($mg.l^{-1}.s^{-1}$)

En posant que ΔZ tend vers 0 puis en posant que la biomasse est répartie de façon uniforme à travers le filtre (X constant), il est possible d'intégrer et d'obtenir l'équation suivante:

---

*tiré de Bailey et Ollis, 1986

$$Up[C_L O_2 - C_0 O_2] = (qO_2 X)L$$

où L : hauteur du biofiltre (m)

C_{0O_2} : concentration en oxygène à l'entrée du biofiltre (mg/l)

C_{LO_2}: concentration en oxygène à la sortie du biofiltre (mg/l)

La figure 5.7 présente la consommation d'oxygène dissous (C_0-C_L) mesurée dans le filtre en absence de toluène en fonction de différents temps de résidence dans le filtre (L/Up). La pente illustre une consommation volumétrique d'oxygène dissous de 0,5142 $mg.l^{-1}.h^{-1}$. Le coefficient de détermination s'élève à 0,9917.

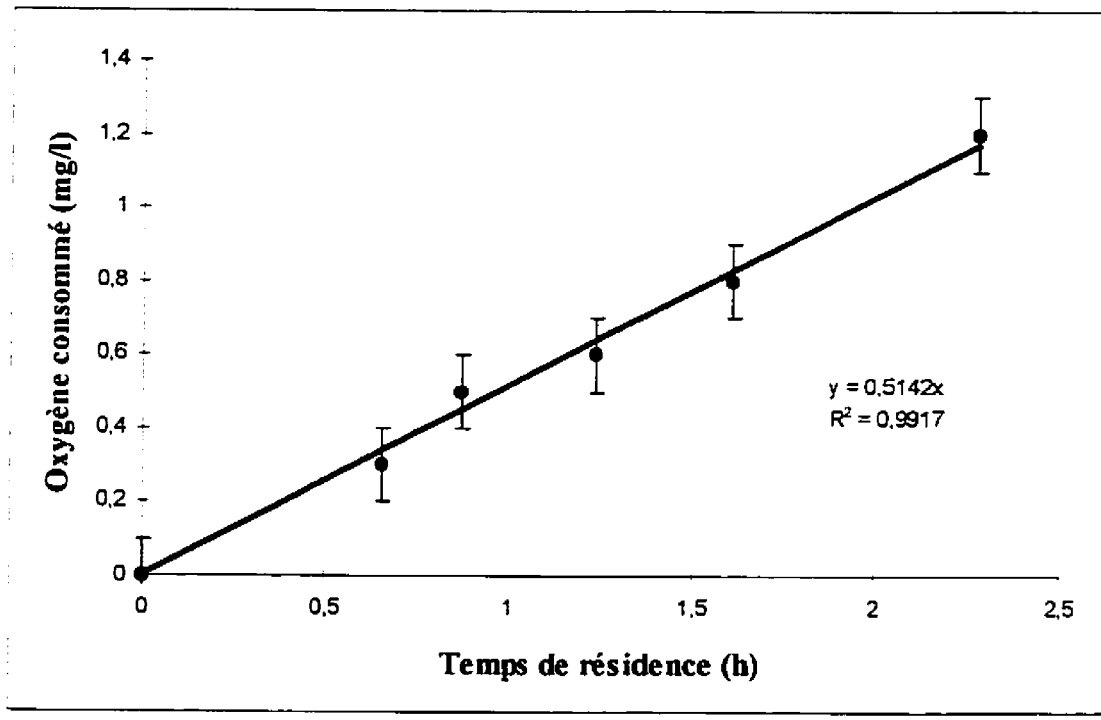


Figure 5.7 Consommation vol. d'O_2 dissous dans le filtre en absence de toluène

Les résultats montrent que très peu d'oxygène est consommé par les micro-organismes pour la biodégradation des sources de carbone propres à la tourbe granulaire et que les sources de carbone de la matrice filtrante ne sont pas facilement minéralisées. Par exemple, pour un temps de résidence d'une heure dans le bioréacteur, seulement 0,5 mg d'oxygène/l d'eau souterraine serait consommé. Ainsi, le risque de développement de zones anaérobies au sein du biofiltre sera limité. Ce résultat s'explique par le fait que les substances humiques retrouvées dans la tourbe sont relativement stables. Néanmoins, elles participent généralement, au cours de la biofiltration, au processus de transformation du carbone mais à une vitesse très lente (Atlas et Bartha, 1946).

5.3. ADSORPTION DU TOLUÈNE SUR LE MILIEU FILTRANT

L'enlèvement d'un polluant dans un biofiltre est attribuable à deux facteurs, soit l'adsorption physique du composé organique sur la matrice filtrante et la dégradation biologique de ce même composé par les micro-organismes en présence. L'étude préliminaire en laboratoire de ces deux phénomènes est essentielle à la conception d'un réacteur à grande échelle. L'équation suivante présente le phénomène d'adsorption du polluant sur la matrice filtrante en présence de dispersion axiale dans le biofiltre et en absence de biodégradation.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_z}{R_c}\left(\frac{\partial^2 C}{\partial Z^2}\right) - \frac{U_p}{R_c}\left(\frac{\partial C}{\partial Z}\right).$$

où R_c : Coefficient de retardement

Afin d'évaluer l'importance de l'adsorption du toluène sur la tourbe granulaire au cours du procédé de biofiltration, des expériences en cuvée ont été réalisées. Le tableau 5.1 présente les résultats obtenus au cours de cette étude.

Tableau 5.1 Adsorption du toluène sur la tourbe granulaire

$C_{toluène}$ dans l'eau à l'équilibre (mg/l)	Écart-type (basé sur des triplicatas)	$C_{toluène}$ adsorbé sur la tourbe granulaire à l'équilibre (mg toluène/g de milieu sec)	Écart-type (basé sur des triplicatas)	Pertes par volatilisation* (%)
1,03	± 0,0608	0,1	± 0,0034	5,2
1,98	± 0,0874	0,2	± 0,0048	4,6
9,44	± 0,8495	1,1	± 0,0472	4,2
17,98	± 0,8381	2,3	± 0,0466	3,2
43,05	± 1,9246	5,2	± 0,1069	7,7

* Obtenu à partir des témoins abiotiques

* tiré de Bear, 1967

Pour des concentrations en toluène dans l'eau à l'équilibre allant de 1,03 à 43,05 mg/l, des concentrations en toluène adsorbé à la tourbe granulaire entre 0,1 et 5.2 mg/g sec ont été mesurées. La représentation de ces résultats sous forme graphique est illustrée à la figure 5.8 de même que les écarts-types calculés.

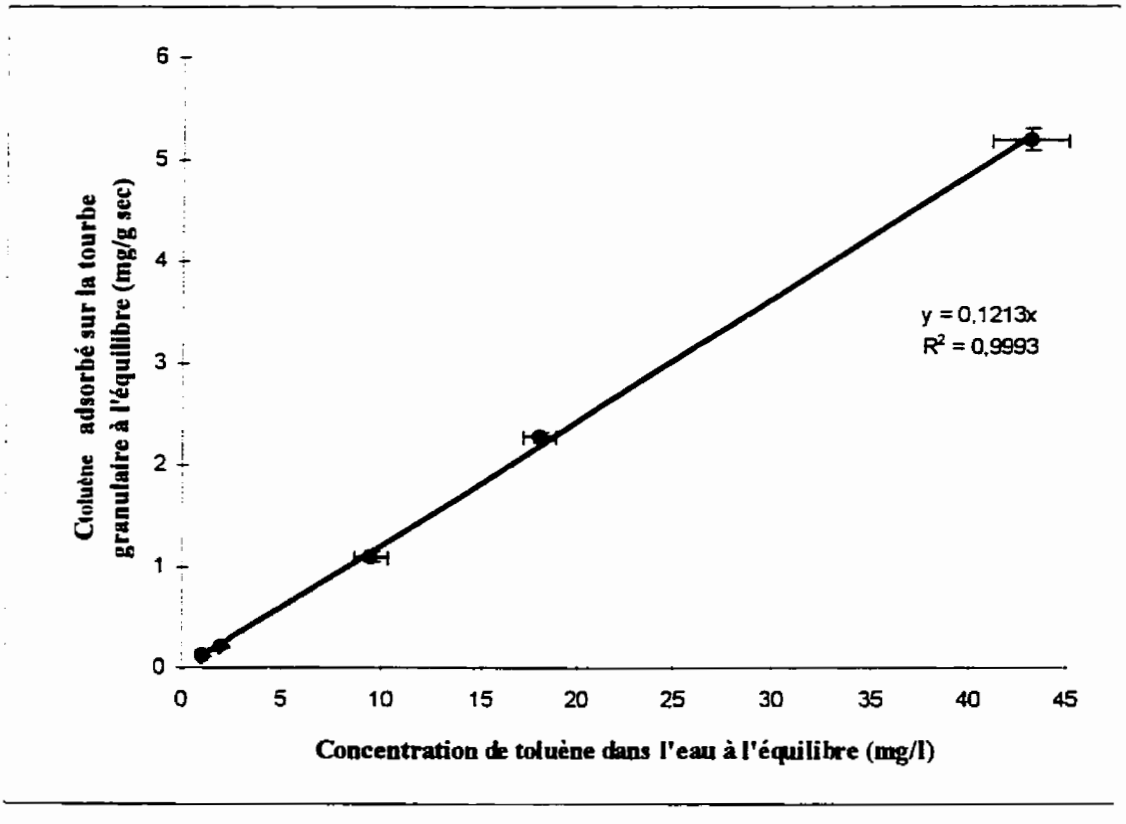


Figure 5.8 Isotherme d'adsorption du toluène sur la tourbe granulaire

Un isotherme d'adsorption linéaire a été obtenu ce qui est conforme aux résultats attendus vu les faibles concentrations avec lesquelles les expériences ont été réalisées. Ces faibles concentrations sont représentatives des valeurs généralement retrouvées dans les eaux souterraines. La pente de l'isotherme qui représente le coefficient de répartition tourbe

granulaire-eau pour le toluène se situe à 0,1213 L/g. Le coefficient de détermination est de 0,993.

Des expériences réalisées avec le milieu organique avaient donné un coefficient de répartition de l'ordre de 0,0122 L/g. Ce milieu était donc beaucoup moins adsorbant. Cette différence considérable s'explique par la présence de l'agent polymérique au sein de la tourbe granulaire. Elle s'explique également par le fait que le milieu organique est composé en partie de sol et de vermiculite, deux milieux minéraux. En effet, tel que présenté dans la revue de la littérature, les hydrocarbures hydrophobes sont surtout adsorbés sur la matière organique et non sur la matière minérale (Zytner, 1994).

Plusieurs études portant sur l'adsorption du toluène sur différents milieux sont rapportées dans la littérature. Des travaux réalisés par Stuart et al. (1991) portant sur un loam sablonneux ont illustré un isotherme linéaire caractérisé par un coefficient de répartition de $1,6*10^{-4}$ L/g, donc mille fois moins que le coefficient mesuré avec la tourbe granulaire. Zytner (1994) rapporte un isotherme de Freundlich pour l'adsorption du toluène sur la tourbe caractérisé par les coefficients K_f=0,074 et $1/n_f$=0,83. Voice et al. (1992) ont étudié l'adsorption du toluène sur un charbon granulaire activé et ont rapporté un isotherme de Freundlich de coefficients K_f=83 et $1/n_f$=0,44. Tous ces résultats sont conformes à la théorie voulant que les trois propriétés physico-chimiques d'importance permettant de prédire l'importance relative de l'adsorption sur un milieu donné soient, par ordre d'importance, la teneur en carbone organique, la capacité d'échange cationique et

l'aire surfacique. Ainsi, la tourbe granulaire est beaucoup plus adsorbante qu'un loam sablonneux mais beaucoup moins qu'un charbon activé.

La valeur du coefficient de répartition obtenu a permis de calculer le facteur de retardement (Rc) du toluène dans le système selon l'équation suivante:

$$R_c = 1 + \frac{\rho * K_d}{\varepsilon} \cdot$$

où ρ: densité du milieu dans le biofiltre (g/cm^3)

ε: contenu en eau dans le biofiltre

Kd: coefficient de répartition tourbe granulaire-eau (L/g)

La densité du milieu en réacteur ayant été évaluée à 0,144 g/cm^3 et le contenu en eau à 0,81 g/cm^3, le facteur de retardement du toluène dans le milieu se situe à 22,6. Ce coefficient de retardement représente le rapport entre le temps nécessaire pour observer le "breakthrough" du toluène à travers le biofiltre et le temps nécessaire pour observer le "breakthrough" d'un traceur (un ion chlorure par exemple). Une valeur de 1 par exemple signifierait que le composé étudié n'est pas du tout adsorbé.

---

* tiré de Stuart, 1991

Ainsi, l'adsorption du toluène sur le milieu filtrant est importante. En comparaison, Stuart et al. (1991) ont mesuré un coefficient de retardement de 1,8 pour le toluène sur un loam sablonneux. La valeur élevée obtenue pour la tourbe granulaire s'explique par la nature organique de la tourbe de sphaigne et par la présence de l'agent liant, un composé polymérique. Cette capacité d'adsorption peut s'avérer intéressante pour servir de tampon lors de variations de la charge à traiter à l'entrée du biofiltre par exemple (Voice et al., 1992) ou lorsque l'activité de minéralisation du biofiltre fait défaut (Rael et al., 1995). Toutefois, afin d'assurer l'efficacité du filtre à long terme, il est essentiel que la biodégradation prédomine comme phénomène responsable de l'enlèvement du polluant dans la matrice filtrante.

5.4. BIODÉGRADATION DU TOLUÈNE DANS LE FILTRE

5.4.1. Cinétique de biodégradation

L'équation suivante intègre les quatre phénomènes responsables du devenir du polluant dans un biofiltre, soit la convection, la dispersion, l'adsorption et la biodégradation:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_z}{R_c}\left(\frac{\partial^2 C}{\partial Z^2}\right) - \frac{U_p}{R_c}\left(\frac{\partial C}{\partial Z}\right) - \frac{K}{R_c}C^{*}$$

où K : constante cinétique de biodégradation de premier ordre (h^{-1})

* tiré de Bear, 1967

Afin de déterminer la constante cinétique de biodégradation du toluène dans le biofiltre de tourbe granulaire, deux hypothèses ont été posées, soit que:

1° Le biofiltre opérait sous un régime piston, et que;

2° Le biofiltre opérait en régime permanent lors de la prise des échantillons.

Ainsi, l'équation de transport se réduit à la forme suivante:

$$\frac{C_L}{C_o} = e^{-K\tau}$$

où C_L : concentration en polluant à la sortie du biofiltre (mg/l)

Co : concentration en polluant à l'entrée du biofiltre (mg/l)

τ : temps de résidence dans le biofiltre (h)

La résolution de cette équation permettra pour une concentration à l'entrée donnée, de déterminer le temps de résidence nécessaire dans le biofiltre pour atteindre une concentration voulue (ex. norme).

Une première série d'expériences à été réalisée pour une concentration moyenne en toluène à l'entrée du biofiltre de 1,3 mg/l. La figure 5.9 illustre le logarithme naturel de (Co/C_L) en fonction du temps de résidence dans le réacteur. La pente illustre la constante

cinétique de biodégradation d'ordre 1 (K). La valeur calculée se situe à 0,4128 min^{-1} et le coefficient de détermination est de 0,9475. La figure 5.10 présente les valeurs d'efficacité d'enlèvement du toluène dans le biofiltre mesurées en fonction du temps de résidence et le profil théorique obtenu avec une constante cinétique de 0,4128 min^{-1}.

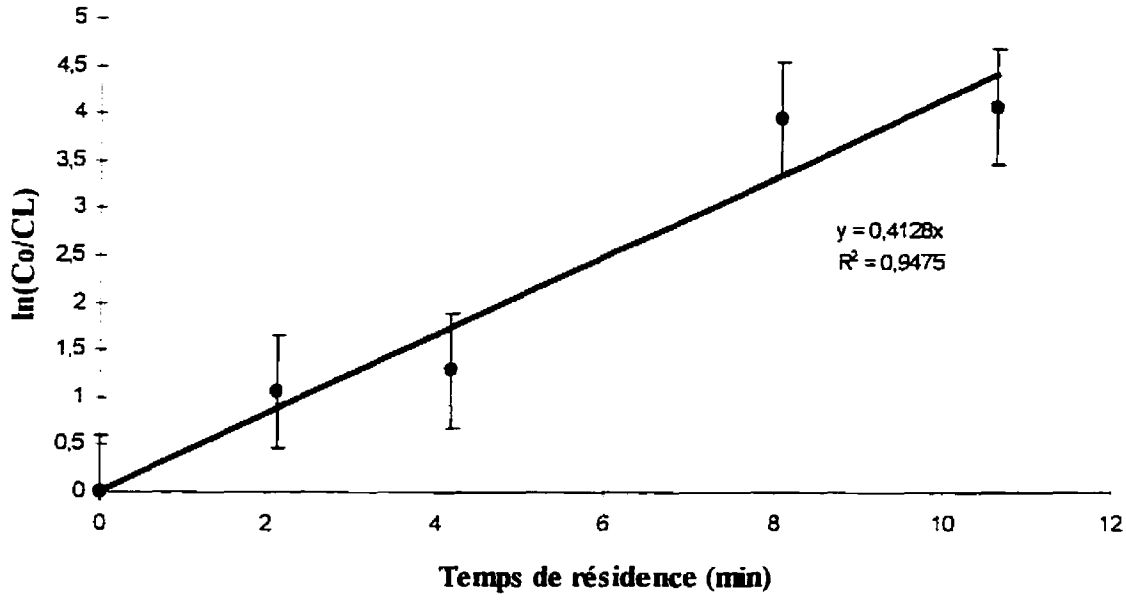


Figure 5.9 Cinétique de biodégradation du toluène dans le filtre, conc. initiale: 1,3 mg/l.

Pour des temps de résidence dans le biofiltre allant de 2,1 minutes à 10,6 minutes, des concentrations en toluène à la sortie entre 390 µg/l et 16 µg/l ont été obtenues (les résultats seront présentés en détails un peu plus loin au tableau 5.2) et ce pour une concentration moyenne de toluène à l'entrée de 1,3 mg/l. Cette valeur de 1,3 mg/l est

représentative des concentrations retrouvées dans les eaux souterraines (Environnement Canada, 1993b). Ainsi, il est possible d'atteindre, à l'aide du biofiltre de tourbe granulaire, le critère B pour les eaux souterraines du Ministère de l'environnement et de la faune (1988) de 50 µg/l.

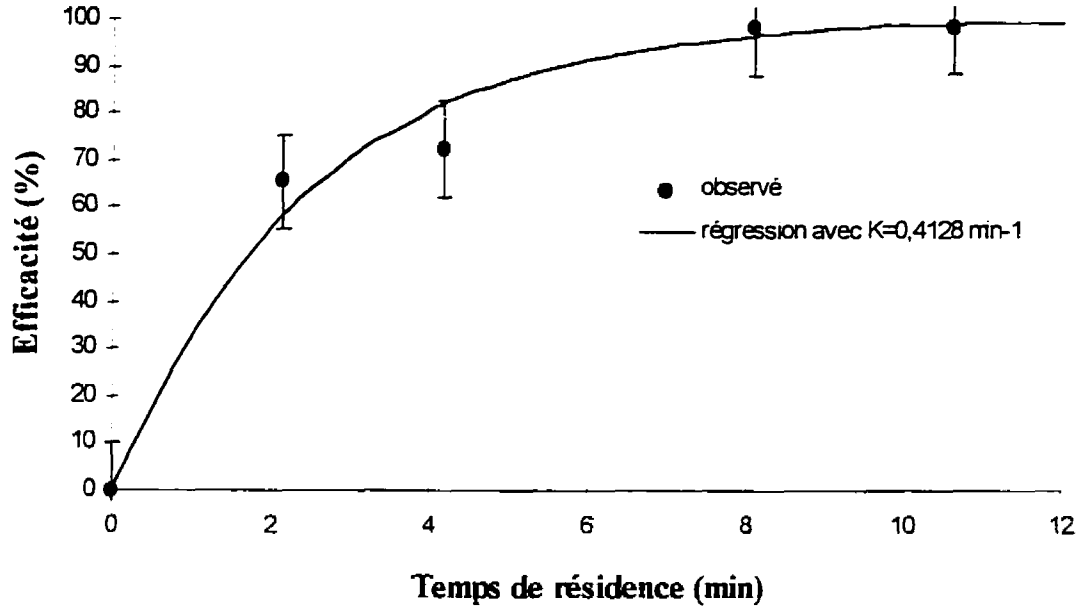


Figure 5.10 Efficacité d'enlèvement du toluène dans le filtre, conc. initiale: 1,3 mg/l

Une deuxième série d'expériences à été réalisée pour une concentration moyenne à l'entrée du biofiltre de 9,4 mg/l, ce qui est représentatif des concentrations les plus élevées généralement retrouvées dans les eaux souterraines (Environnement Canada, 1993b). La figure 5.11 présente le logarithme naturel de (Co/C_L) en fonction du temps de résidence dans le réacteur. La constante cinétique d'ordre 1 (K), donnée par la pente de cette

droite, se situe à 0,4506 min^{-1}. Le coefficient de détermination est de 0,9144. La figure 5.12 illustre les valeurs d'efficacité d'enlèvement du toluène obtenues dans le biofiltre en fonction du temps de résidence ainsi que le profil théorique obtenu avec une constante cinétique de 0,4506 min^{-1}.

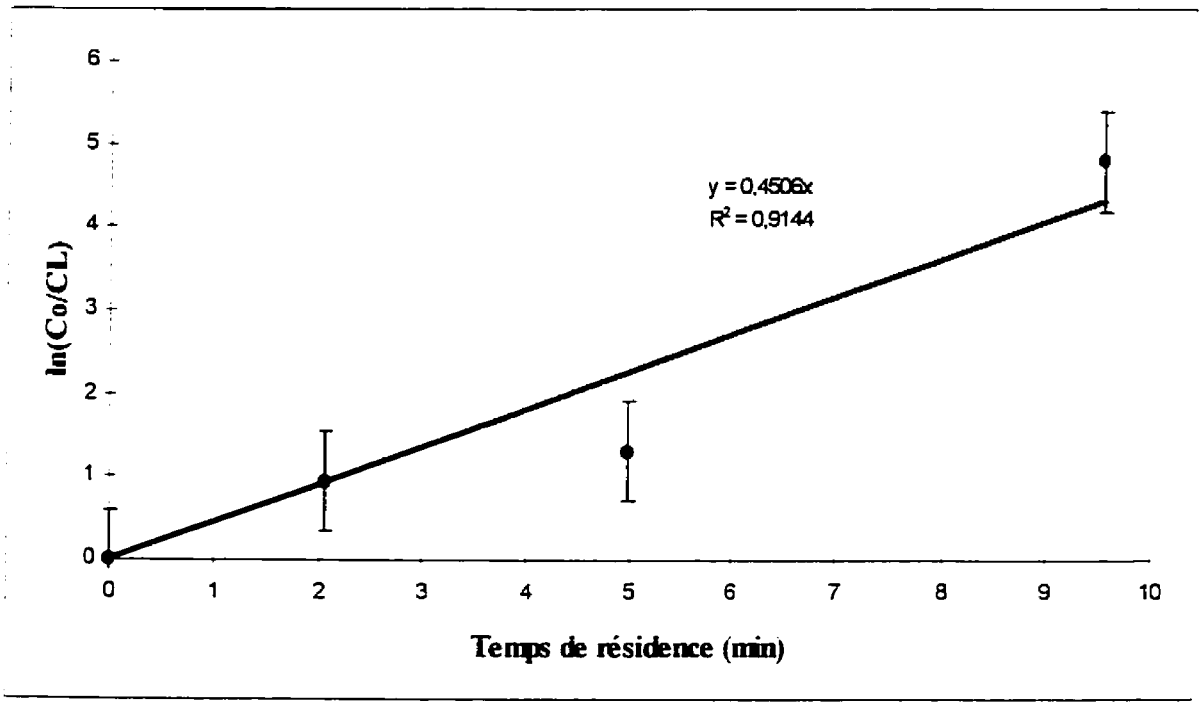


Figure 5.11 Cinétique de biodégradation du toluène dans le filtre, conc. initiale: 9,4 mg/l

Des concentrations à la sortie entre 61 µg/l et 4 300 µg/l ont été obtenues pour des temps de résidence dans le biofiltre allant de 9,5 minutes à 2,1 minutes respectivement. Les résultats seront présentés en détails au tableau 5.3.

Ainsi, les deux constantes cinétiques mesurées ne sont séparées que par un écart de 8,9 %. Compte tenu des erreurs expérimentales, il est possible de conclure que cet écart n'est pas significatif. Ainsi, les résultats sont conformes à la théorie voulant que la constante cinétique ne soit pas affectée par de faibles concentrations en substrat.

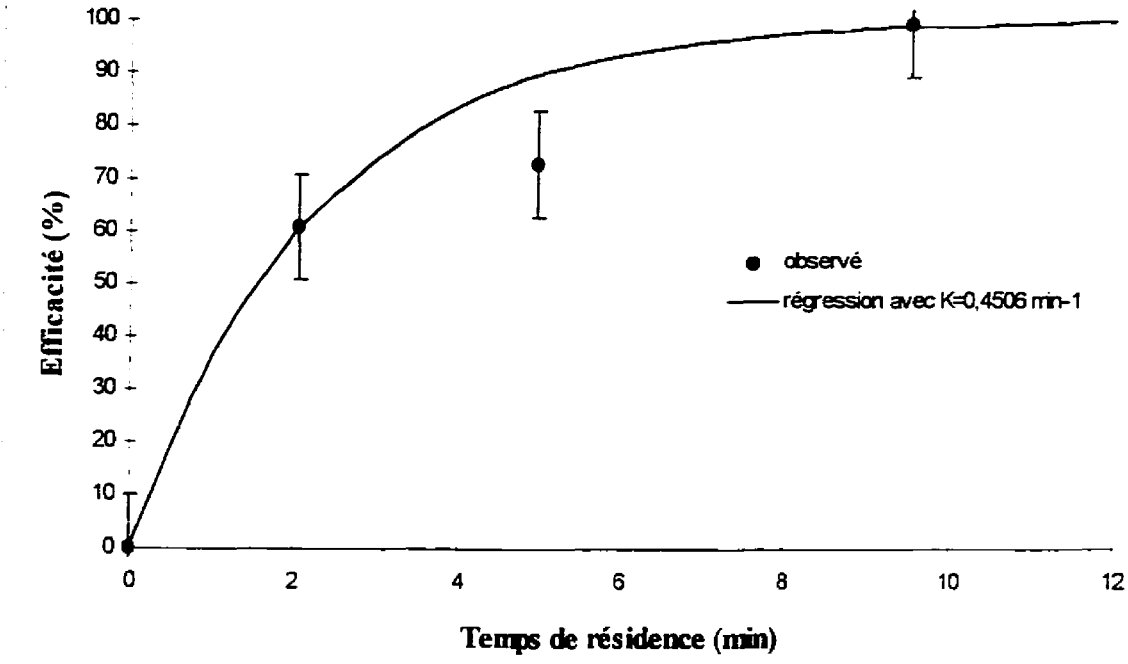


Figure 5.12 Efficacité d'enlèvement du toluène dans le filtre, conc. initiale: 9,4 mg/l

Jones (1984) rapporte un constante cinétique de 0,43 min^{-1} pour la biodégradation aérobie du toluène en cuvées à l'aide de boues activées. Chiang et al. (1989) rapportent une constante de $6,9*10^{-6}$ min^{-1} mesurée dans une nappe aquifère sablonneuse limitée en

oxygène. Aucune étude concernant la cinétique de biodégradation aérobie du toluène dans l'eau en biofiltre de tourbe n'a été répertoriée.

Ainsi, la biodégradation du toluène dans le biofiltre de tourbe granulaire s'effectue à un taux comparable à celui observé dans un système de boues activées. Ce résultat est fort encourageant et laisse croire que le système de tourbe granulaire pourra compétitionner avec d'autres technologies.

5.4.2. Consommation d'oxygène dissous dans le filtre

Afin de vérifier si l'enlèvement du toluène dans le biofiltre était attribuable au phénomène de biodégradation, la concentration en oxygène dissous a été suivie à l'entrée et à la sortie du réacteur. Sachant que 3,13 mg d'oxygène dissous sont requis pour biodégrader 1 mg de toluène et connaissant la quantité de toluène consommé dans le filtre pour différents temps de résidence, un bilan a été effectué. La consommation d'oxygène dissous pour la biodégradation des sources de carbone propres au milieu filtrant a été négligée, vu les résultats obtenus à la section 5.2. En effet, pour un temps de résidence de 10 minutes par exemple, la consommation d'oxygène dissous attribuable à ces sources de carbone se chiffrerait à 0,08 mg/l (0,5 mg/l.heure * 10 minutes / 60 minutes/heure).

Le tableau 5.2 présente les résultats obtenus pour la première série d'expériences où la concentration moyenne en toluène à l'entrée du biofiltre était de 1,3 mg/l. Pour des temps

de résidence allant de 2,1 à 10,6 minutes, la consommation en oxygène dissous observée dans le filtre s'est retrouvée entre 1,9 et 5,3 mg/l. Les écarts entre la consommation théorique d'oxygène dissous dans le filtre et la consommation observée se situent entre 13,1 et 34,5 %. Étant donné les erreurs expérimentales possibles, telle que la volatilisation au cours de la prise d'échantillons, il est possible de conclure que les bilans bouclent et que l'enlèvement du toluène dans le biofiltre ait été le résultat d'un processus de biodégradation aérobie.

Tableau 5.2 Comparaison entre l'oxygène dissous consommé théoriquement dans le biofiltre et la consommation observée (Conc. moyenne toluène entrée: 1,3 mg/l)

Temps de séjour (min)	$C_{toluène}$ entrée (µg/l)	$C_{toluène}$ Sortie (µg/l)	Toluène dégradé (µg/l)	Consom. théorique d'O_2 (mg/l)	$C_{oxygène}$ entrée (mg/l)	$C_{oxygène}$ sortie (mg/l)	O_2 consommé (mg/l)	Écart %
2.1	1100 ± 5 %	380 ± 5 %	720 ± 74	**2,2 ± 10 %**	11.5 ± 0.1	8.7 ± 0.1	**2,8 ± 0,2**	**21,4**
4.2	1300 ± 5 %	360 ± 5 %	940 ± 83	**2,9 ± 9 %**	11.7 ± 0.1	9.8 ± 0.1	**1,9 ± 0,2**	**34,5**
8.1	2000 ± 5 %	39 ± 5 %	1961 ± 102	**6,1 ± 5 %**	11.5 ± 0.1	6.2 ± 0.1	**5,3 ± 0,2**	**13,1**
10.6	920 ± 5 %	16 ± 5 %	904 ± 47	**2,8 ± 5 %**	11.7 ± 0.1	9.4 ± 0.1	**2,3 ± 0,1**	**17,8**

Le tableau 5.3 présente les résultats obtenus lors de la deuxième série d'expériences où la concentration moyenne de toluène à l'entrée du biofiltre était de 9,4 mg/l. L'eau souterraine synthétique était alors bullée avec de l'oxygène pur plutôt qu'avec de l'air.

Pour des temps de résidence situes entre 2,1 et 9,5 minutes, la consommation d'oxygène dissous mesurée s'est retrouvée entre 21,7 et 25,7 mg/l. Les écarts entre la consommation théorique d'oxygène et la consommation observée se situent entre 3,2 et 11,3 %, ce qui s'explique par les erreurs expérimentales encourues lors des mesures. Conséquemment, ceci permet de conclure que les bilans massiques effectués sur l'oxygène dissous bouclent.

Tableau 5.3 Comparaison entre l'oxygène dissous consommé théoriquement dans le biofiltre et la consommation observée (Conc. moyenne toluène entrée: 9,4 mg/l)

Temps de séjour (min)	$C_{toluène}$ entrée (µg/l)	$C_{toluène}$ Sortie (µg/l)	Toluène dégradé (µg/l)	Consom. théorie d'O_2 (mg/l)	$C_{oxygène}$ entrée (mg/l)	$C_{oxygène}$ sortie (mg/l)	O_2 consommé (mg/l)	Écart %
2,1	11000 ± 5 %	4300 ± 5 %	6700 ± 765	**21,0 ± 11 %**	58,0 ± 0,1	36,3 ± 0,1	**21,7 ± 0,2**	**3,2**
5,0	10000 ± 5 %	2700 ± 5 %	7300 ± 635	**22,8 ± 9 %**	58,0 ± 0,1	32,3 ± 0,1	**25,7 ± 0,2**	**11,3**
9,5	7300 ± 5 %	61 ± 5 %	7239 ± 368	**22,6 ± 5 %**	57,8 ± 0,1	33,4 ± 0,1	**24,4 ± 0,2**	**7,4**

Ainsi, pour cette série d'expériences également, il a été démontré que l'enlèvement du toluène dans le biofiltre était réellement dû à sa biodégradation sous conditions aérobies et non à un phénomène d'adsorption ou de volatilisation.

5.5. STABILITÉ DU BIOFILTRE À LONG TERME

Afin d'étudier le comportement à long terme du biofiltre, une expérience a été réalisée à l'aide d'une colonne de tourbe granulaire de 0,5 litre laissée en opération continue au cours d'une période de 20 semaines (140 jours). La concentration moyenne à l'entrée du biofiltre se situait à 400 µg/l de toluène et le temps de résidence dans le biofiltre était de 3,5 heures. La concentration de 400 µg/l de toluène se situe légèrement sous la moyenne des concentrations généralement mesurées dans les eaux souterraines contaminées mais reste représentative des concentrations retrouvées (Environnement Canada, 1993b).

5.5.1. Suivi de l'efficacité de biodégradation du toluène dans le temps

La concentration en toluène à l'entrée et à la sortie du biofiltre a été mesurée à des intervalles d'une semaine environ afin de suivre l'efficacité de sa biodégradation dans le temps. La figure 5.13 illustre les résultats obtenus ainsi que les erreurs relatives sur les mesures.

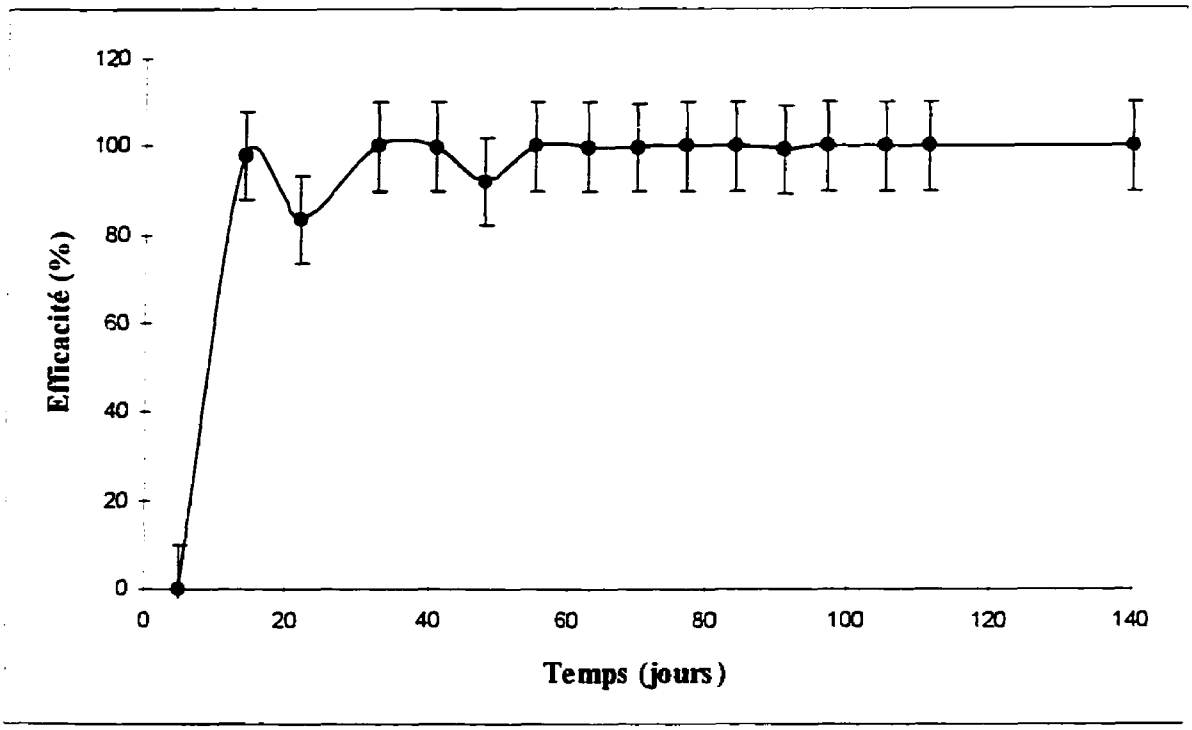


Figure 5.13 Suivi de l'efficacité de biodégradation du toluène dans le temps

Après une période de latence d'environ 1 semaine, l'efficacité de biodégradation du toluène s'est stabilisée à une valeur approchant 100 %. Ainsi, la majorité des échantillons pris à la sortie du biofiltre se sont retrouvés sous la limite de détection qui est de 0,1 µg/l. Il semble donc que le biofiltre ait conservé ses propriétés microbiologiques tout au long de la période d'essai, soit 20 semaines (140 jours).

5.5.2. Consommation d'oxygène dissous au sein du biofiltre

La figure 5.14 présente la consommation en oxygène dissous mesurée dans le biofiltre en fonction du temps de même que les erreurs expérimentales sur ces mesures. Après la

période de latence initiale du biofiltre, la consommation en oxygène dissous s'est stabilisée à une valeur située entre 0,6 et 0,9 $mgl^{-1}.h^{-1}$. Il est à noter que la période de latence observée correspond à celle de la figure 5.13, ce qui confirme que l'enlèvement du toluène dans le biofiltre est attribuable à un phénomène de biodégradation sous conditions aérobies.

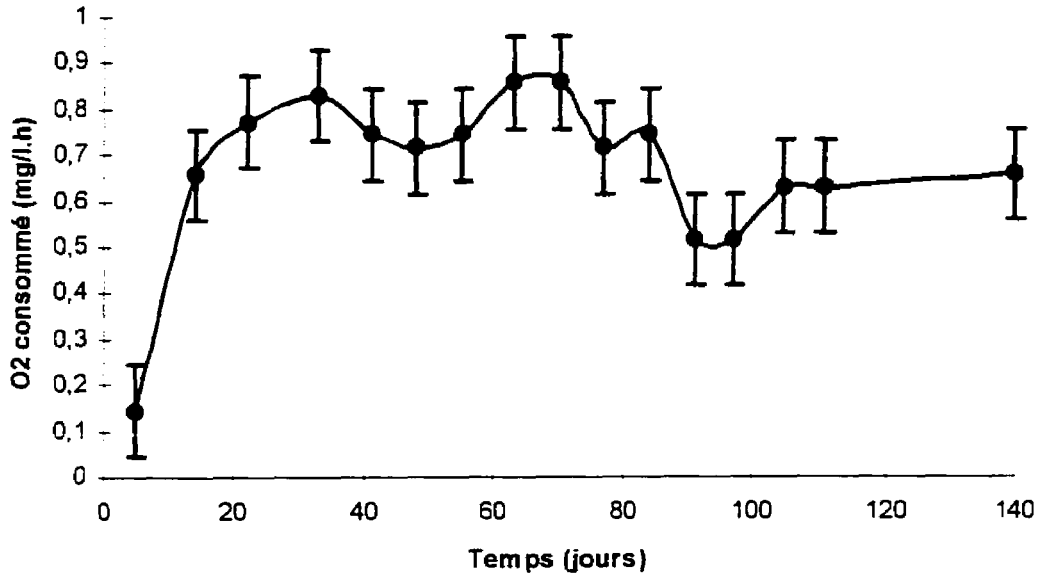


Figure 5.14 Suivi de la consommation d'oxygène dissous dans le biofiltre en fonction du temps

Sachant que la concentration moyenne en toluène à l'entrée du biofiltre était de 400 µg/l et que 3,13 mg d'oxygène sont nécessaires pour assurer la biodégradation aérobie de 1 g

de toluène, il est possible de déduire que 1,2 mg/l d'oxygène dissous ou encore 0,34 mg/l.heure (1,2 mg/l / 3,5 heures) ont servi à la biodégradation du polluant. De plus, les résultats obtenus à la section 5.2 ont permis de conclure que 0,5 mg/l.heure d'oxygène dissous étaient consommés pour la biodégradation des sources de carbone propres à la matrice filtrante lors d'essais réalisés sur une période de 5 jours. Ainsi, il est possible d'assumer que 0,84 $mg.l.^{-1}.h^{-1}$ d'oxygène dissous était consommé théoriquement. Cette valeur est conforme aux résultats obtenus.

Après le 80ième jour d'opération, le graphique démontre une certaine baisse de la consommation d'oxygène dissous dans le biofiltre. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que les sources de carbones propres au milieu filtrant et facilement biodégradables ont été assimilées, diminuant par le fait même la quantité d'oxygène dissous nécessaire à leur biodégradation.

5.5.3. Suivi de la concentration en nutriments et autres sels au sein du biofiltre

À des intervalles d'une semaine environ, la concentration en sels était mesurée à l'entrée ainsi qu'à la sortie du biofiltre dans le but de déterminer les conditions nutritionnelles (principalement azote et phosphore) sous lesquelles opérait le biofiltre. La figure 5.15 illustre les résultats obtenus pour le sodium (Na^+), le potassium (K^+), le magnésium (Mg^{2+}), le calcium (Ca^{2+}), les nitrates (NO_3^-) et les sulfates (SO_4^{2-}). Les concentrations en phosphate (PO_4^{3-}) et en ammoniaque (NH_4^+) mesurées se sont retrouvées sous la limite de

détection (qui est de l'ordre de 1 mg/l) à l'entrée ainsi qu'à la sortie du biofiltre et ne sont donc pas présentés.

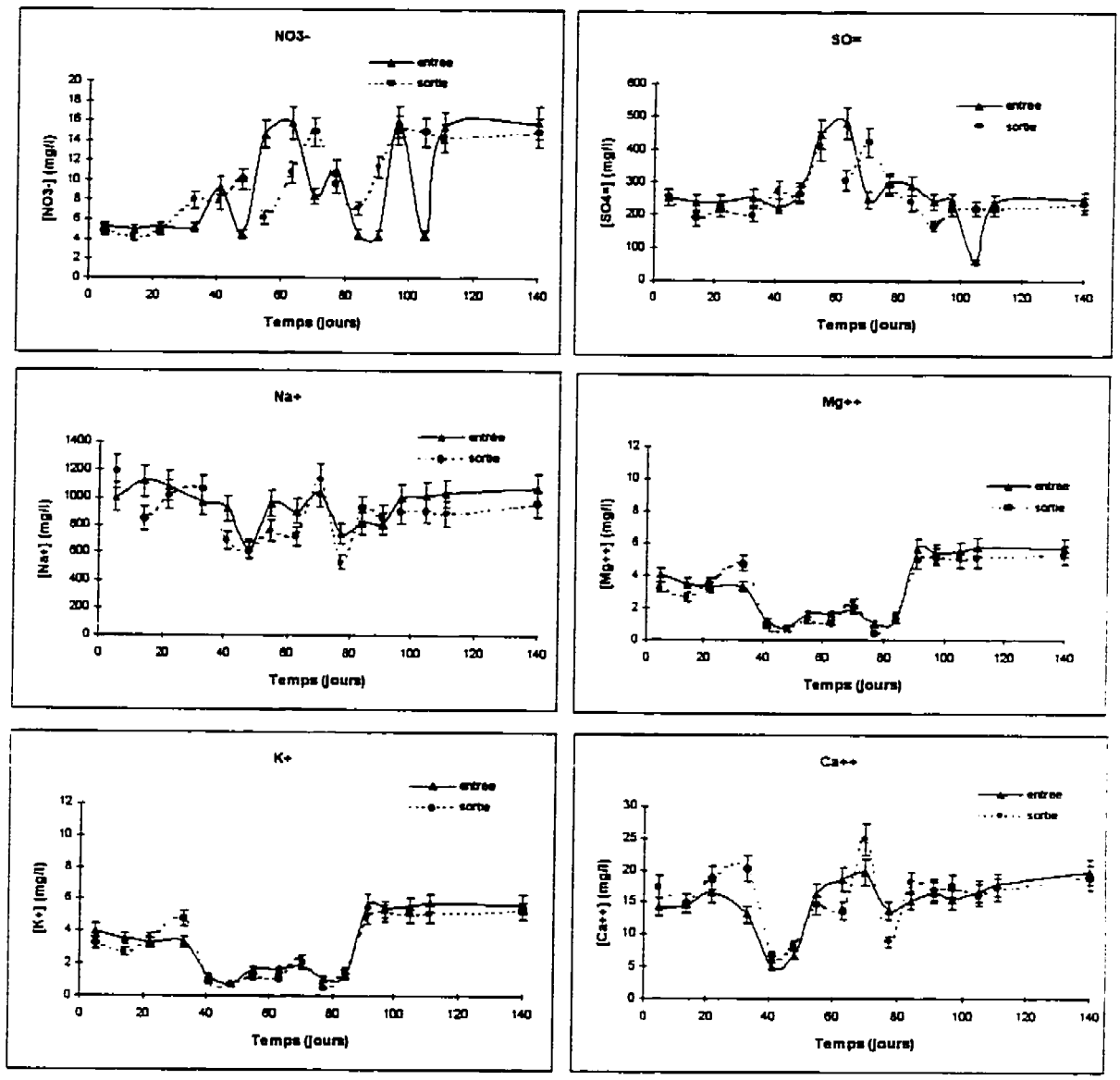


Figure 5.15 Suivi de la concentration en nutriments à l'entrée et à la sortie du biofiltre dans le temps

Les résultats montrent que les concentrations mesurées à l'entrée et à la sortie pour les autres sels sont très rapprochées et correspondent à peu près à la composition de l'eau souterraine synthétique. Ainsi, il n'y a pas eu de consommation mesurable de nutriments ou d'autres sels dans le filtre. De plus, aucune concentration mesurée à la sortie ne s'est retrouvée sous la limite de détection. Ceci est attribuable à la faible concentration en toluène à l'entrée du biofiltre et à l'absence de sources de carbone facilement minéralisables dans la matrice filtrante. Ainsi, les micro-organismes indigènes de la tourbe granulaire se retrouvent dans un état passif "resting-state", limitant la consommation de nutriments dans le filtre pour la croissance bactérienne (Taylor et al., 1993).

Les variations des différentes concentrations de sels mesurées à l'entrée du biofiltre s'expliquent par le fait que l'eau souterraine synthétique était préparée manuellement à chaque semaine. Ainsi, il pouvait y avoir un certain écart entre les différents lots préparés.

5.5.4. Suivi de la croissance microbienne dans le biofiltre

La figure 5.16 présente les concentrations en biomasse mesurées dans la tourbe granulaire à l'entrée et à la sortie du biofiltre en fonction du temps à l'aide de la méthode du nombre le plus probable. Initialement, la concentration en biomasse mesurée dans la tourbe granulaire était de l'ordre de $5{,}0*10^6$ NPP/g de tourbe granulaire sèche. Une phase de croissance a été observée au cours de 30 premiers jours d'opération puis les concentrations se sont stabilisées à des valeurs de l'ordre de $2{,}1*10^7$ NPP/g de tourbe granulaire sèche à l'entrée du biofiltre et $1{,}7*10^7$ NPP/g de tourbe granulaire sèche à la

sortie. À titre de comparaison, les concentrations en biomasse retrouvées dans les sols sont généralement de l'ordre de 10^6 NPP/g sec (Atlas et Bartha, 1946).

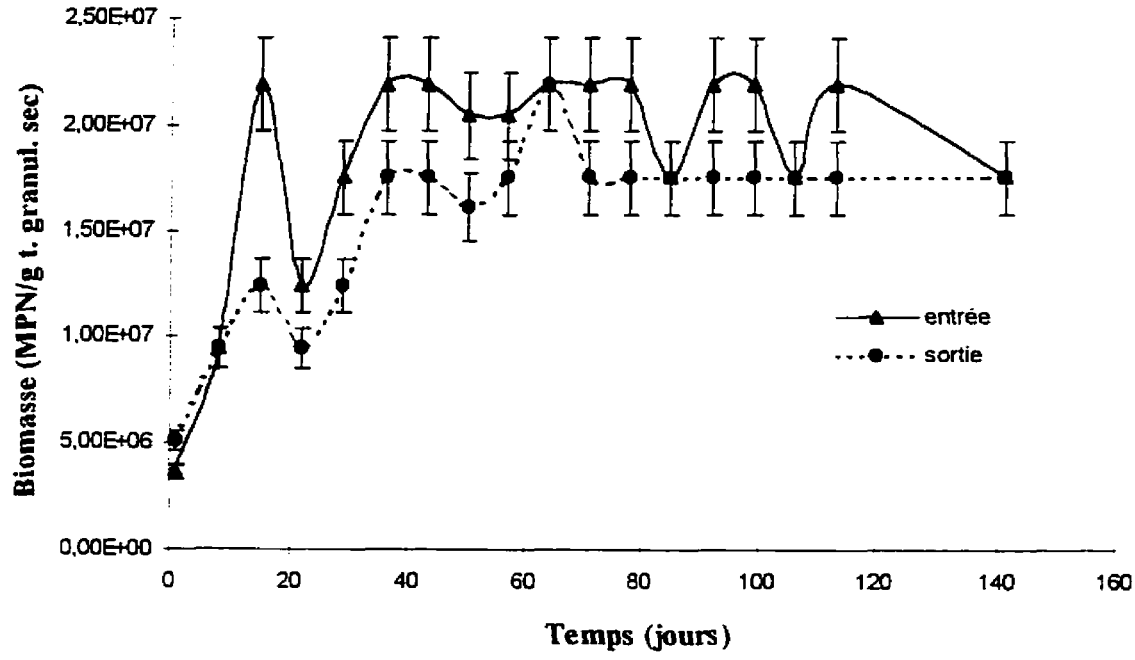


Figure 5.16 Suivi de la concentration en biomasse dans le filtre en fonction du temps

La concentration de biomasse plus importante à l'entrée du biofiltre s'explique par la concentration en toluène qui est plus élevée qu'à la sortie, où la concentration est pratiquement nulle. Ainsi, la croissance microbienne est favorisée par la présence d'une source de carbone. Malgré tout, la concentration en biomasse s'est rapidement stabilisée ce qui suggère que les risques de colmatage du filtre sont très faibles. Ceci s'explique par les faibles concentrations de sources de carbone, insuffisantes pour favoriser une croissance microbienne d'importance.

5.5.5. Évolution des propriétés hydrodynamiques du biofiltre dans le temps

Afin de vérifier si le biofiltre était sujet à des problèmes de compaction ou de colmatage, deux séries d'études de distribution des temps de séjour ont été réalisées, soit une au début et une lors de l'arrêt du biofiltre, à la 20ième semaine d'opération (140 jours). La figure 5.17 présente les résultats obtenus au cours de ces études.

Les profils de distribution des temps de séjour obtenus initialement et lors de l'arrêt du biofiltre sont très semblables. Les écarts entre les nombres de Peclet mesurés se situent entre 6 et 9 %. Ceci signifie qu'au cours de la période d'essai (20 semaines), le biofiltre a conservé ses propriétés mécaniques et n'a donc pas été soumis à des problèmes de colmatage ou de compaction. Cette caractéristique est essentielle au bon fonctionnement de tout biofiltre.

Les nombres de Peclet mesurés se situent entre 23,4 et 92,1 pour des temps de résidence moyens entre 4 minutes et 8 heures. Ceci démontre que le biofiltre opérait sous un régime piston avec dispersion axiale intermédiaire. De plus, un seul maximum a été observé sur chacune des courbes, ce qui suggère qu'aucun chemin préférentiel n'était emprunté par le liquide dans le réacteur. Finalement, la comparaison entre le volume utile théorique et le volume utile observé a permis de conclure qu'il n'y avait pas de zones mortes au sein du bioréacteur.

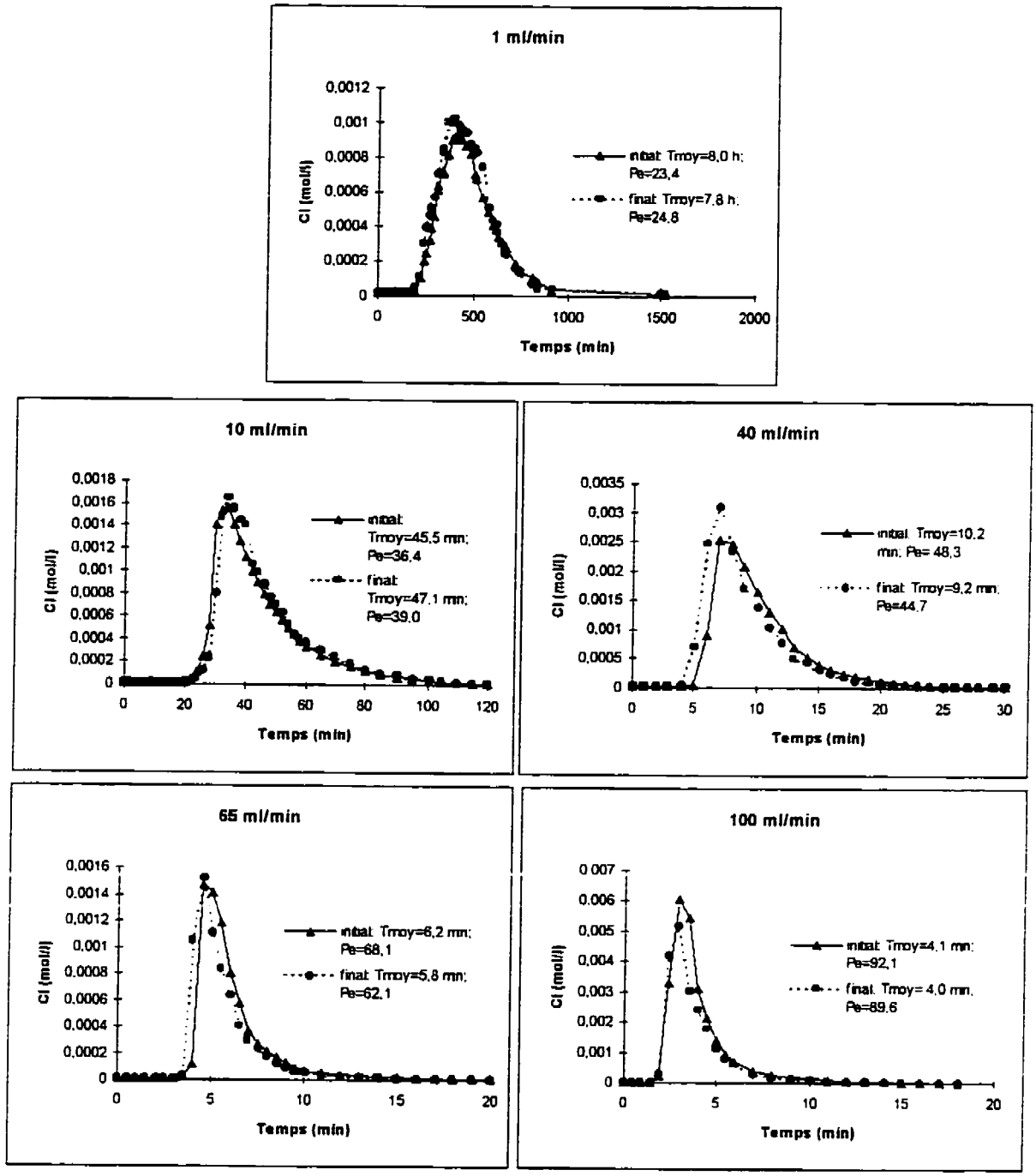


Figure 5.17 Comparaison d'études de distribution des temps de séjour dans le biofiltre au début et à la fin de la période d'essai (20 semaines)

5.5.6. Évolution de l'activité de minéralisation du toluène au sein du milieu filtrant

L'activité de minéralisation du toluène au sein de la tourbe granulaire a été évaluée lors de l'arrêt du biofiltre après la 20ième semaine d'opération. La figure 5.18 illustre le profil de minéralisation obtenu en microcosmes de même que les écarts-types mesurés.

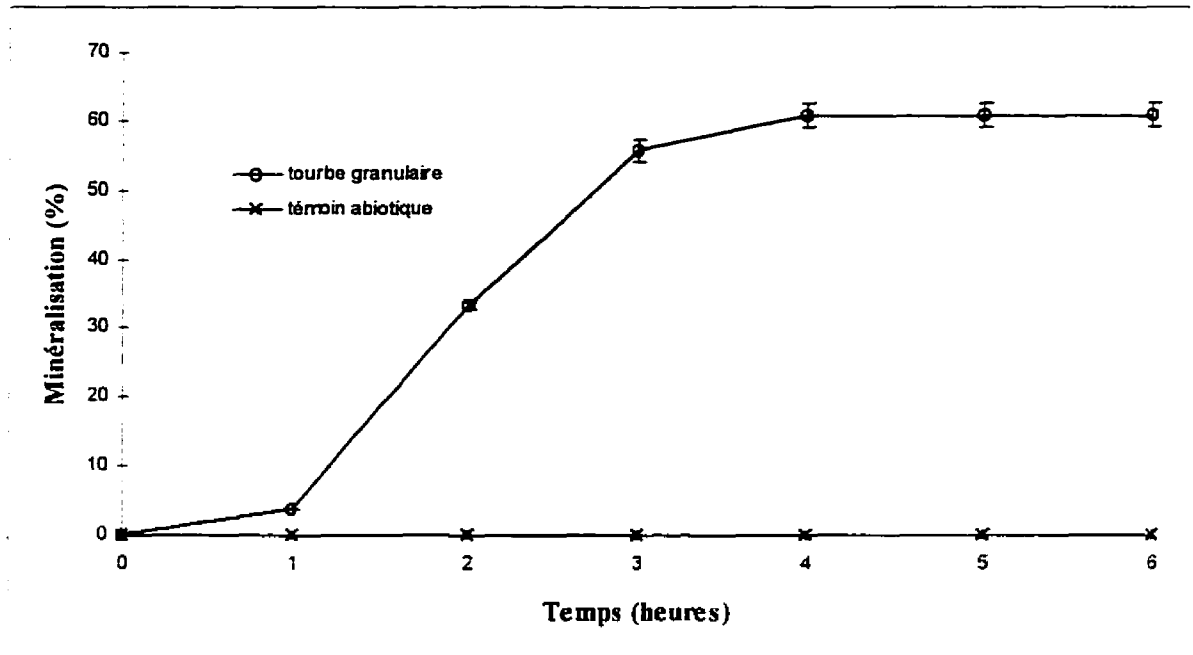


Figure 5.18 Minéralisation du ^{14}C-toluène sous conditions aérobies à 10°C lors de l'arrêt du biofiltre. Écarts-types basés sur des triplicatas.

Aucune phase de latence n'a été observée et 60 % du toluène injecté a été minéralisé au cours d'une période de 4 heures. Aucune minéralisation n'a été observée au sein du témoin abiotique. Par opposition, les expériences de minéralisation réalisées avec la

tourbe granulaire non adaptée avaient donné lieu à un temps de latence de 8 jours et 70 % du toluène avait été minéralisé au cours d'une période de 18 jours (section 4.2.1). La comparaison entre ces deux profils de minéralisation est illustrée à la figure 5.19.

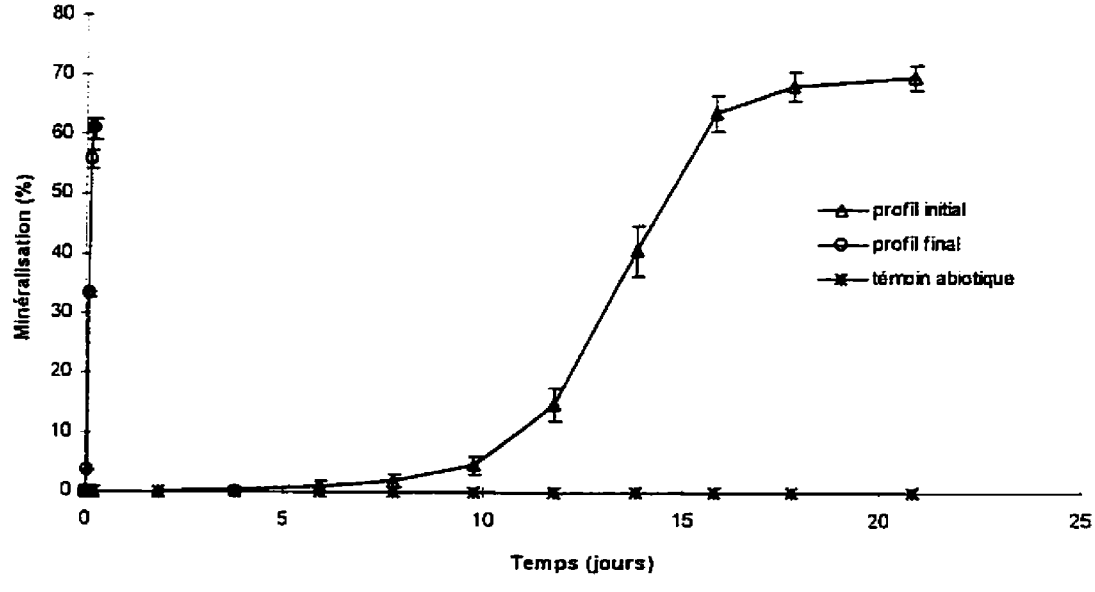


Figure 5.19 Comparaison des profils de minéralisation initial et final du ^{14}C-toluène à 10°C sous conditions aérobies. Écarts-types basés sur des triplicatas.

Ceci confirme le fait que l'enlèvement du toluène dans le filtre était le résultat d'un phénomène de biodégradation et que la microflore indigène de la tourbe granulaire, après une période d'adaptation, peut biodégrader le toluène de façon efficace.

6. BIOFILTRATION SOUS CONDITIONS ANAÉROBIES DÉNITRIFIANTES

Vu la faible concentration d'oxygène dissous généralement retrouvée dans les eaux souterraines, il s'avère avantageux, voire même essentiel, que la biodégradation des polluants puisse être réalisée sous conditions anaérobies. Plusieurs auteurs ont rapporté la biodégradabilité des composés monoaromatiques sous conditions anaérobies dénitrifiantes (Hutchins, 1993; Hutchins et al., 1991; Anid et al., 1993).

Ce chapitre présente les résultats obtenus au cours d'études visant à déterminer le potentiel d'un biofiltre *in situ* de tourbe granulaire pour la biodégradation des BTEX sous conditions anaérobies dénitrifiantes. En plus des essais effectués avec le toluène, une série d'expériences préliminaires visant à vérifier la biodégradabilité du benzène sous conditions anaérobies dénitrifiantes a été réalisée. Certaines études ont rapporté que le benzène était récalcitrant sous ces conditions (Hutchins et al., 1991; Kuhn et al., 1988; Patterson et al., 1993; Anid et al., 1993), alors que d'autres ont démontré qu'il était biodégradé (Battermann, 1986; Major et al., 1988).

6.1. ESSAIS DE MINÉRALISATION DU ^{14}C-TOLUÈNE EN MICROCOSMES SOUS CONDITIONS ANAÉROBIES DÉNITRIFIANTES

Des essais en microcosmes ont été réalisés afin de déterminer si la microflore indigène de la tourbe granulaire avait la capacité de minéraliser le toluène sous conditions anaérobies dénitrifiantes.

Les quatre profils de minéralisation obtenus en microcosmes sous conditions anaérobies dénitrifiantes de même que les écarts-types calculés sont présentés à la figure 6.1. Dans la première série, des nitrates ont été ajoutés sous forme de $NaNO_3$ à l'eau souterraine synthétique, dans la deuxième, un fertilisant relâcheur de nitrates (HIGHN, 22-4-6, Scotts, Marysville, OH) a été ajouté et finalement, aucun ajout n'a été fait à l'eau souterraine synthétique de la troisième série. Un témoin abiotique a également été suivi.

Des profils de minéralisation similaires ont été obtenus dans les trois premières séries alors qu'aucune activité de biodégradation n'a été détectée dans les témoins abiotiques. Une période de latence d'environ 5 jours a été observée et 60 % du toluène a été minéralisé sur une période de 17 jours.

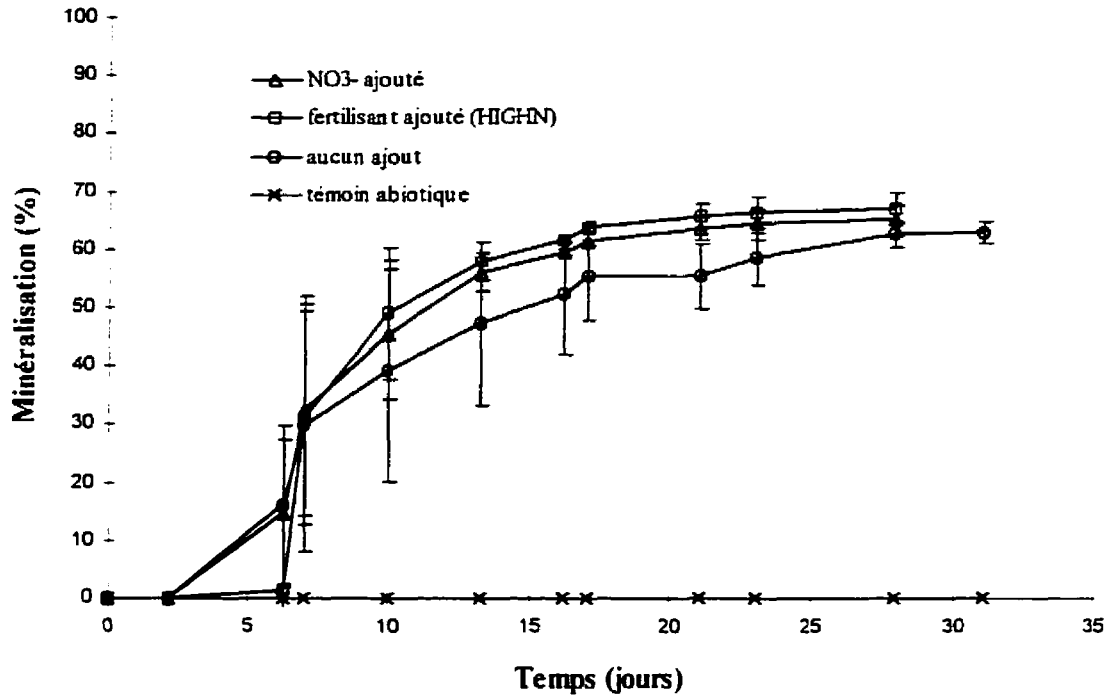


Figure 6.1 Minéralisation du ^{14}C-toluène sous conditions anaérobies dénitrifiantes à 10°C dans la tourbe granulaire

Ainsi, il a été démontré que les nitrates pouvaient servir d'accepteurs d'électrons pour la biodégradation du toluène par les micro-organismes indigènes de la tourbe granulaire. Ceci s'avère très important vu la faible concentration d'oxygène dissous généralement retrouvée dans les eaux souterraines. Les résultats démontrent également, compte tenu de la similarité des profils obtenus, que la concentration en nitrates retrouvée dans l'eau souterraine synthétique (6,3 mg/l) est suffisante pour assurer l'apport d'accepteurs d'électrons nécessaires à la biodégradation anaérobie dénitrifiante du toluène.

Des études réalisées en microcosmes sous conditions dénitrifiantes par Hutchins (1993) ont démontré que 70 % des 6 mg/l de ^{14}C-toluène injectés étaient minéralisés après un période de 7 jours en présence de matériaux aquifères acclimatés au polluant. Aucune période de latence n'a été observée. Des résultats similaires ont été obtenus en présence de matériaux aquifères non adaptés au polluant.

La concentration en nitrates mesurée au début et à la fin de l'expérience dans les microcosmes est présentée au tableau 6.1. Une diminution de la concentration a été notée dans les trois séries. Ainsi, dans la série où des nitrates ont été ajoutés, la concentration a chuté de 752,5 mg/l à 681,4 mg/l en 30 jours. Dans la série contenant le fertilisant, la concentration est passée de 42,7 mg/l à 37,2 mg/l. Finalement, dans la série sans amendement, la concentration est passée de 6,3 mg/l à 3,3 mg/l.

Tableau 6.1 Suivi de la concentration en NO_3^- dans les microcosmes anaérobies

Série	Concentration initiale en nitrates (mg/l)	Concentration finale en nitrates (mg/l)
Ajout de $NaNO_3$	752,5 ± 5%	681,4 ± 5%
Ajout de fertilisant	42,7 ± 5%	37,2 ± 5%
Aucun ajout	6,3 ± 5%	3,3 ± 5%

Ceci confirme que les microcosmes se trouvaient réellement sous des conditions anaérobies dénitrifiantes. Quoique la quantité absolue de nitrates consommés dans les

trois séries n'est pas la même, cette différence peut s'expliquer par l'erreur relative attribuable à chacune des mesures, estimée à 5 %. Il est également possible qu'une certaine proportion des nitrates ait été utilisée à d'autres fins que la biodégradation. De plus, il est impossible de déterminer avec certitude si les dégradeurs de toluène étaient réellement des bactéries dénitrifiantes.

6.2. CINÉTIQUE DE BIODÉGRADATION DU TOLUÈNE SOUS CONDITIONS ANAÉROBIES DÉNITRIFIANTES DANS LE BIOFILTRE

La cinétique de biodégradation du toluène dans le biofiltre sous conditions anaérobies dénitrifiantes à été mesurée conformément à la procédure décrite à la section 5.4.1 dans une colonne de 0,5 litre.

Pour une concentration moyenne en toluène à l'entrée du biofiltre de 6,3 mg/l, la concentration en toluène à la sortie a été mesurée en fonction de différents temps de résidence. La figure 6.2 illustre le logarithme naturel de Co/C_L en fonction du temps de séjour dans le réacteur. La pente illustre la constante cinétique de biodégradation d'ordre 1 (K). La valeur calculée se situe à 0,0134 min^{-1} et le coefficient de détermination est de 0,937. La figure 6.3 présente les valeurs d'efficacité d'enlèvement du toluène dans le biofiltre mesurées en fonction du temps de résidence et le profil théorique obtenu avec une constante cinétique de 0,0134 min^{-1}.

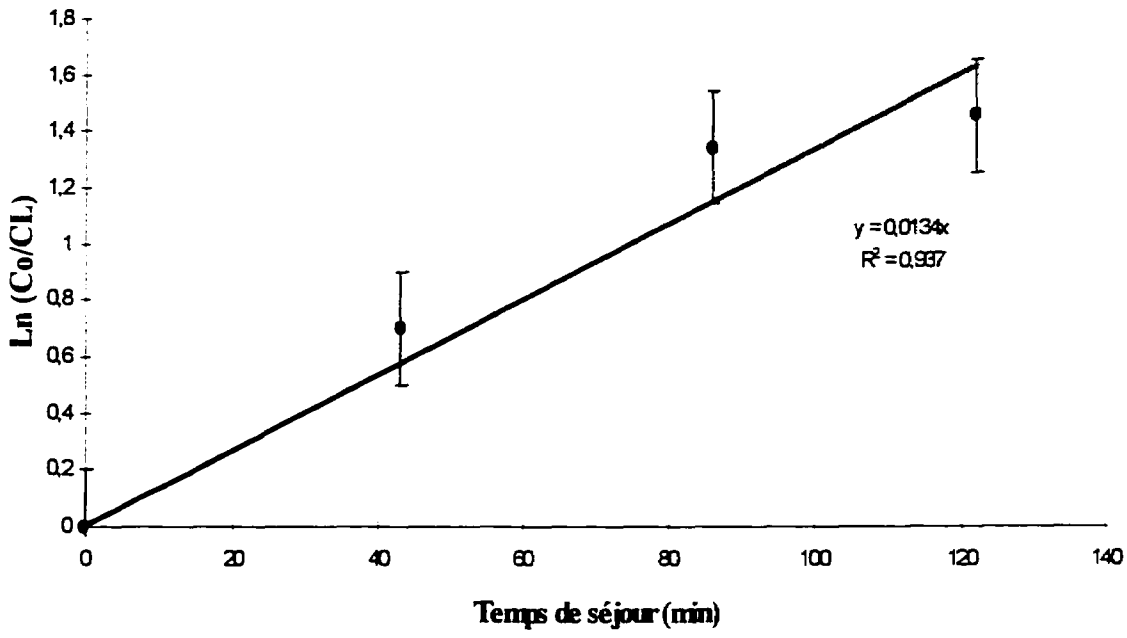


Figure 6.2 Cinétique de biodégradation du toluène dans le filtre sous conditions anaérobies dénitrifiantes, conc. initiale: 6,3 mg/l

Des concentrations en toluène à la sortie de 470 µg/l, 1 300 µg/l et 6 000 µg/l ont été mesurées pour des temps de résidence dans le filtre de 122 minutes, 86 minutes et 43 minutes respectivement.

Le taux de biodégradation du toluène mesuré dans cette étude de 0,01 min^{-1} est environ 40 fois inférieur sous conditions anaérobies dénitrifiantes que sous conditions aérobies. Un temps de résidence de 2 heures dans le biofiltre est nécessaire pour atteindre 75 % d'enlèvement du toluène sous conditions dénitrifiantes.

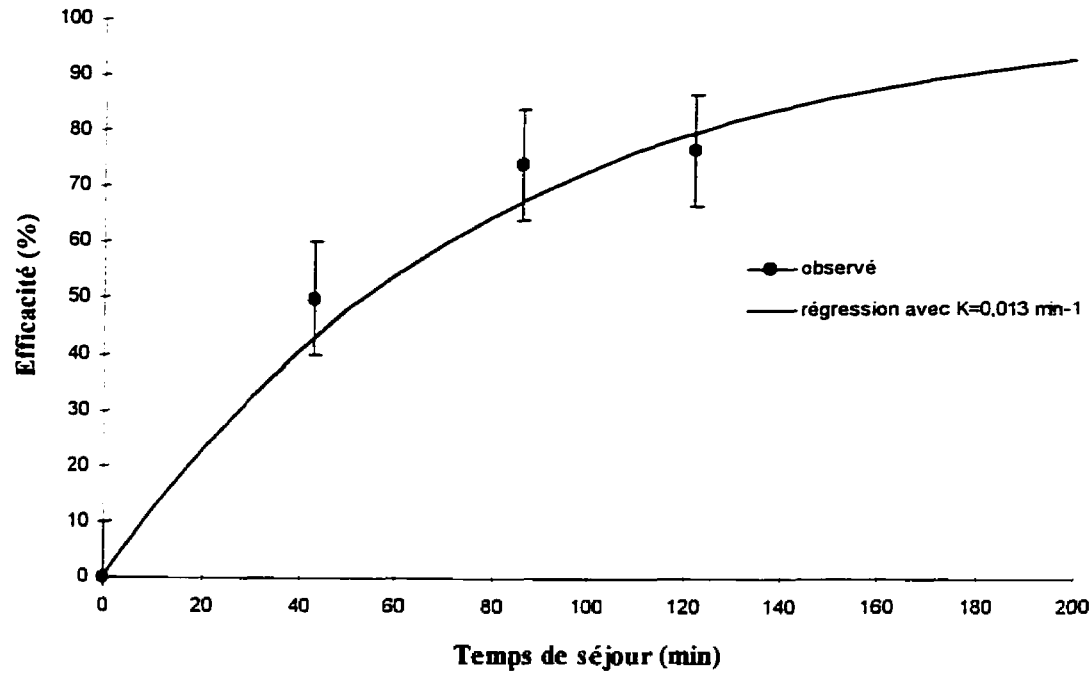


Figure 6.3 Efficacité d'enlèvement du toluène dans le filtre sous conditions anaérobies dénitrifiantes, conc. initiale: 6,3 mg/l

Patterson et al. (1993) ont mesuré en colonnes filtrantes de grande dimension (35 litres) les taux de dégradation d'hydrocarbures monoaromatiques retrouvés en concentrations traces dans les eaux souterraines. Les colonnes contenaient du sable non contaminé et étaient opérées en mode saturé avec et sans ajout de nitrate dans le courant d'alimentation contenant environ 1 mg/l de benzène, de toluène, d'éthylbenzène , méta- ou ortho-xylène. L'étude a montré que les micro-organismes indigènes du sable étaient capables de

dégrader le toluène et l'éthylbenzène en conditions dénitrifiantes. Le benzène était récalcitrant en conditions anaérobies mais était dégradé en présence d'oxygène.

Le taux de biodégradation mesuré pour le toluène en conditions anaérobies dénitrifiantes était d'ordre 1 et se situait 0,0024 min^{-1}. Les taux de dégradation tendaient à augmenter dans le temps suggérant l'acclimatation de la biomasse au polluant.

Afin d'assurer la présence de conditions anaérobies dans le biofiltre, le réservoir d'eau souterraine était bullé en continu avec de l'azote à débit modéré. Les concentrations en oxygène dissous ainsi qu'en nitrates et nitrites ont été mesurées à l'entrée et à la sortie du biofiltre au cours des expériences. Les concentrations en nitrites mesurées se sont toutes retrouvées sous la limite de détection. Le tableau 6.2 présente les concentrations en oxygène dissous et en nitrates mesurées.

Tableau 6.2 Concentrations en oxygène dissous et en nitrates à l'entrée et à la sortie du biofiltre

Temps de résidence (min)	O_2 entrée (mg/l)	O_2 sortie (mg/l)	NO_3 entrée (mg/l)	NO_3 sortie (mg/l)
43	< 0,1	< 0,1	86,3 ± 5%	25,8 ± 5%
86	< 0,1	< 0,1	25,2 ± 5%	< 1 ± 5%
122	< 0,1	< 0,1	22,6 ± 5%	< 1 ± 5%

Les concentrations en oxygène dissous mesurées étaient toutes sous la limite de détection de la sonde (0,01 mg/l). De plus, une diminution de la concentration en nitrates a été notée au cours des trois essais, ce qui confirme que le biofiltre se trouvait réellement sous des conditions anaérobies dénitrifiantes. Dans deux des mesures prises, la concentration en nitrates à la sortie du réacteur s'est retrouvée sous la limite de détection. Ainsi, il est probable qu'il y ait eu une limitation à ce niveau. Conséquemment, la constante cinétique réelle est sûrement supérieure à la valeur calculée de 0,01 min^{-1}.

6.3. ESSAIS DE MINÉRALISATION DU ^{14}C-BENZÈNE EN MICROCOSMES SOUS CONDITIONS ANAÉROBIES DÉNITRIFIANTES

Quatre séries d'essais en microcosmes ont été réalisées afin de déterminer si la microflore indigène de la tourbe granulaire avait la capacité de biodégrader le benzène sous conditions anaérobies dénitrifiantes. Il existe une grande divergence dans la littérature à ce sujet. En effet, certains auteurs ont rapporté que le benzène était récalcitrant sous ces conditions (Hutchins et al., 1991; Kuhn et al., 1988; Patterson et al., 1993; Anid et al., 1993), alors que d'autres ont indiqué qu'il était facilement dégradé (Battermann, 1986; Major et al., 1988).

La figure 6.4 illustre les quatre profils de minéralisation obtenus en microcosmes sous conditions anaérobies dénitrifiantes de même que les écarts-types calculés. Dans la première série, des nitrates ont été ajoutés sous forme de $NaNO_3$ à l'eau souterraine synthétique. Dans la deuxième, un fertilisant relâcheur de nitrates (HIGHN, Scotts, Marysville, OH) a été ajouté. Finalement, aucun ajout n'a été fait à l'eau souterraine synthétique de la troisième série. Des témoins abiotiques ont aussi été suivis.

Tel que pour la section 6.1, des profils de minéralisation similaires ont été obtenus dans les trois premières séries alors qu'aucune activité de biodégradation n'a été détectée dans les témoins abiotiques. Une période de latence de 12 jours a été observée et 55 % du benzène a été minéralisé sur une période de 30 jours. Ainsi, il semble que les nitrates puissent

servir d'accepteurs d'électrons pour la biodégradation du benzène par les micro-organismes indigènes de la tourbe granulaire.

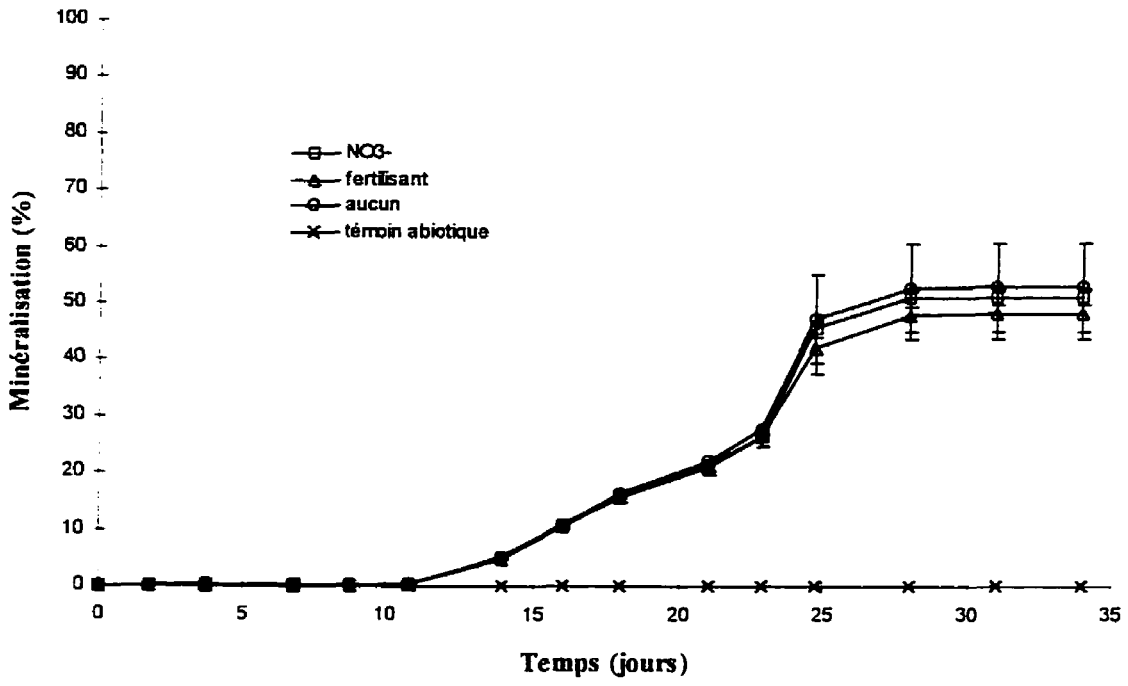


Figure 6.4 Minéralisation du ^{14}C-benzène sous conditions anaérobies dénitrifiantes à 10°C dans la tourbe granulaire

Le profil présenté à la section 6.1, présentant la minéralisation du toluène sous conditions anaérobies dénitrifiantes, démontre un temps de latence de 5 jours et 60 % de minéralisation du ^{14}C-toluène en 17 jours. Ainsi, la minéralisation du benzène se fait plus lentement que celle du toluène. Ceci démontre que le benzène est plus récalcitrant que le toluène à la minéralisation sous conditions anaérobies dénitrifiantes.

Les résultats démontrent également, tel qu'à la section 6.1, que la concentration en nitrates retrouvée dans l'eau souterraine synthétique est suffisante pour assurer l'apport d'accepteurs d'électrons nécessaires nécessaire à la biodégradation anaérobie dénitrifiante du toluène.

Lors d'études en microcosmes sous conditions anaérobies dénitrifiantes, Major et al. (1988) ont observé la biodégradation du benzène mis en présence de matériaux aquifères. Aucune période de latence n'a été observée et 80 % du benzène (pour une concentration initiale de 3 mg/l) a été biodégradé après 30 jours.

Afin de confirmer la présence de conditions dénitrifiantes dans les microcosmes au cours de l'expérience, la concentration en nitrates et en nitrites a été mesurée dans l'eau souterraine au début et à la fin de la période d'essai. Les résultats sont présentés au tableau 6.2. Les concentrations en nitrites se sont retrouvées sous la limite de détection (1 mg/l) et ne sont donc pas présentées.

Tableau 6.3 Suivi de la concentration en NO_3^- dans les microcosmes anaérobies

Série	Concentration initiale en nitrates (mg/l)	Concentration finale en nitrates (mg/l)
Ajout de $NaNO_3$	1135,3 ± 5%	777,5 ± 5%
Ajout de fertilisant	168,0 ± 5%	108,5 ± 5%
Aucun ajout	5,1 ± 5%	4,0 ± 5%

Une diminution de la concentration en nitrates a été notée dans les trois séries ce qui confirme que les microcosmes se trouvaient réellement sous des conditions anaérobies dénitrifiantes. Ainsi, dans la série où il y a eu ajout de nitrates, la concentration est passée de 1135,3 mg/l à 777,5 mg/l. Dans la série avec fertilisant, la concentration est passée de 168,0 mg/l à 108,5 mg/l. Finalement, dans la série sans amendement, la concentration a chuté de 5,1 mg/l à 4,0 mg/l. Même si la quantité absolue de nitrates consommés dans les trois séries n'est pas la même, cette différence peut s'expliquer par l'erreur relative sur les mesures. Également, il est possible qu'une certaine proportion des nitrates ait servi à d'autres fins que la biodégradation. De plus, il est impossible d'affirmer avec certitude si les micro-organismes responsables de la biodégradation du benzène étaient des bactéries dénitrifiantes.

À la lumière des résultats obtenus avec le benzène, il est possible de faire l'hypothèse selon laquelle l'ensemble des composés BTEX sera biodégradable sous conditions anaérobies dénitrifiantes au sein d'un biofiltre de tourbe granulaire. En effet, le benzène est reconnu comme étant le composé le plus récalcitrant à la biodégradation sous ces conditions (Hutchins, 1993).

7. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

7.1. CONCLUSIONS

Les expériences réalisées dans le cadre de cette étude ont permis de conclure que la biofiltration *in situ* sur tourbe granulaire pour le traitement des eaux souterraines contaminées aux BTEX avait beaucoup de potentiel. En effet, les résultats ont démontré que la tourbe granulaire possédait d'excellentes propriétés mécaniques et microbiologiques. Ce milieu est caractérisé par une porosité et une conductivité hydraulique élevées. De plus, il n'est pas sujet aux problèmes de compaction ou de colmatage. Des essais en microcosmes ont également démontré que les micro-organismes indigènes de la tourbe granulaire avaient la capacité de minéraliser le toluène sous conditions aérobies et anaérobies dénitrifiantes. La microflore indigène semble aussi pouvoir biodégrader le benzène sous conditions anaérobies dénitrifiantes.

L'adsorption du toluène sur la tourbe granulaire a été jugée relativement importante vu le facteur de retardement calculé de 22,6. Toutefois, il a été démontré que les sites disponibles étaient rapidement saturés et que le phénomène de biofiltration était presque entièrement attribuable à la biodégradation.

Des essais ont été réalisés à l'aide d'un biofiltre de 0,5 litre. L'étude de la distribution des temps de séjour dans le filtre a permis de démontrer que le bioréacteur opérait sous un

régime piston avec dispersion axiale intermédiaire. Il a également été démontré qu'aucun chemin préférentiel n'était emprunté par le liquide dans le filtre et qu'aucune zone morte n'était présente dans le bioréacteur.

La consommation d'oxygène dissous dans le filtre en absence de polluant a été mesurée et une valeur de 0,5 $mg.l^{-1}.h^{-1}$ a été obtenue. Ceci signifie que les sources de carbone de la matrice filtrante ne sont pas facilement minéralisées et que le risque de développement de zones anaérobies au sein du biofiltre sera limité.

La cinétique de biodégradation du toluène sous conditions aérobies dans le biofiltre a été évaluée. Un premier essai réalisé pour une concentration en toluène à l'entrée de 1,3 mg/l a été effectué et une constante cinétique de 0,41 min^{-1} a été obtenue. Un deuxième essai réalisé avec une concentration initiale en toluène de 9,4 mg/l a donné une constante cinétique de 0,45 min^{-1}. Ainsi, pour une concentration en toluène donnée dans l'eau souterraine, il sera possible d'évaluer le temps de résidence nécessaire dans le biofiltre pour atteindre une certaine norme.

La cinétique de biodégradation du toluène sous conditions anaérobies dénitrifiantes dans le filtre a également été évaluée. Une constante cinétique de 0,01 min^{-1} a été calculée. Ainsi, la biodégradation du polluant en absence d'oxygène est possible, quoique plus lente que sous conditions aérobies.

Il serait ainsi possible d'opérer un biofiltre comprenant deux sous sections: une première sous conditions aérobies, jusqu'à l'épuisement de l'oxygène contenu dans les eaux souterraines, puis une seconde sous conditions anaérobies dénitrifiantes. L'importante concentration en nitrates généralement retrouvée dans les eaux souterraines pourrait ainsi servir d'accepteur d'électrons. Ceci s'avère une solution intéressante au problème relié à la faible concentration en oxygène retrouvée dans les eaux souterraines.

La stabilité du biofiltre à long terme a été évaluée sous conditions aérobies avec une concentration en toluène à l'entrée de 400 µg/l et un temps de résidence de 3,5 heures. Le biofiltre a été opéré de façon continue durant 20 semaines à 10°C et sans ajout de nutriments. Après une période de latence d'une semaine environ, l'efficacité d'enlèvement du toluène s'est stabilisée à une valeur approchant 100 %. L'enlèvement du toluène a été entièrement attribué à la biodégradation. La consommation d'oxygène dissous dans le filtre oscillait entre 0,6 et 0,9 $mg.l^{-1}.h^{-1}$. Au niveau nutritionnel, le biofiltre s'est démontré autosuffisant. La croissance bactérienne dans le filtre a été limitée et aucun colmatage ou compaction n'ont été observés au cours des 20 semaines d'opération.

Ainsi, il a été démontré que le biofiltre pouvait opérer de façon autonome sur une période prolongée. Ceci a pour conséquence de limiter de façon considérable les coûts liés à l'opération d'un tel système sur le terrain.

7.2. RECOMMANDATIONS D'ESSAIS EN LABORATOIRE

À la lumière des résultats obtenus, certaines recommandations peuvent être formulées afin d'orienter des recherches complémentaires en laboratoire.

Tout d'abord, il serait important d'évaluer la performance du biofiltre pour un affluent comprenant un mélange de BTEX et d'essence. La cinétique d'enlèvement de chacun des composés ainsi que la cinétique globale de biodégradation des polluants pourraient ainsi être évaluées. Les interactions entre les différents composés pourraient aussi être étudiées. Cette série d'expériences devrait être réalisée sous conditions aérobies et anaérobies dénitrifiantes. De plus, il serait intéressant d'étudier les micro-organismes présents dans la tourbe granulaire. Finalement, des essais avec d'autres types de polluants pourraient être réalisés.

En second lieu, des essais devraient être réalisés à l'aide d'un biofiltre d'échelle pilote afin d'approcher les conditions retrouvées sur un terrain contaminé. Ce biofiltre devrait être muni de ports d'échantillonnage tout au long de la colonne afin de permettre une modélisation plus poussée de l'enlèvement du polluant. Ce biofiltre pourrait comprendre deux sous-sections: une première opérant sous conditions aérobies et une deuxième opérant sous conditions anaérobies dénitrifiantes.

7.3. RECOMMANDATIONS D'ESSAIS SUR LE TERRAIN

Compte tenu des résultats obtenus au cours de cette étude, il est possible d'entrevoir une mise à l'échelle et une application sur le terrain de la biofiltration *in situ* sur tourbe granulaire sans complication majeure. Plusieurs alternatives sont possibles pour la mise en place du système.

Tout d'abord, il est possible de mettre en place un système conformément à la configuration de l'entonnoir-barrière présentée à la figure 1.1 où deux palplanches dirigent l'écoulement de l'eau contaminée vers le biofiltre *in situ*. Le système qui en résulterait serait passif et autosuffisant. Toutefois, l'installation de palplanches dans les sols est très coûteuse ce qui limite l'application d'un tel système.

Une deuxième alternative réside dans l'utilisation du système Ecoflo développé par Premier Tech et illustré à la figure 7.1. Ce système consiste en un caisson en fibre de verre contenant un lit filtrant telle la tourbe granulaire. Ce filtre, opérant en mode de percolation, est généralement utilisé afin d'épurer des eaux usées ayant été préalablement traitées dans une fosse septique.

Les eaux souterraines contaminées pourraient être acheminées vers le système Ecoflo à l'aide d'un système de pompage. Le système de distribution permettrait ensuite de répartir les eaux contaminées sur toute la surface filtrante. Les eaux traitées pourraient

ensuite être évacuées par la partie inférieure du caisson pour ensuite être infiltrées dans le sol.

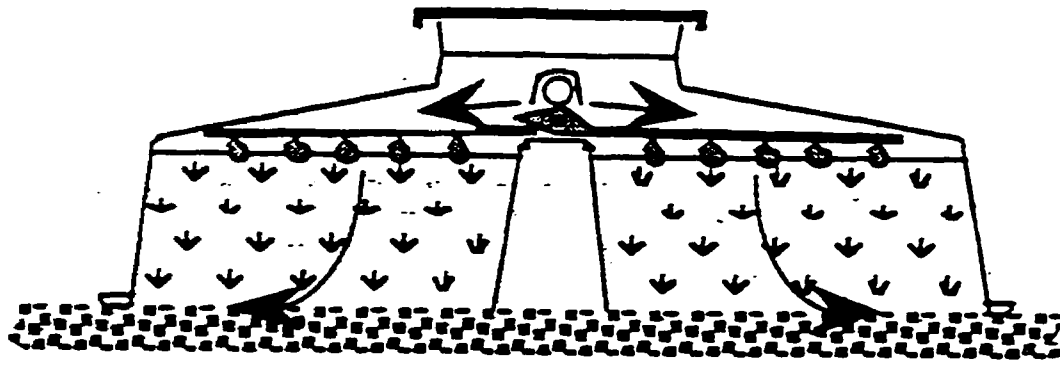


Figure 7.1 Configuration du système Ecoflo (fourni par Premier Tech, 1996)

Finalement, il serait possible de mettre en place un puits de pompage traditionnel dont la base serait entourée d'une gaine contenant de la tourbe granulaire. Ce principe est illustré à la figure 7.2. Le passage des eaux contaminées serait ainsi forcé à travers le milieu filtrant et les eaux traitées issues du puits pourraient être réinjectées dans la nappe.

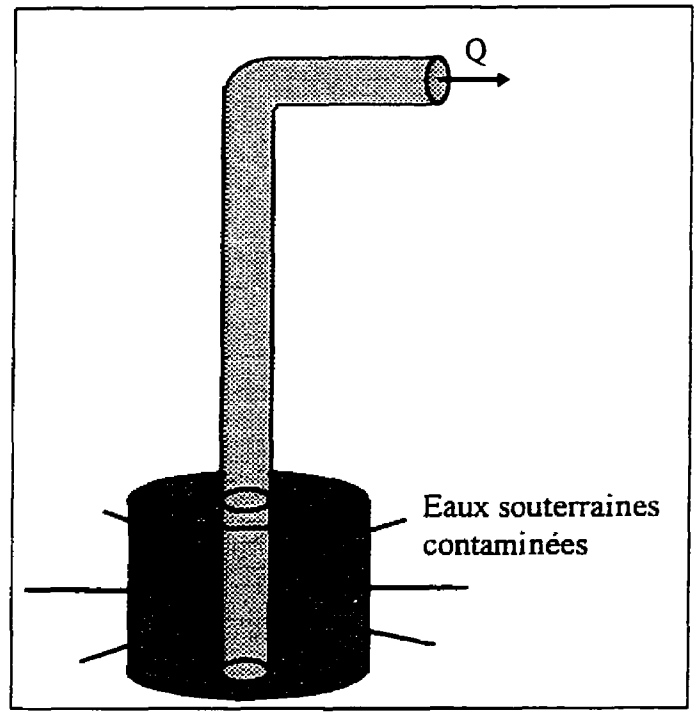


Figure 7.2 Configuration du puits de pompage entouré d'une gaine de milieu filtrant

Cette technologie constitue une alternative simple et un peu plus coûteuse au procédé de biofiltration *in situ* conventionnel réalisé par entonnoir-barrière.

RÉFÉRENCES

AHLERT, W.K. et UCHRIN, C.G. (1990). Rapid and secondary sorption of benzene and toluene by two aquifer solids. Journal of Hazardous Materials, 23, 317-330.

ALLEN, R.M. (1991). Fate and transport of dissolved monoaromatic hydrocarbons during steady infiltration through unsaturated soil. Thèse de doctorat, Université de Waterloo, Waterloo, Ontario.

ALVAREZ, P.J.J., ANID, P.J. et VOGEL, T.M. (1991). Kinetics of aerobic biodegradation of bezene and toluene in sandy aquifer material. Biodegradation, 2, 43-51.

ALVAREZ, P.J.J. et VOGEL, T.M. (1991). Substrate interactions of benzene, toluene, and para-xylene during microbial degradation by pure cultures and mixed culture aquifer slurries. Applied and Environmental Microbiology, 57, 2981-2985.

ALVAREZ, P.J.J., ANID, P.J. et VOGEL, T.M. (1994). Kinetics of toluene degradation by denitrifying aquifer microorganisms. Journal of Environmental Engineering, 120, 1327-1336.

ANID, P.J., ALVAREZ, P.J.J. et VOGEL, T.M. (1993). Biodegradation of monoaromatic hydrocarbons in aquifer columns amended with hydrogen peroxide and nitrate. Water Research, 27, 685-691.

Anonyme, ENVIROTECH. (1995). Dossier décontamination des sols, février, 13-24.

ATLAS, B.J. et BARTHA, R. (1946). Microbial Ecology Fundamentals and Applications, Benjamin/Cummins Publishing Company, California, 346 p.

BAILEY, J.E. et OLLIS, D.F. (1986). Biochemical Engineering Fundamentals. McGraw-Hill. New York. 541-542.

BAGGI, G., BARBIERI, P., GALLI, E. et TOLLARI, S. (1987). Isolation of a *Pseudomonas stutzeri* that degrades o-xylene. Applied and Environmental Microbiology, 53, 2129-2132.

BARKER, J.F., PATRICK, G.C. et MAJOR, D. (1987). Natural attenuation of aromatic hydrocarbons in a shallow sand aquifer. Ground Water Monitoring and Remediation, winter, 64-71.

BARKER, J.F, WEBER, J., FYFE, J.S., DEVLIN, J.F., MACKAY, D.M. et CHERRY, J.A. (1993). Efficient addition technology for in situ bioremediation. in Third Soil and Groundwater Remediation Symposium. GASREP Press, Quebec city, Canada, 285-296.

BATTERMANN, G. (1986). Decontamination of polluted aquifers by biodegradation. In: J.W. Assink et W.J. van den Brink, ed. 1985 International TNO Conference on Contaminated Soil. Nijhoff, Dordrecht, Netherlands, 711-722.

BATTERMANN, G., FRIED, R., MEIER-LÖHR, M. et WERNER, P. (1994). Application of nitrate as electron acceptor at an in situ bioremediation of an abandoned refinery site: pilot study and large-scale operation. Hydrocarbon Bioremediation , R.E. Hinchee et al., Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 93-99.

BEAR, J. (1967). Dynamics of Fluids in Porous Media, American Elsevier, Environmental Science Series, New York, NY, 617-619.

BELLER, H.R., SPORMANN, A.M., SHARMA, P.K., COLE, J.R. et REINHARD, M. (1996). Isolation and characterization of a novel toluene-degrading, sulfate-reducing bacterium. Applied and Environmental Microbiology, 62, 1188-1196.

BIANCHI-MOSQUERA, G.C., ALLEN-KING, R.M. et MACKAY, D.M. (1994). Enhanced degradation of dissolved benzene and toluene using a solid oxygen-releasing compound. Ground Water Monitoring Research, winter, 120-128.

BORDEN, R.C., GOMEZ, C.A. et BECKER, M.T. (1995). Geochemical indicators of intrinsinc bioremediation. Ground Water, 33, 180-189.

BOUCHARD, D.C., MRAVIK, S.C. et SMITH, G.B. (1990). Benzene and naphtalene solution on soil contaminated with high molecular weight residual hydrocarbons from unleaded gasoline, Chemosphere, 21, 975-989.

BROWN, R.A. et NORRIS, R.D. (1994). The evolution of a technology: hydrogen peroxide in in situ bioremediation. Hydrocarbon Bioremediation , R.E. Hinchee et al., Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 148-162.

CARTWRIGHT, G.C. (1991). Limitations of pump and treat technology. Pollution Engineering. Nov., 64-68.

CENTRE QUÉBECOIS DE VALORISATION DE LA BIOMASSE. (1994). La filière biomasse: vers une diversification des utilisations de la tourbe au Québec, CQVB, Sainte-Foy, Québec, 12 p.

CHARBENNEAU, R.J. et BEDIENT, P.B. (1948). Groundwater Remediation. vol. 8. Water Quality Management Library. Technomic, Lancaster, PA, 9-15.

CHIANG, C.Y., SALANITRO, J.P., CHAI, E.Y., COLTHART, J.D. et KLEIN, C.L. (1989). Aerobic biodegradation of benzene, toluene, and xylene in a sandy aquifer - data analysis and computer modeling. Ground Water, 27, 823-834.

COOKSON, J.T. (1995). Bioremediation Engineering: Design and Applications, McGraw-Hill, New York, NY, 524 p.

CORSEUIL, H.X. et WEBER, W.J. jr. (1994). Potential biomass limitations on rates of degradation of monoaromatic hydrocarbons by indegenous microbes in subsurface soils. Water Research, 28, 1415-1423.

COUPAL, B. (1985). La tourbe: un agent dépolluant. GEOS, 4, 10-13.

DAVIS, J.W., KLIER, N.J. et CARPENTER, C.L. (1994). Natural biological attenuation of benzene in ground water beneath a manufacturing facility. Ground Water, 32, 215-226.

DIBBLE, J.T. et BARTHA, R. (1979). Effect of environmental parameters on the biodegradation of oil sludge. Applied and Environmental Microbiology, 37, 729-739.

ENVIRONNEMENT CANADA (1984). L'éthylbenzène, collection enviroguide, Gouvernement du Canada, Ottawa, ON, 41 p.

ENVIRONNEMENT CANADA (1993a). Loi canadienne sur la protection de l'environnement, liste des substances d'intérêt prioritaire, rapport d'évaluation: benzène, Gouvernement du Canada, Ottawa, ON, 41 p.

ENVIRONNEMENT CANADA (1993b). Loi canadienne sur la protection de l'environnement, liste des substances d'intérêt prioritaire, rapport d'évaluation no 4: toluène, Gouvernement du Canada, Ottawa, ON, 29 p.

ENVIRONNEMENT CANADA (1993c). Loi canadienne sur la protection de l'environnement, liste des substances d'intérêt prioritaire, rapport d'évaluation: xylènes, Gouvernement du Canada, Ottawa, ON, 36 p.

FLATHMAN, P.E., CARSON, J.H. jr, WHITEHEAD, S.J., KHAN, K.A., BARNES, D.M. et EVANS, J.S. (1991) Laboratory evaluation of the utilization of hydrogen peroxide for the enhanced biological treatment of petroleum hydrocarbon contaminants in soil. In Situ Bioreclamation: Processes for Xenobiotic and Hydrocarbon Treatment, Hinchee, R.E. et Olfenbuttel, R.F., Butterworth-Heinemann, Stoneham, MA., 125-142.

FRIES, M.R., ZHOU, J.H., CHEESANFORD, J. et TIEDJE, J.M. (1994). Isolation, characterization and distribution of denitrifying toluene degraders from a variety of habitats. Applied and Environmental Microbiology, 60, 2802-2810.

GIBSON, D.T. (1978). Microbial transformations of aromatic pollutants in aquatic pollutants: transformation and biological effects. O. Hertzinger, I.H. Van Lelveld et B.C.J. Zocteman ed. Pergamon Press, Oxford, UK, 187-203.

GIBSON, D.T. et SUBRAMANIAN, V. (1984). Microbial degradation of aromatic hydrocarbons. Microbial Degradation of Organic Compounds, D.T. Gibson, microbiological series vol. 13, Marcel Dekker, New Tork, NY, 181-252.

GRBIC-GALIC, D. et VOGEL, T.M. (1987). Transformation of toluene and benzene by mixed methanogenic cultures. Applied and Environmental Microbiology, 53, 254-260.

HASBACH, A. (1993). Moving beyond pump and treat. Pollution Engineering, mars, 36-39.

HOFFMAN, F. (1993). Ground water remediation using "smart pump and treat". Ground Water, 31, 98-106.

HUNT, M.J., BECKMAN, M.A., BARLAZ, M.A. et BORDEN, R.C. (1995). Anaerobic BTEX biodegradation in laboratory microcosms and in situ columns. In: Hinchee, R.E., Frederickson, J. et Alleman, B.C. Applied Bioremediation of Petroleum Hydrocarbons. Batelle Press, Columbus, OH, 101-107.

HUTCHINS, S.R., SEWELL, G.W., KOVACS, D.A. et SMITH, G.A. (1991). Biodegradation of aromatic hydrocarbons by aquifer microorganisms under denitrifying conditions. Environmental Science and Technology, 25, 68-76.

HUTCHINS, S.R. (1993). Biotransformation and mineralization of alkylbenzenes under denitrifying conditions. Environmental Toxicology and Chemistry, 12, 1413-1423.

HUTCHINS, S.R et WILSON, J.T. (1994). Nitrate-based bioremediation of petroleum-contaminated aquifer at Park City, Kansas: site characterization and treatability study Hydrocarbon Bioremediation , R.E. Hinchee et al., Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 80-92.

JONES, B.E. (1984). Fate of toxic organic compounds in activated sludge/carbon treatment systems. Thèse de doctorat, Département de génie civil, Université du Michigan, Ann Arbor, MI.

KAO, C.M. et BORDEN, R.C. (1994). Enhanced aerobic bioremediation of a gasoline-contaminated aquifer by oxygen-releasing barriers. Hydrocarbon Bioremediation . R.E. Hinchee et al., Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 262-266.

KARICHOFF, S., BROWN, D.S. et SCOTT, T.A. (1979). Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. Water Research, 13, 241-248.

KARLSON, U. et FRANKENBERGER, W.T. jr. (1989). Microbial degradation of benzene and toluene in groundwater. Bulletin on Environmental Contamination and Toxicology, 43, 505-510.

KUHN, E.P., ZEYER, J., EICHER, P. et SCHWARZENBACH, R.P. (1988). Anaerobic degradation of alkylated benzenes in denitrifying laboratory columns. Applied and Environmental Microbiology, 54, 490-496.

KUKOR, J.J. et OLSEN, R.H. (1989). Diversity of toluene degradation following long term exposure to BTEX in situ. In: Biotechnology and Biodegradation. Portofolio Publishing, The Woodlands, TX, 405-421.

LEAHY, J.G. et COLWELL, R.R. (1990). Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. Microbiological Reviews, 54, 305-515.

LOVLEY, D.R. et LONERGAN, D.J. (1990). Anaerobic oxidation of toluene, phenol and p-cresol by the dissimilatory iron-reducing organism, GS-15. Applied and Environmental Microbiology, 56, 1858-1864.

LOVLEY, D.R., BAEDECKER, M.J., LONERGAN, D.J., COZZARELLI, I.M., PHILLIPS, E.J.P. et SEIGEL, D.I. (1989). Oxidation of aromatic contaminants coupled to microbial iron reduction. Nature, 339, 297-299.

LOVLEY, D.R., WOODWARD, J.C. et CHAPELLE, F.H. (1994). Stimulated anoxic biodegradation of aromatic hydrocarbons using Fe (III) ligands. Nature, 370, 128-131.

MAJOR, D.W., MAYFIELD, C.I. et BARKER, J.F. (1988). Biotransformation of benzene by denitrification in aquifer sand. Ground Water, 26, 8-14.

MERCK INDEX (1976). Martha Windholz ed., 9e edition, 1313 p.

MIHELCIC, J.R. et LUTHY, R.G. (1991). Sorption and microbial degradation of naphtalene in soil-water suspension under denitrifying conditions. Environmental Science and Technology, 25, 169-177.

PATTERSON, B.M., PRIBAC, F., BARBER, C., DAVIS, G.B. et GIBBS, R. (1993). Biodegradation and retardation of PCE and BTEX compounds in aquifer materials from Western Australia using large-scale columns. Journal of Contaminant Hydrology, 14, 261-278.

PREMIER TECH. (1996). Ecoflo: Enjoy your Property to the Fullest. Rivière-du-Loup, Québec.

RABUS, R. NORDHAUS, R., LUDWIG, W. et WIDDEL, F. (1993). Complete oxidation of toluene under strictly anoxic conditions by a new sulfate-reducing bacterium. Applied and Environmental Microbiology, 59, 1444-1451.

RAEL, J., SHELTON, S. et DAYAYE, R. (1995). Permeable barriers to remove benzene: candidate media evaluation. Journal of Environmental Engineering, mai, 411-415.

SAMSON, R. (1991). Importance de l'hydrodynamique dans la conception et l'opération des digesteurs anaérobies. Sciences et techniques de l'eau. février, 35-43.

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

SCHRAA, G., BETHE, B.M., VAN NEERVEN, A.R.W., VAN DEN TWEEL, W.J.J., VAN DEN WEDE, E. et ZEHNDER, A.J.B. (1987) Degradation 1,2-dimethylbenzene by *Corynebacterium* strain C125. Antonie van Leuwenhoek, 53, 159-170.

SHAREEFDEEN, Z., BALTZIS, B.C, OH, Y.S., BARTHA, R. (1993). Biofiltration of methanol vapor. Biotechnology and Bioengineering, 41, 512-524.

SMITH, M.R. (1990). The biodegradation or aromatic hydrocarbons by bacteria. Biodegradation, 1, 191-206.

SMITH, M.R. et RATLEDGE, C. (1989). Catabolism of alkylbenzenes by *Pseudomonas* sp. NCIB 10643. Applied Microbiology and Biotechnology, 30, 68-75.

STARR, R.C. et CHERRY, J.A. (1994). In situ remediation of contaminated groundwater: the funnel-and-gate system. Ground Water, 32, 465-476.

STUART, B.J., BOWLEN, G.F. et KOSSON, D.S. (1991). Competitive sorption of benzene, toluene and the xylenes onto soil. Environmental Progress, 10, 104-109.

TAYLOR, R.T., HANNA, M.L.., SHAH, N.N., SHONNARD, D.R., DUBA, A.G., DURHAM, W.B., JACKSON, K.J., KNAPP, R.B., WIJESINGHE, A.M., KNEZOVICH,

J.P. et JONANOVICH, M.C. (1993). In situ bioremediation of trichloroethylene-contaminated water by resting-cell methanotrophic filter. Hydrological Sciences, 38, 323-342.

THOMAS, J.M. et WARD C.H. (1989). In situ biorestauration of organic contaminants in the subsurface. Environmental Science and Technology, 23, 761-766.

TODD, D.K. (1980). Groundwater Hydrology, 2ieme édition. Wiley, New York, 535 p.

VAN GENUCHTEN, M.Th. et WIERENGA, P.J. (1986). Solute dispersion coefficients and retardation factors. Methods of Soil Analysis: Part 1: Physical and Mineralogical Methods, Klute, A., SSSA book series no 5, 2ieme édition., WI, 1025-1054.

VOICE, T.C, PAK, D., ZHAO, X., SHI, J. et HICKEY, R.F. (1992). Biological activated carbon in fluidized bed reactors for the treatment of groundwater contaminated with volatile aromatic hydrocarbons. Water Research, 26, 1389-1401.

WEBER, J.K. et BARKER, J.F. (1993). Field scale remediation of hydrocarbon contaminated soil and water using an in situ funnel-and-gate strategy. in Third Soil and Groundwater Remediation Symposium. GASREP Press, Québec, Canada, 45-49.

WIELAND, T., GRISS, G. et HACCIUS, B. (1958). Archives. Microbiology, 28, 383.

WILLIAM, C.G. (1950). Estimation of bacterial density by means of the "most probable number". Biometrics, june, 678.

WILLIAMS, R.T. et CRAWFORD, R.L. (1983). Effects of various physichemical factors on microbial activity in peatlands aerobic biodegradative processes. Canadian Journal of Microbiology, 29, 1430-1437.

WILSON, B.H., SMITH, G.B. et REES, J.F. (1986). Biotransformation of selected alkylbenzenes and halogenated aliphatic hydrocarbons in methanogenic aquifer material: A microcosm study. Environmental Science and Technology, 20, 997-1002.

WILSON, J. (1991). Nitrate enhanced bioremediation restores fuel contaminated groundwater to drinking water standards. Bioremediation in the Field, US. Environmental Protection Agency, EPA/540/M-91/002, 1-2.

ZYTNER, R.G. (1994). Sorption of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes to various media. Journal of Hazardous Materials, 38, 113-126.

ANNEXES

Annexe 1 : Cinétique de biodégradation du toluène sous conditions aérobies

C moyenne=1,3 mg/l

Temps de résidence (min)	Ctoluène entrée (µg/l)	Ctoluène sortie (µg/l)	Coxygène entrée (mg/l)	Coxygène sortie (mg/l)
2,1	1100	380	11,5	8,7
4,2	1300	360	11,7	9,8
8,1	2000	39	11,5	6,2
10,6	920	16	11,7	9,4

C moyenne=9,4 mg/l

Temps de résidence (min)	Ctoluène entrée (µg/l)	Ctoluène sortie (µg/l)	Coxygène entrée (mg/l)	Coxygène sortie (mg/l)
2,1	11000	4300	58,0	36,3
5,0	10000	2700	58,0	32,3
9,5	7300	61	57,8	33,4

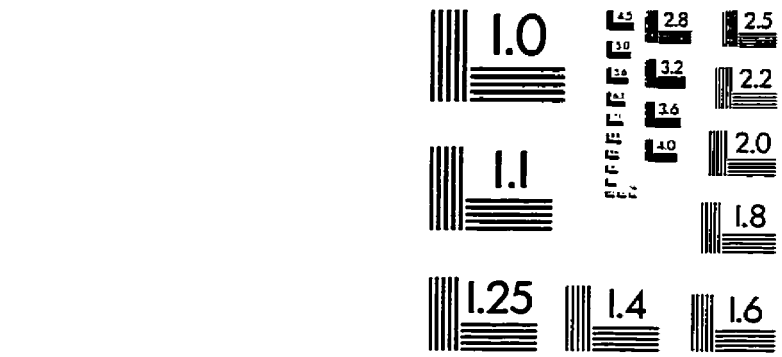
Annexe 2 : Stabilité du biofiltre à long terme

Temps (jours)	Ctoluène entrée (µg/l)	Ctoluène sortie (µg/l)	Coxygène entrée (mg/l)	Coxygène sortie (mg/l)
5	82	14	11,4	10,9
14	710	110	11,4	9,1
22	670	0,14	11,3	8,6
33	800	0,14	11,5	8,6
41	170	33	11,5	8,9
48	410	<0,01	11,6	9,1
55	72	0,48	11,5	8,9
63	360	0,36	11,5	8,5
70	170	<0,01	11,4	8,4
77	520	<0,01	11,5	9,0
84	36	1,4	11,4	8,8
91	170	<0,01	11,5	9,7
97	310	<0,01	11,6	9,8
105	301	<0,01	11,6	9,4
111	1300	<0,01	11,5	9,3
140	150	<0,01	11,1	8,8

Annexe 3 : Cinétique de biodégradation du toluène sous conditions anaérobies dénitrifiantes

Temps de résidence (min)	Ctoluène entrée (µg/l)	Ctoluène sortie (µg/l)	C NO_3^- entrée (mg/l)	C NO_3^- sortie (mg/l)
43	12000	6000	86,3	25,8
86	5000	1300	25,2	<1
122	2000	470	22,6	<1

IMAGE EVALUATION TEST TARGET (QA-3)



150mm

6″

APPLIED IMAGE, Inc
1653 East Main Street
Rochester, NY 14609 USA
Phone: 716/482-0300
Fax: 716/288-5989

© 1993, Applied Image, Inc., All Rights Reserved