

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN RESSOURCES RENOUVELABLES

PAR
LING LIU

LA SÉLECTION D'UN MILIEU FILTRANT UTILISÉ
DANS UN MARAIS ARTIFICIEL POUR
LA DÉPHOSPHATATION DES EAUX USÉES MUNICIPALES

MARS 1996



Mise en garde/Advice

Afin de rendre accessible au plus grand nombre le résultat des travaux de recherche menés par ses étudiants gradués et dans l'esprit des règles qui régissent le dépôt et la diffusion des mémoires et thèses produits dans cette Institution, **l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** est fière de rendre accessible une version complète et gratuite de cette œuvre.

Motivated by a desire to make the results of its graduate students' research accessible to all, and in accordance with the rules governing the acceptance and diffusion of dissertations and theses in this Institution, the **Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** is proud to make a complete version of this work available at no cost to the reader.

L'auteur conserve néanmoins la propriété du droit d'auteur qui protège ce mémoire ou cette thèse. Ni le mémoire ou la thèse ni des extraits substantiels de ceux-ci ne peuvent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

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

RÉSUMÉ

La capacité de sorption des phosphates et la vitesse de percolation de différents milieux filtrants sont mesurées en utilisant des micro-colonnes. La capacité de sorption des phosphates par les milieux filtrants est déterminée en mesurant le volume utilisé d'une solution standard de phosphate (15,0 mg P/L) pour atteindre une concentration de phosphate de moins que 1,0 mg P/L à la sortie des micro-colonnes. La vitesse de percolation du milieu filtrant est déterminée en mesurant les débits des effluents recueillis. Le mélange homogène de 7% de Biofil organique et de 93% de sable, possédant la plus grande capacité de sorption des phosphates (environ 6,0 g P/kg substrat) et une vitesse de percolation de l'ordre de $5,9 \pm 1,7$ m/jour, est recommandé pour des essais séquentiels de traitement des eaux usées.

La cinétique de sorption des phosphates est étudiée pour les milieux réactionnels Biofil organique, Biofil minéral (le produit d'un traitement thermique du Biofil organique) et boues rouges. Pour les deux types de Biofil, le procédé de déphosphatation est initialement rapide: 30% et 55% de phosphate sont respectivement enlevés pendant la première heure sur le Biofil organique et le Biofil minéral. Pour le Biofil organique, après environ 24 heures, le pourcentage de phosphate enlevé atteint 75% et augmente peu par la suite. Dans le cas du Biofil minéral, le pourcentage de phosphate enlevé atteint 80% après seulement 6 heures et augmente beaucoup plus lentement. La sorption sur les boues rouges est faible et augmente relativement peu en fonction du temps.

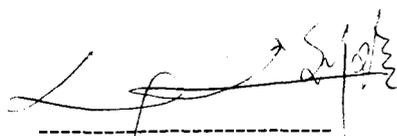
La capacité de sorption des phosphates par ces milieux réactionnels en fonction de la concentration de phosphate en solution standard est étudiée par les isothermes de sorption. La capacité de sorption des Biofilms augmente proportionnellement avec la concentration initiale de phosphate en solution standard. Après avoir atteint une concentration de phosphate d'environ 100,0 mg P/L, la capacité de sorption des Biofilms varie peu. La capacité de sorption du Biofil minéral est environ 2 fois plus grande que celle du Biofil organique à la même concentration de phosphate (>10,0 mg P/L). La capacité de sorption des phosphates par les boues rouges est faible et ne varie pas beaucoup en fonction de la concentration de phosphate en solution standard. Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont respectivement introduits pour expliquer la relation entre les phosphates fixés par les milieux réactionnels et la concentration de phosphate à l'équilibre dans les solutions standards. Le modèle de Langmuir est plus représentatif. Ceci indique que la sorption pourrait ressembler au dépôt d'une monocouche de molécules de soluté à la surface des sorbants.

Les isothermes de sorption des phosphates dans les deux types d'eaux usées par les Biofilms sont étudiées. La capacité de sorption des phosphates est sensiblement la même pour les deux types d'eaux usées par le Biofil organique ou le Biofil minéral. Les Biofilms sont presque aussi efficaces pour la déphosphatation des eaux usées municipales contenant peu de phosphate (< 6,0 mg P/L). Cependant, à la même concentration de phosphate (>10,0 mg P/L), le Biofil minéral démontre une capacité de sorption des phosphates dans les eaux usées d'environ 2 fois plus grande que celle du Biofil organique.

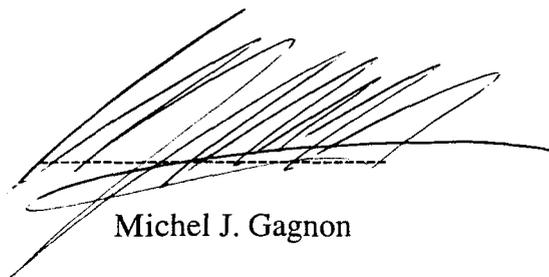
L'effet du pH sur la capacité de sorption des phosphates par les Biofilms est étudié. Le Tris-(hydroxyméthyl-méthylamine) à 0,1 N est utilisé comme tampon dans la solution de

phosphate. La capacité de déphosphatation du Biofil est meilleure entre le pH 8,0 et 10,0. Une variation de température entre 7 °C et 21 °C a très peu d'influence sur la sorption des phosphates.

Pour les Biofilms, le mécanisme de sorption semble dominer pour la déphosphatation des solutions contenant les concentrations de phosphate peu élevées. Pour les types des eaux usées traitées dans ce travail, la précipitation chimique entre le phosphate et le calcium en produisant la phase solide de phosphate de tricalcium semble impossible.



Ling Liu
étudiante



Michel J. Gagnon
directeur de recherche

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur Michel J. Gagnon et Monsieur André Leclerc pour avoir dirigé les travaux et pour avoir donné de judicieux conseils lorsque nécessaire. Je remercie spécialement le programme de bourse PAIR pour le soutien financier.

Un remerciement particulier s'adresse à la firme LES CONSULTANTS RSA à Alma pour leur collaboration dans le projet.

J'offre également mes remerciements à Monsieur George Asselin pour son aide au niveau des essais chimiques en laboratoire. J'aimerais remercier Monsieur André Barrette, technicien de laboratoire, et tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont aidé dans ce travail.

Enfin, je tiens à remercier mon conjoint Zhihai He pour son soutien durant toute la durée des travaux. Ce mémoire est en souvenir de ma plus chère grand-mère, Miaoqun Chen, qui est décédée en Chine lors de mes études.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
RÉSUMÉ.....	i
REMERCIEMENTS.....	v
TABLE DES MATIÈRES.....	vi
LISTE DES FIGURES.....	x
LISTE DES TABLEAUX.....	xii
LISTE DES ANNEXES.....	xiii
Chapitre I INTRODUCTION.....	1
1-1 Importance de la déphosphatation des eaux usées municipales.....	2
1-2 Problématique reliée à la déphosphatation et une description sommaire du marais artificiel.....	4
1-3 Objectifs du travail.....	7

Chapitre II MATÉRIELS ET MÉTHODES.....	9
2-1 Caractéristiques des échantillons des eaux usées municipales	10
2-2 Caractéristiques des milieux filtrants.....	11
2-2-1 Définitions.....	11
2-2-2 Description des matériaux.....	12
2-3 Déphosphatation de la solution standard de phosphate par les milieux filtrants sur les micro-colonnes.....	14
2-3-1 Principe.....	14
2-3-2 Appareillage et préparation de la solution standard de phosphate	16
2-3-3 Remplissage de la micro-colonne et filtration de la solution standard de phosphate dans la micro-colonne	18
2-4 Dosage de la concentration de phosphate par colorimétrie.....	19
2-4-1 Principe.....	19
2-4-2 Appareillage et réactifs.....	20
2-4-3 Méthode colorimétrique à l'acide vanado-molybdophosphorique et digestion d'échantillon au persulfate.....	21
2-4-4 Calculs.....	23
2-5 Dosage des ions métalliques (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Na^{+} , K^{+}).....	25
2-5-1 Principe.....	25
2-5-2 Appareillage et courbes de calibration des ions métalliques.....	25
2-6 Détermination de la capacité de sorption des phosphates sur les milieux réactionnels en fonction de certains facteurs.....	29

2-6-1 Détermination de la cinétique de sorption des phosphates des différents milieux réactionnels.....	29
2-6-2 Détermination des isothermes de sorption des phosphates de différents milieux réactionnels.....	30
2-6-3 Détermination des capacités de sorption des phosphates sur le Biofil organique et le Biofil minéral à différents pH.....	30
2-6-4 Détermination des capacités de sorption des phosphates sur le Biofil organique et le Biofil minéral à différentes température.....	31
2-6-5 Détermination des isothermes de sorption des phosphates sur le Biofil organique et le Biofil minéral avec différents types d'eaux usées.....	31
2-7 La méthode statistique utilisée.....	32
 Chapitre III RÉSULTATS.....	 35
3-1 Capacité de sorption des phosphates et vitesse de percolation des différents milieux filtrants.....	36
3-1-1 Capacité de sorption des phosphates et vitesse de percolation en fonction des différents milieux filtrants.....	36
3-1-2 Conductivité hydraulique en fonction des pourcentages de la composition des milieux réactionnels dans les milieux filtrants.....	38
3-2 Capacité de sorption des phosphates en fonction du temps.....	40
3-3 Capacité de sorption des phosphates en fonction de la concentration initiale de phosphate dans les solutions.....	42
3-4 Capacité de sorption des phosphates par le Biofil organique	

et le Biofil minéral en fonction du pH.....	49
3-5 Capacité de sorption des phosphates en fonction de la température.....	51
3-6 Isothermes de sorption des phosphates dans les eaux usées par le Biofil minéral et le Biofil organique.....	52
 Chapitre IV DISCUSSION.....	 54
4-1 Sélection du milieu filtrant adéquat utilisé dans un marais artificiel.....	55
4-1-1 Sélection du meilleur milieu filtrant.....	55
4-1-2 Sélection du pourcentage de milieu réactionnel approprié dans le milieu filtrant.....	58
4-2 Sélection des conditions optimales pour la déphosphatation des eaux usées sur le Biofil organique et le Biofil minéral.....	59
4-2-1 Effet du traitement thermique du Biofil organique.....	59
4-2-2 Effet de la température des eaux usées.....	60
4-2-3 Effet de la concentration de phosphate des eaux usées.....	60
4-2-4 Effet du pH des eaux usées.....	61
4-3 Mécanismes de la sorption sur les Biofils.....	61
4-3-1 Sorption physique sur les Biofils.....	62
4-3-2 Réactions chimiques possibles sur les Biofils.....	64
 Chapitre V CONCLUSION.....	 70
 BIBLIOGRAPHIE.....	 73

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
1-1 Schéma du traitement des eaux usées dans le marais artificiel.....	8
2-1 Essais sur les micro-colonnes pour sélectionner le meilleur milieu filtrant.....	16
2-2 Schéma de la micro-colonne.....	17
2-3 Courbe de calibration pour phosphates (méthode de l'acide vanado-molybdophosphorique).....	24
2-4 Courbe de calibration pour phosphates (méthode de persulfate avec l'acide vanado-molybdophosphorique)	24
2-5 Courbe de calibration pour sodium.....	26
2-6 Courbe de calibration pour potassium.....	27
2-7 Courbe de calibration pour fer.....	27
2-8 Courbe de calibration pour magnésium.....	28
2-9 Courbe de calibration pour calcium.....	28
3-1 Vitesse de percolation du milieu filtrant (Biofil organique-sable) en fonction de la composition massique du Biofil organique.....	39
3-2 Vitesse de percolation du milieu filtrant (Biofil organique-bran de scie) en fonction de la composition massique du Biofil organique.....	39
3-3 Sorption des phosphates (P) en fonction du temps.....	40
3-4 Pourcentage de phosphate enlevé (R) en fonction du temps.....	41
3-5 Isothermes de sorption des solutions standards de phosphate	43
3-6 Isothermes de Freundlich.....	45
3-7 Isothermes de Langmuir.....	45

3-8	Capacité de sorption des phosphates (P) en fonction du pH de la solution.....	50
3-9	Effet de la température sur la sorption des phosphates (P) par le Biofil organique.....	51
3-10	Isothermes de sorption des phosphates des eaux usées sur le Biofil organique et le Biofil minéral.....	53
4-1	Diagramme de solubilité des phosphates de Fe, Al et Ca.....	63
4-2	Concentration d'ions calcium en fonction du pH de la solution de différents matériaux.....	66
4-3	Effet du pH sur la charge de surface des suspensoïdes dans les eaux naturelles.....	67
4-4	Diminution des phosphates solubles en présence de calcite à l'équilibre avec P_{CO_2}	69

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
2-1 Caractéristiques des échantillons d'eaux usées.....	10
2-2 Teneurs en ions métalliques dans les eaux usées.....	11
2-3 Tableau d'analyse de variance pour vérifier la signification de coefficient de détermination r^2	33
3-1 Capacité de sorption des phosphates et vitesse de percolation des colonnes.....	37
3-2 Analyse de variance pour le modèle de Freundlich.....	47
3-3 Analyse de variance pour le modèle de Langmuir.....	48

ANNEXES

	Page
Annexe A Ouvrages d'assainissement du PAEQ évalués pour l'année 1992. Charges, concentrations et rendements pour le P_{tot}	80
Annexe B Ouvrages d'assainissement du PAEQ évalués pour l'année 1992. Conformité à l'exigence en phosphate.....	81
Annexe C Analyse d'un échantillon de Biofil	82
Annexe D Pourcentage de carbone organique des fractions du Biofil.....	83
Annexe E Analyse des Biofils par diffraction aux rayons X.....	85
Annexe F Analyses des Biofils répertoriés.....	86
Annexe G Analyse du Biofil minéral par microscopie à balayage électronique.....	87
Annexe H Granulométrie des boues rouges.....	88
Annexe I Composition minérale des boues rouges utilisées, la densité spécifique et la surface spécifique des boues rouges.....	89
Annexe J Composition chimique des boues rouges utilisées.....	90
Annexe K Analyse des boues rouges par microscopie à balayage électronique.....	91
Annexe L Granulométrie des sables échantillonnés du terrain sur le campus de l'Université du Québec à Chicoutimi.....	92
Annexe M Granulométrie et teneurs en ions de calcium et magnésium d'échantillon de Calcite du Nord.....	93
Annexe N Distribution de Fisher-Snedecor.....	94

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Chapitre I

INTRODUCTION

1-1 Importance de la déphosphatation des eaux usées municipales

Le phosphore dans les eaux naturelles et dans les eaux usées apparaît presque uniquement comme phosphates (Greenberg et al., 1992). Ces derniers sont classifiés sous plusieurs formes, minérales (orthophosphate et polyphosphate) et organiques (phospholipides, phosphoprotéines, etc...), complexées ou non avec des molécules organiques (Matejka et al. 1992). La concentration totale en phosphate dans les eaux usées municipales est un paramètre important lors du traitement des eaux usées puisque les phosphates peuvent causer l'eutrophisation, et ainsi, réduire la qualité des eaux dans les milieux aquatiques où celles-ci sont finalement déversées.

La quantité de phosphates contenue dans les eaux usées domestiques provient en partie du métabolisme humain, soit 1,5 g de phosphore par jour, par personne, tandis que les activités domestiques comme le lavage de la vaisselle et du linge représentent de 1,0 à 2,0 g par personne par jour (Ligman et al., 1974). Les eaux usées peuvent être finalement déversées dans le milieu aquatique après différents procédés de traitement. Les phosphates des eaux usées pourraient ainsi s'accumuler dans le milieu aquatique. Il est généralement accepté que le phosphore peut devenir un nutriment essentiel dans ce milieu lorsque la concentration du phosphore est élevée. Il peut en provoquer l'eutrophisation, qui est caractérisée par une pullulation en surface du phytoplancton, et la multiplication rapide des

bactéries et des autres organismes hétérotrophes consommant l'oxygène nécessaire aux animaux aquatiques (Gros, 1984). Il peut aussi y avoir la prolifération d'algues à forte concentration de phosphore.

Il convient donc d'éliminer les phosphates dans l'effluent traité. Le gouvernement du Québec a établi les critères de rejets pour le phosphore selon les caractéristiques du milieu récepteur. Il exige dans la plupart des cas, la concentration de phosphate calculée sous la forme de phosphore dans les effluents d'eaux usées municipales traitées ne doit pas dépasser 1,0 mg/L (Beaumont, 1992).

En général, au Québec, les systèmes de traitement reçoivent des débits par personne beaucoup plus importants qu'en Europe, les concentrations en phosphates, en matière en suspension (MES) et des demandes d'oxygène biologique (DBO₅) sont donc plus faibles (Villeneuve, 1992). Au 1^{er} janvier 1992, les 272 ouvrages municipaux d'assainissement des eaux usées desservent 49,0 % de 5 600 000 personnes au Québec. De ces ouvrages, 58,8% sont équipés d'un système de déphosphatation correspondant à une capacité de traitement égale à 84,8 % en débit (Beaumont, 1992). Les caractéristiques générales de ces ouvrages du PAEQ (le Programme d'assainissement des eaux du Québec) sont indiquées à l'annexe A. La proportion de la population desservie par les ouvrages d'assainissement des eaux a grimpé à près de 67,0 % en 1994. D'ici quelques années, la mise en œuvre de nouveaux projets dans les petites municipalités demeurera prioritaire afin de s'assurer que les municipalités du Québec puissent être dotées, le plus rapidement possible, des équipements d'épuration adaptés à leurs besoins. Environ 93,0 % de la population sera desservie suite aux investissements nécessaires afin de compléter les nouveaux ouvrages (Société québécoise d'assainissement des eaux, 1993-1994).

1-2 Problématique reliée à la déphosphatation et une description sommaire du marais artificiel

Pour les petites agglomérations urbaines, le traitement des eaux usées demeure une problématique financière importante au Québec. Les ouvrages de traitement des eaux usées, en utilisant des étangs aérés, particulièrement ceux qui effectuent de la déphosphatation, sont fortement recommandés et devraient augmenter considérablement dans les prochaines années (Beaumont, 1992). Généralement, la déphosphatation chimique (par addition d'alun ou de chlorure ferrique) est utilisée pour assurer un bon enlèvement de phosphates dans les eaux usées. Cependant, les équipements ajoutés et les agents chimiques consommés augmentent les frais d'opération de ces ouvrages. Les méthodes chimiques peuvent aussi avoir d'impact environnemental sur des étangs aérés. Selon l'évaluation du PAEQ, la concentration moyenne en P_{tot} dans les effluents d'étangs aérés est environ 1,21 mg/L (Annexe A). Parmi 147 ouvrages qui étaient soumis à une exigence de rejets en phosphore, environ 49,7 % sont non conformes (Annexe B). La recherche visant à développer de nouveaux procédés efficaces et économiques pour la déphosphatation des eaux usées municipales est donc importante.

Des marais artificiels ayant le même principe que les étangs aérés à vidanger, s'avèrent particulièrement bien adaptés pour les petites agglomérations urbaines et les industries isolées. Ils purifient les eaux usées par la filtration, à l'aide de plantes spécifiques et de milieux filtrants sélectionnés pour assurer la déphosphatation. Au Québec, les marais artificiels pouvant opérer à fortes charges hydrauliques et à faibles charges massiques sont préférables à cause de la disponibilité de grandes superficies et des concentrations moindres en phosphate, en DBO_5 et en MES dans les eaux usées municipales.

Le principe du marais artificiel est le suivant:

Les eaux usées municipales sont déversées dans une fosse septique et y séjournent pendant environ vingt-quatre heures. Le rôle principal de la fosse septique est de permettre une bonne décantation des matières en suspension. Après la décantation, les eaux usées sont traitées dans un marais artificiel composé principalement de végétation spécifique et d'un milieu filtrant d'une épaisseur d'environ 0,6 m (figure 1-1).

La plante spécifiquement recommandée est le roseau commun (*Phragmites australis*) car les conditions d'opération du marais artificiel sont favorables à sa croissance. En effet, les phases d'inondation et de sécheresse se comparent bien avec les caractéristiques du milieu naturel du roseau commun. Les racines de la plante assimilent certains éléments nutritifs dans les eaux usées. La plante aide ainsi à la purification des eaux. Cette plante existe en abondance au Québec. Elle est donc la plus couramment utilisée et son comportement dans ce type de procédé est bien connu.

Le milieu filtrant est un mélange homogène ayant une bonne capacité d'assainissement des eaux usées, spécialement dans l'enlèvement du phosphate, et une conductivité hydraulique adéquate. La vitesse de percolation du milieu filtrant se maintient normalement à environ 1,0 m/jour pendant toute la période de l'utilisation d'un marais qui est environ de 20 ans. La vitesse de percolation initiale du milieu filtrant doit donc être plus grande que 1,0 m/jour en raison du compactage subséquent du marais artificiel et du colmatage partielle du sol par les bactéries anaérobiques (Villeneuve, 1992). La capacité filtrante et nettoyante du milieu filtrant dans les marais artificiels est donc utilisée pour la purification des eaux usées. Cependant, les résultats actuels pour la déphosphatation dans

les marais sont très variables en fonction du type de milieu filtrant. Les facteurs pour assurer un bon enlèvement à long terme des phosphates ne sont pas bien compris et sont difficilement contrôlables.

Le présent travail vise donc à sélectionner, parmi certains matériaux industriels recyclables, le milieu filtrant qui semble correspondre aux critères suivants:

- Le milieu filtrant doit avoir une capacité suffisante d'assainissement des eaux usées municipales lors de l'utilisation dans un marais artificiel. La concentration en P_{tot} dans les effluents du marais artificiel ne doit pas être supérieure à 1,0 mg/L.
- Le milieu filtrant doit posséder une conductivité hydraulique adéquate afin de maintenir une vitesse de percolation d'environ 1,0 m/jour dans les marais artificiels.
- Le milieu filtrant utilise les matériaux industriels recyclables. De grandes quantités de ceux-ci sont disponibles et peu dispendieux.
- Le milieu filtrant ne doit pas ajouter de contaminants dans les effluents des eaux usées.
- Après l'utilisation dans les marais artificiels, le milieu filtrant peut être utilisé pour l'amendement des sols en agriculture.

Dans cette étude, les essais préliminaires sont effectués en utilisant les solutions standards de phosphate afin de tester la capacité de sorption des phosphates par filtration du milieu filtrant. Pour s'assurer que le milieu filtrant convienne au marais artificiel, il est

ensuite testé en laboratoire pendant quelques mois dans des conditions similaires à celles retrouvées dans les marais artificiels pour le traitement des eaux usées municipales. Ces derniers résultats ne font pas partie de ce mémoire.

1-3 Objectifs du travail

Les objectifs du travail:

1. Sélectionner un milieu filtrant adéquat pour la déphosphatation par filtration d'une solution standard de phosphate.
2. Étudier les isothermes de sorption des phosphates du milieu filtrant sélectionné pour les solutions standards de phosphate, les eaux usées brutes municipales et les eaux usées tertiaires.
3. Étudier certains facteurs ayant un effet potentiel sur la capacité de sorption des phosphates du milieu filtrant sélectionné.
4. Établir des hypothèses pouvant expliquer les mécanismes de sorption impliqués dans le procédé de traitement des eaux usées par le milieu filtrant sélectionné.

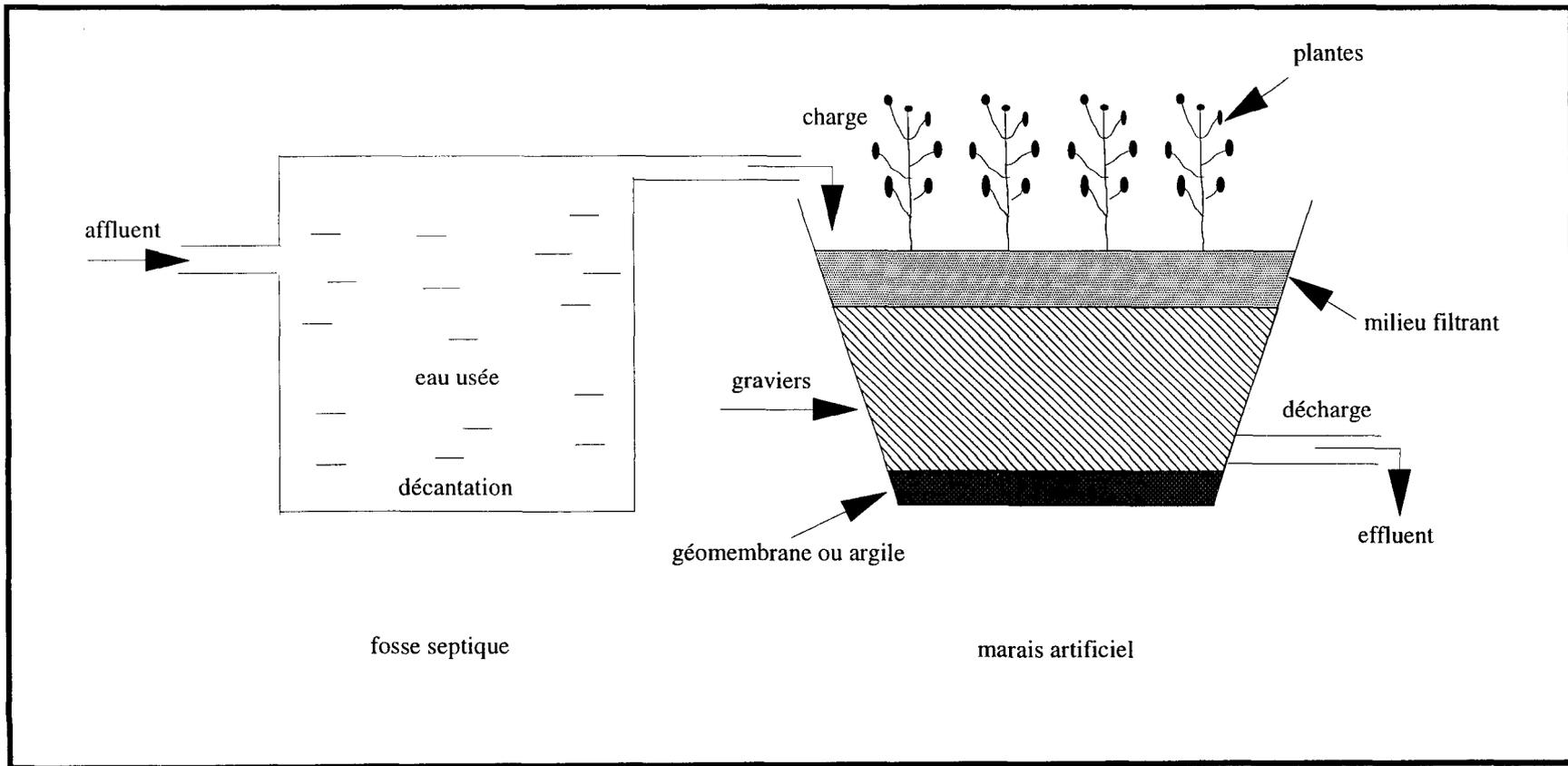


Figure 1-1 Schéma du traitement des eaux usées dans le marais artificiel. (Adapté de Villeneuve, 1992)

CHAPITRE II

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Chapitre II

MATÉRIELS ET MÉTHODES

2-1 Caractéristiques des échantillons des eaux usées municipales

Les échantillons des eaux usées brutes municipales proviennent de la ville d'Alma, Québec. Les échantillons des eaux usées tertiaires proviennent de la station d'épuration où les eaux usées brutes municipales ont subi un procédé d'assainissement dans les étangs aérés sans appliquant la méthode de déphosphatation. Le tableau 2-1 illustre les différentes caractéristiques des échantillons. La plupart des analyses sont effectuées dans le laboratoire du Dr. Michel J. Gagnon, sauf pour celles de DBO₅ et de phénols totaux qui furent réalisées chez le Laboratoire Eco-Santé Inc.. Il est à noter que la concentration en DBO₅ des échantillons est très faible.

Tableau 2-1. Caractéristiques des échantillons d'eaux usées

Eaux usées	pH	DBO ₅ (mg/L)	DCO (mg/L)	P totaux (mg/L)	P dissout (mg/L)	Phénols totaux (mg/L)	Alcalinité (mg CaCO ₃ /L)
Primaire	7,4	13,0	124,0	1,9	1,6	0,018	254,0
Tertiaire	7,3	8,8	38,0	1,6	1,2	0,003	156,0

Le tableau 2-2 illustre les teneurs en ions métalliques dans les échantillons des eaux usées qui sont mesurées dans le laboratoire de chimie de l'Université du Québec à Chicoutimi.

Tableau 2-2. Teneurs en ions métalliques dans les eaux usées

Eaux usées	[Fe ³⁺] (ppm)	[Na ⁺] (ppm)	[K ⁺] (ppm)	[Ca ²⁺] (ppm)	[Mg ²⁺] (ppm)
Primaire	0,3	107,0	6,0	48,0	10,0
Tertiaire	0,3	93,0	5,0	40,0	9,0

Les échantillons ont été conservés dans deux grandes fosses septiques en plastique ayant chacune un volume de 2 835 litres. La concentration de DBO₅ et de DCO de ces échantillons ont été surveillée pendant la période de l'utilisation afin d'assurer qu'il n'y a pas dégradation remarquée.

2-2 Caractéristiques des milieux filtrants

2-2-1 Définitions

Dans cette étude, plusieurs termes sont introduits pour décrire les différents matériaux utilisés lors du traitement des eaux usées. Les définitions de ces termes sont les suivantes:

- **Milieu réactionnel**: un matériau industriel recyclable ayant un bon potentiel de sorption des phosphates.

- **Support du milieu filtrant:** un substrat non réactionnel qui permet d'améliorer les conditions hydrauliques du milieu filtrant. Il est donc mélangé avec le milieu réactionnel pour former un milieu filtrant maintenant une conductivité hydraulique suffisante dans un marais artificiel lors du traitement des eaux usées. Il aide aussi à diminuer par filtration la concentration en DBO₅ et MES dans les eaux usées.

- **Milieu filtrant:** un mélange homogène du milieu réactionnel et du support. Il peut être utilisé dans un marais artificiel pour assurer l'assainissement des eaux usées selon l'exigence des normes gouvernementales.

2-2-2 Description des matériaux

- **Biofil organique:** c'est un matériau utilisé comme milieu réactionnel. Les échantillons de Biofil organique sont fournis par les Consultants RSA d'Alma. Les données sur la composition chimique d'un échantillon de Biofil organique sont fournies par RSA et présentées dans l'annexe C; le pourcentage de carbone organique dans les fractions de ce échantillon est analysé dans le laboratoire du Dr. Michel J. Gagnon et illustré dans l'annexe D; l'analyse du Biofil organique par diffraction aux rayons X est effectuée dans le laboratoire de diffraction R-X de l'Université du Québec à Chicoutimi et présentée dans l'annexe E. L'annexe F présente les Biofils répertoriés de différentes provenances.

- **Biofil minéral:** le Biofil organique est mis dans un four à 550 °C jusqu'à ce que les matières organiques soient entièrement brûlées. Le Biofil organique devient ainsi le Biofil minéral. L'analyse du Biofil minéral par diffraction aux rayons X est indiquée dans

l'annexe E; l'analyse du Biofil minéral par microscopie à balayage électronique est effectuée dans le laboratoire de métallurgie de l'Université du Québec à Chicoutimi et illustrée dans l'annexe G.

- Boues rouges: elles sont des résidus de la fabrication de l'aluminium. Elles sont utilisées comme milieu réactionnel lors des essais. Les échantillons des boues rouges sont fournis par l'usine Vaudreuil d'Alcan à Jonquière. La granulométrie des boues est indiquée dans l'annexe H; la composition minérale ainsi que la densité et la surface spécifique des boues rouges, de même que la composition chimique de ces échantillons sont fournis respectivement dans les annexes I et J. Ces données proviennent de l'usine Vaudreuil d'Alcan, Jonquière. L'analyse des boues rouges par microscopie à balayage électronique est effectuée dans le laboratoire de métallurgie de l'Université du Québec à Chicoutimi et illustrée dans l'annexe K.

- Tourbe: la tourbe de sphaigne est recommandée par le CQVB (Centre québécois de valorisation de la biomasse) pour former un Biofiltre à base de tourbe lors du traitement des eaux usées des petites municipalités. La tourbe retient les matières en suspension et agit comme une résine naturelle capable de fixer plusieurs types de polluants (CQVB, 1994). Les échantillons de tourbe de mousse de sphaigne de marque Botanix est fourni par la compagnie Les Industries Nobel Inc..

- Sable: le sable est utilisé comme support du milieu filtrant. Dans cette étude, les échantillons de sable proviennent du campus de l'Université du Québec à Chicoutimi. La granulométrie du sable utilisé est mesurée dans le laboratoire du Dr. Michel J. Gagnon et apparaît à l'annexe L.

- Bran de scie: le bran de scie qui a une grande conductivité hydraulique est aussi testé comme support du milieu filtrant. Les échantillons de bran de scie sont fournis par la compagnie Coopérative Agro-Alimentaire du Saguenay Lac St-Jean.

- Calcite du Nord: c'est un échantillon de calcite utilisé par le laboratoire de diffraction R-X de l'Université du Québec à Chicoutimi. L'analyse de la granulométrie est effectuée dans le laboratoire du Dr. Michel J. Gagnon. Les teneurs en ions calcium et magnésium de ces échantillons sont mesurées dans le laboratoire de chimie de l'Université. Les résultats sont illustrés à l'annexe M.

2-3 Déphosphatation de la solution standard de phosphate par les milieux filtrants sur les micro-colonnes

2-3-1 Principe

Les essais sur les micro-colonnes ont pour but de mesurer la conductivité hydraulique et la capacité de sorption des phosphates en fonction du temps pour différents milieux filtrants.

Chaque micro-colonne est remplie avec un type de milieu filtrant sélectionné. Les milieux filtrants suivants sont testés:

Micro-colonne S-1: 100 % de sable fin

Micro-colonne M-1: Mélange de 7 % de boues rouges et de 93 % de sable fin

Micro-colonne M-2: Mélange de 7 % de Biofil organique et de 93 % de sable fin

Micro-colonne M-3: Mélange de 7 % de tourbe et de 93 % de sable fin

Micro-colonne M-25: Mélange de 75 % de Biofil organique et de 25 % de bran de scie

Micro-colonne M-30: 100 % de Biofil organique

Une solution standard de phosphate de 15,0 mg/L est préparée en laboratoire en utilisant de l'eau déminéralisée. On laisse ensuite cette solution s'écouler à travers les micro-colonnes. Les effluents sont recueillis dans des fioles jaugées. La concentration de phosphate dans chaque fiole jaugée est mesurée jusqu'à ce qu'elle dépasse 1,0 mg/L ; le temps de remplissage de chaque fiole est mesuré et la vitesse de percolation à travers la micro-colonne est calculée en faisant le rapport du volume de chaque fiole jaugée sur le temps de remplissage de celle-ci. Quand la vitesse de percolation de la micro-colonne devient plus stable, une vitesse moyenne est ensuite calculée en utilisant les valeurs mesurées dans toutes les fioles jaugées.

Le milieu filtrant qui a la plus grande capacité de sorption des phosphates et une vitesse d'écoulement acceptable est sélectionné pour les essais avec les eaux usées.

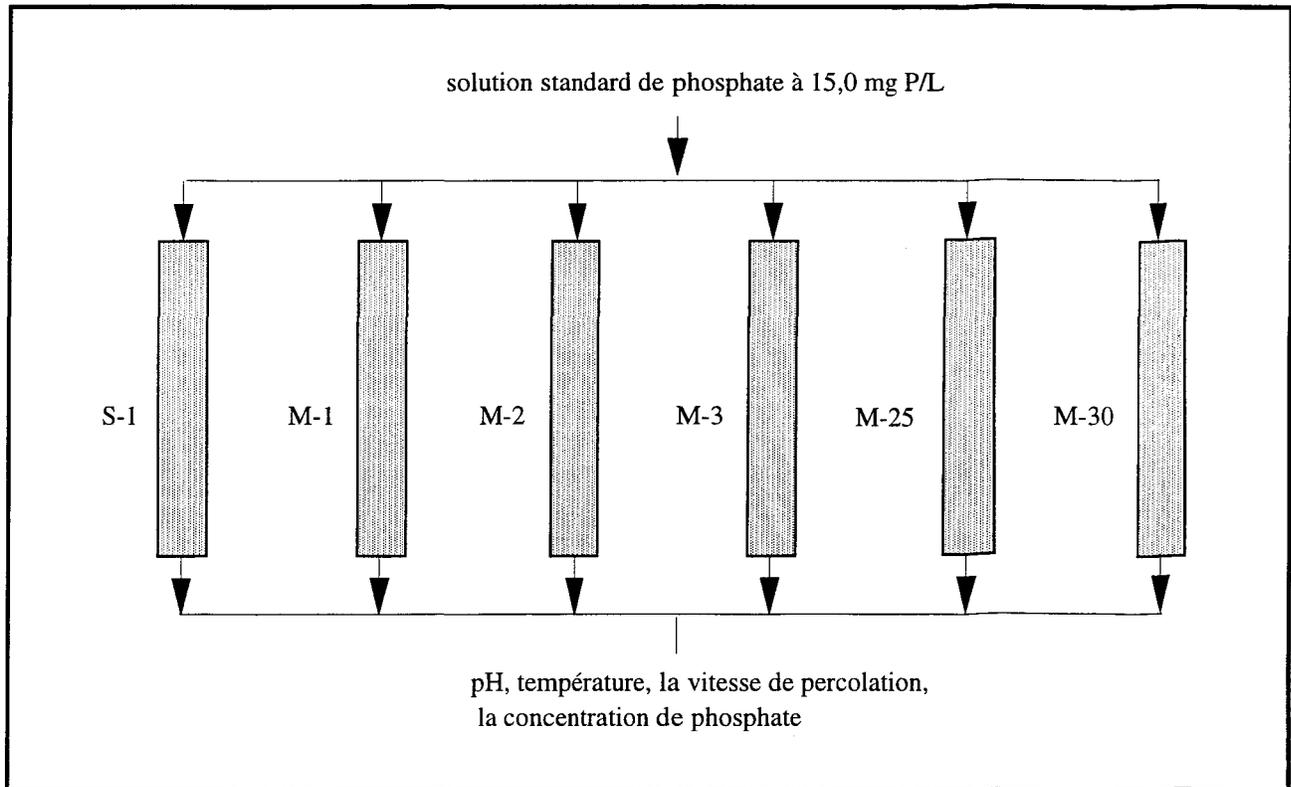


Figure 2-1 Essais sur les micro-colonnes pour sélectionner le meilleur milieu filtrant.

2-3-2 Appareillage et préparation de la solution standard de phosphate

Le schéma de la micro-colonne est illustré à la figure 2-2. Tous les diamètres mentionnés sont internes. Les micro-colonnes sont en PYREX et fabriquées dans le laboratoire de chimie de l'Université du Québec à Chicoutimi.

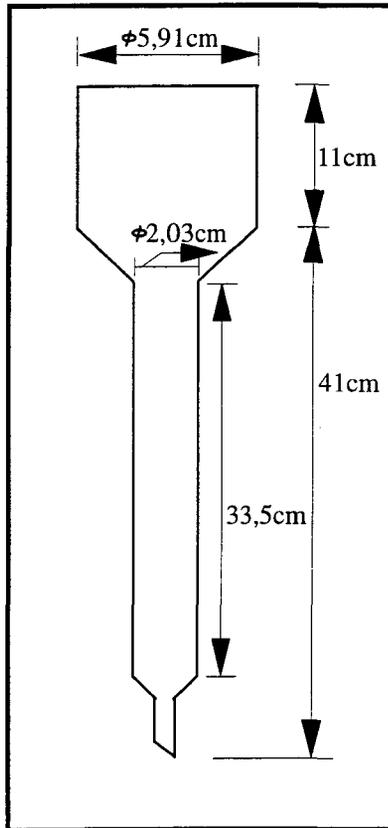


Figure 2-2 Schéma de la micro-colonne.

Préparation de la solution standard de phosphate:

Toutes les concentrations des solutions de phosphate sont exprimées sous la forme de phosphore en [mg/L] dans cette étude. Pour la solution standard de phosphate,

la concentration de phosphate(mg/L) = $[(X/136,09) * 30,97] * 1000 / V$

où X: le poids du sel de KH_2PO_4 (g)

et V: le volume de la solution (L)

La préparation de la solution mère de phosphate de 1000 mg/L: dans une fiole jaugée de 2 L, dissoudre 8,788 g de KH_2PO_4 dans 1,8 L d'eau déminéralisée et compléter au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée.

Les solutions standards de phosphate de 15,0 mg/L ou d'autres concentrations peuvent être diluées à partir de la solution mère.

2-3-3 Remplissage de la micro-colonne et filtration de la solution standard de phosphate dans la micro-colonne

Les procédures de remplissage et de filtration de la micro-colonne sont les suivantes:

- Mettre une épaisseur de 2 cm de laine de verre au fond de chaque micro-colonne afin d'empêcher la migration des particules fines hors de la micro-colonne lors des essais.
- Introduire lentement et régulièrement le mélange homogène du milieu filtrant tout en frappant légèrement la micro-colonne afin de permettre une sédimentation uniforme. Remplir toutes les colonnes jusqu'à une hauteur de 25 cm.
- Passer environ 500 mL d'eau déminéralisée pour saturer en eau le milieu filtrant. Introduire la solution standard de phosphate de 15,0 mg/L dans la colonne jusqu'à l'obtention d'une hauteur d'eau d'environ 8 cm au-dessus du milieu filtrant.
- Éliminer les premiers 10 mL de l'effluent de la micro-colonne et récupérer les effluents suivants dans les fioles jaugées de 50 mL ou 100 mL.

- Déterminer la concentration de phosphate de chaque fiole jusqu'à ce qu'elle excède 1,0 mg/L. Mesurer le débit à la sortie de la micro-colonne en chronométrant le remplissage des fioles. En général de 3 à 5 jours d'opération sont nécessaires afin d'obtenir une vitesse de percolation relativement stable.

- Arrêter toutes les micro-colonnes durant la nuit en maintenant la hauteur d'eau au-dessus du milieu filtrant constante (environ 8 cm).

2-4 Dosage de la concentration de phosphate par colorimétrie

2-4-1 Principe

Les solutions de phosphate sont d'abord colorées par réaction avec un réactif approprié. Un spectrophotomètre est ensuite utilisé pour mesurer l'absorbance de la radiation de ces solutions. Les concentrations de phosphate dans les solutions sont proportionnelles avec l'absorbance de celles-ci selon la loi de Beer,

$$A = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) = abC$$

où:

A: absorbance de la radiation

I: intensité de la radiation non-absorbée

I_0 : intensité de la radiation à l'entrée

a: capacité d'absorption du composé dans la solution

b: chemin optique à travers la solution

C: concentration du composé dans la solution

Selon les méthodes standards pour examiner l'eau et les eaux usées (Greenberg et al., 1992), la méthode colorimétrique à l'acide vanado-molybdophosphorique est utilisée pour mesurer les concentrations de phosphate dans les solutions standards de phosphate, tandis que la méthode de persulfate avec l'acide vanado-molybdophosphorique est utilisée pour mesurer les concentrations de phosphate dans les échantillons des eaux usées. Ces méthodes sont surtout utilisées pour analyser les concentrations de phosphate de l'ordre de 1,0 à 20,0 mg P/L. Les échantillons contenant plus que 20,0 mg P/L de phosphate peuvent être dilués avant d'utiliser ces méthodes.

Les courbes de calibration sont établies en mesurant l'absorbance des solutions standards de phosphate. La concentration de phosphate d'un échantillon peut ainsi être obtenue en mesurant la valeur d'absorbance et en vérifiant la valeur de concentration de phosphate sur la courbe de calibration.

2-4-2 Appareillage et réactifs

Spectrophotomètre: Bausch & Lomb, Modèle SPECTRONIC 21 DV

Lampe: tungstène Longueur d'onde: 420 nm

Préparation du réactif vanadate-molybdate:

Solution 1: Dans un bêcher de 500 mL, dissoudre 25,00 g de molybdate d'ammonium, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dans 300 mL d'eau déminéralisée.

Solution 2: Dans un bêcher de 1 L, dissoudre 1,25 g de métavanadate d'ammonium, NH_4VO_3 , dans 300 mL d'eau déminéralisée portée à ébullition. Refroidir et ajouter 330 mL de HCl concentré. Refroidir la solution à la température ambiante.

Transférer la solution 1 dans la solution 2, mélanger et diluer jusqu'à 1 litre.

2-4-3 Méthode colorimétrique à l'acide vanado-molybdophosphorique et digestion d'échantillon au persulfate

Méthode colorimétrique à l'acide vanado-molybdophosphorique

- Filtrer chaque échantillon sur un filtre de 0,45 μm de porosité, de type HA, Millipore.
- Pipetter 30 mL d'échantillon contenant entre 1,0 et 20,0 mg/L de phosphate dans un ballon volumétrique de 50 mL.
- Ajouter 10 mL de réactif vanadate-molybdate et compléter avec de l'eau déminéralisée. Attendre au moins 10 minutes ou plus avant la mesure au spectrophotomètre.

Digestion des échantillons des eaux usées

Le procédé de digestion est essentiel afin de détruire complètement les matières organiques dans les eaux usées. Les phosphates combinés avec les matières organiques sont ainsi libérés comme orthophosphate. La réaction de coloration des phosphates dans les eaux

usées devient aussi efficace qu'en eau pure. La concentration totale de phosphate peut ainsi être effectivement déterminée.

- Filtrer chaque échantillon sur un filtre de 0,45 μm de porosité, de type HA Millipore.

- Dans un ballon volumétrique de 150 mL, pipetter 50 mL d'échantillon, bien mélanger et ajouter une goutte de phénolphaléine. Si l'échantillon devient rouge, ajouter juste assez de solution de H_2SO_4 30 % (v/v) pour rendre l'échantillon incolore. Pipetter ensuite 1 mL de H_2SO_4 30 % et ajouter 0,40 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

- Faire bouillir cet échantillon sur une plaque chauffante durant 30 à 40 minutes ou jusqu'à un volume final de 10 mL. Laisser refroidir à la température de la pièce et diluer à 30 mL avec de l'eau déminéralisée.

- Ajouter une goutte de phénolphaléine et neutraliser jusqu'à faible coloration rose avec NaOH à 1,0 N.

- Transférer cet échantillon dans une fiole jaugée de 100 mL, compléter avec de l'eau déminéralisée.

- Appliquer la méthode colorimétrique à l'acide vanado-molybdophosphorique pour déterminer l'absorbance de cet échantillon sur le spectrophotomètre.

2-4-4 Calculs

La figure 2-3 indique la courbe de calibration de phosphate en utilisant la méthode de l'acide vanado-molybdophosphorique. La figure 2-4 illustre la courbe de calibration en utilisant la méthode de persulfate avec l'acide vanado-molybdophosphorique. Les solutions standards de phosphate sont préparées et les concentrations peuvent être calculées comme suivantes.

Pour les solutions standards de phosphate,

$$P_{\text{tot}} \text{ (mg/L)} = P'_{\text{tot}} \text{ (mg/L)} * 50 \text{ (mL)} / 30 \text{ (mL)}$$

P_{tot} (mg/L): la concentration totale de phosphate d'échantillon.

P'_{tot} (mg/L): la concentration totale de phosphate obtenue par la courbe de calibration (Figure 2-3) en mesurant l'absorbance de la solution selon la méthode de l'acide vanado-molybdophosphorique.

Pour les échantillons des eaux usées,

$$\begin{aligned} P_{\text{tot}} \text{ (mg/L)} &= P'_{\text{tot}} \text{ (mg/L)} * [100 \text{ (mL)} / 50 \text{ (mL)}] * [50 \text{ (mL)} / 30 \text{ (mL)}] \\ &= P'_{\text{tot}} \text{ (mg/L)} * 100 / 30 \end{aligned}$$

P_{tot} (mg/L): la concentration totale de phosphate des échantillons.

P'_{tot} (mg/L): la concentration totale de phosphate obtenue par la courbe de calibration (Figure 2-4) en mesurant l'absorbance de la solution selon la méthode de persulfate avec l'acide vanado-molybdophosphorique.

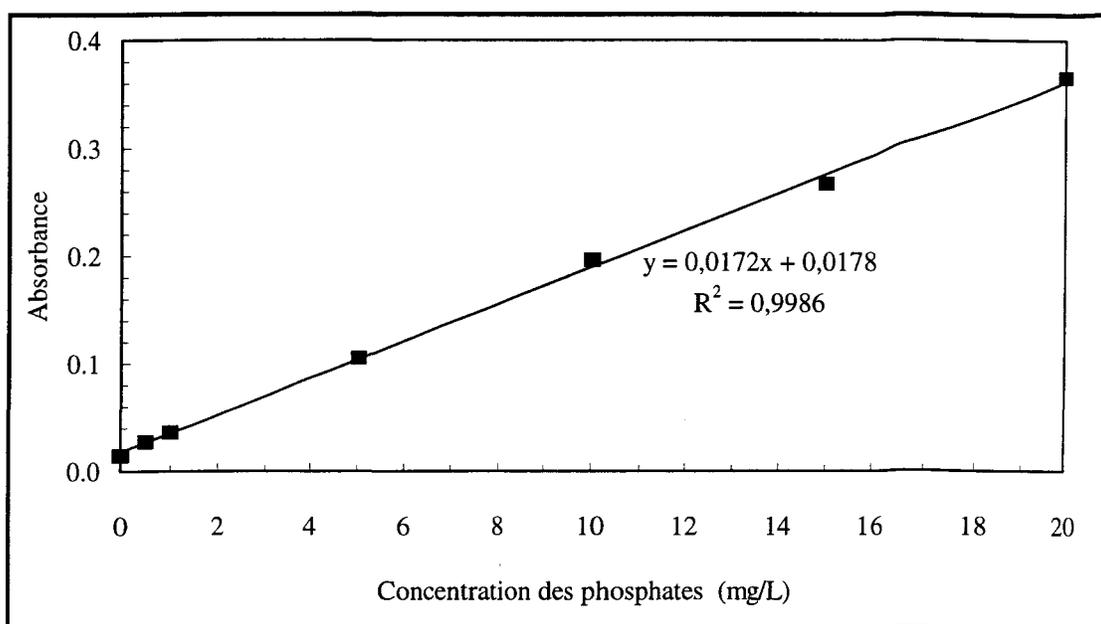


Figure 2-3 Courbe de calibration pour phosphates (méthode de l'acide vanado-molybdophosphorique).

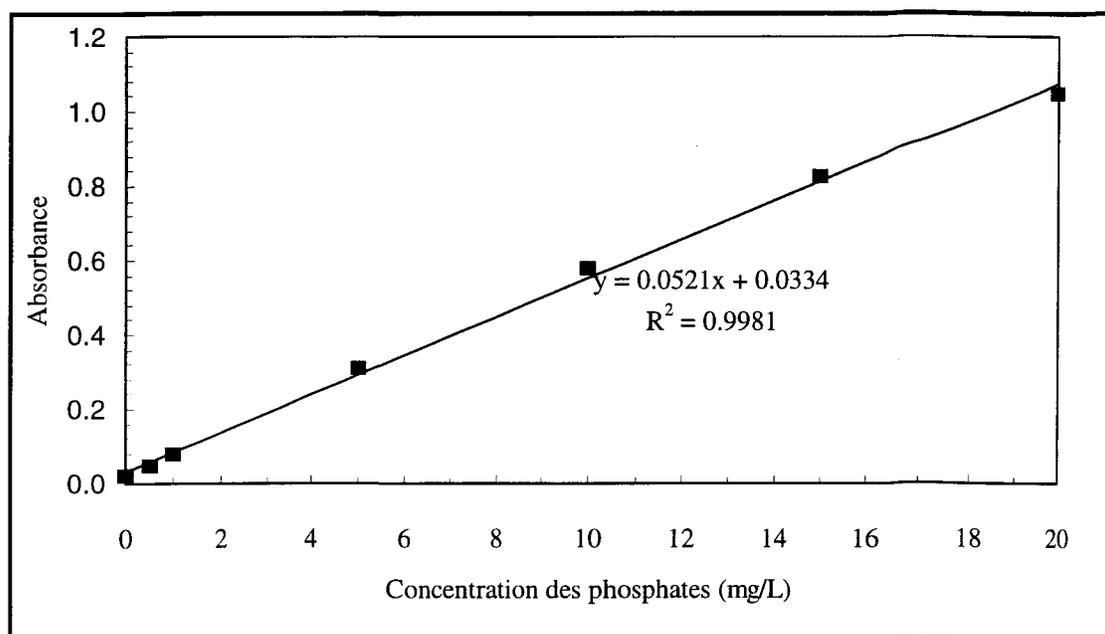


Figure 2-4 Courbe de calibration pour phosphates (méthode de persulfate avec l'acide vanado-molybdophosphorique).

2-5 Dosage des ions métalliques (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Na^+ , K^+)

Dans cette étude, les concentrations des ions Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} sont déterminées par absorption atomique tandis que celles des ions Na^+ , K^+ sont déterminées par émission de flamme. Pour obtenir de meilleurs résultats, il faut utiliser les concentrations des solutions standards et celles des échantillons dans l'intervalle de la concentration optimale du spectromètre. Cet intervalle peut être accru par la dilution des solutions.

Les échantillons sont tous filtrés sur un filtre de $0,45 \mu m$ de porosité de type HA Millipore avant les mesures. Certains éléments et ions dans les échantillons (phosphate, sulfate, aluminium et silicium, etc...) peuvent diminuer la sensibilité des mesures des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} par spectrophotométrie d'absorption atomique (Willard et al., 1981). Une solution de strontium à la concentration de 1 000 ppm est utilisée dans ces échantillons pour éliminer les interférences. Les précisions obtenues pour les mesures de 5,00 ppm de fer, 5,00 ppm de calcium et 1,00 ppm de magnésium sont respectivement 0,19 ppm, 0,05 ppm et 0,009 ppm. La méthode de photométrie à flamme permet de détecter une concentration minimale de 0,1 ppm pour les ions Na et K (Greenberg et al., 1992)

2-5-1 Appareillage et courbes de calibration des ions métalliques

Photomètre à flamme: Modèle 410 C, Ciba Corning Diagnostics S.A.

Gaz: propane, pression $2,06 \times 10^5$ Pascal, débit 0,4 L / minute.

Air: pression $1,02 \times 10^5$ Pascal, débit 6,0 L / minute.

Filtres: Na, K, Li

Spectrophotomètre d'absorption atomique: S-11, Instrumental laboratory.

Gaz: acétylène, pression $1,08 \times 10^5$ Pascal, débit 0,6 L / minute.

Air: pression $3,43 \times 10^5$ Pascal, débit 6,1 L / minute.

Lampes: lampe à cathode creuse, Fe, Mg, Ca

Une courbe de calibration est déterminée pour chaque ion métallique, en utilisant des solutions standards de cet ion. Les solutions standards sont préparées en diluant les étalons des ions de concentration de 1 000 ppm vendus par la compagnie BDH Inc.. Les courbes de calibration de ces ions sont illustrées aux figures 2-5, 2-6, 2-7, 2-8 et 2-9.

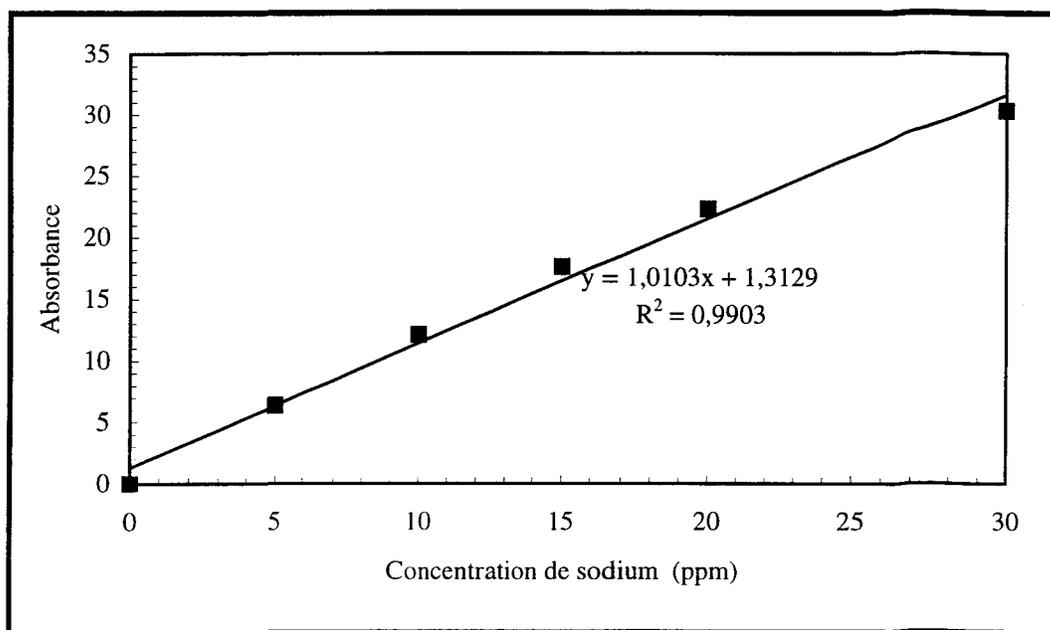


Figure 2-5 Courbe de calibration pour le sodium.

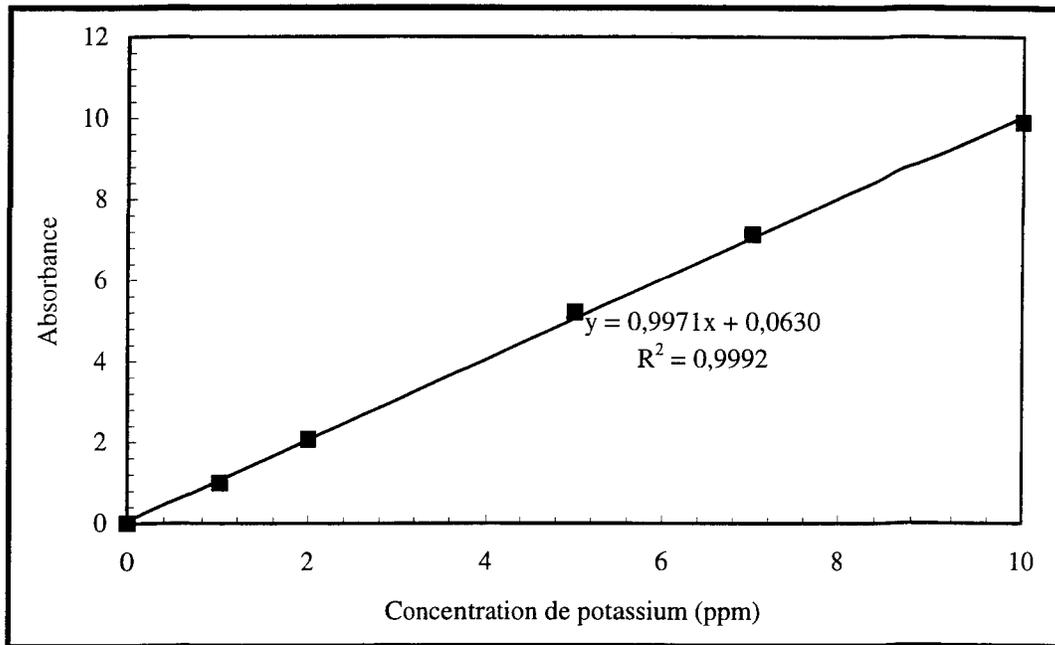


Figure 2-6 Courbe de calibration pour le potassium.

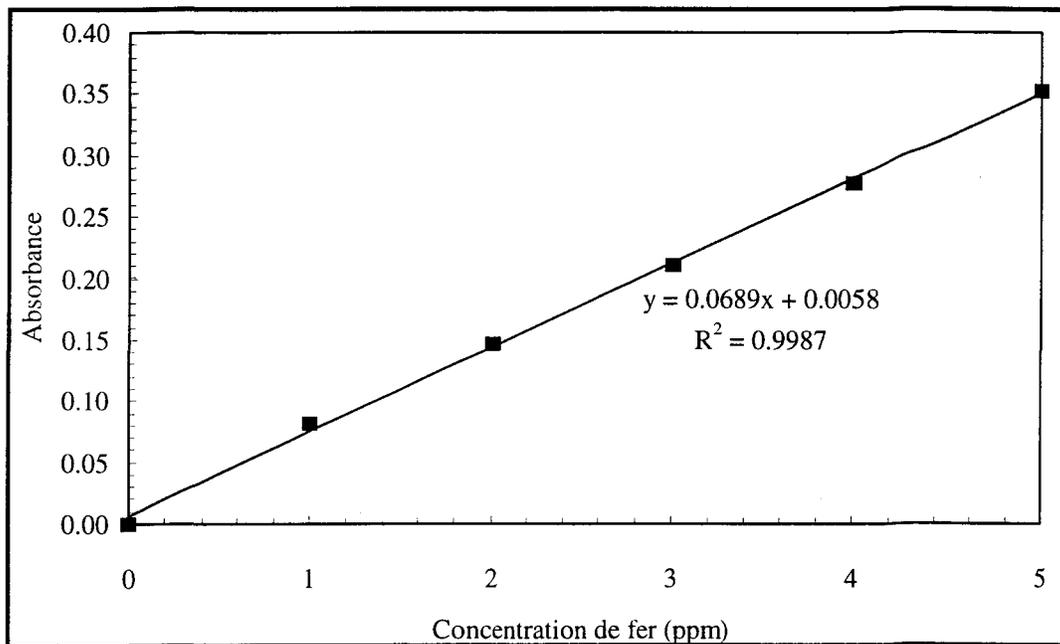


Figure 2-7 Courbe de calibration pour le fer.

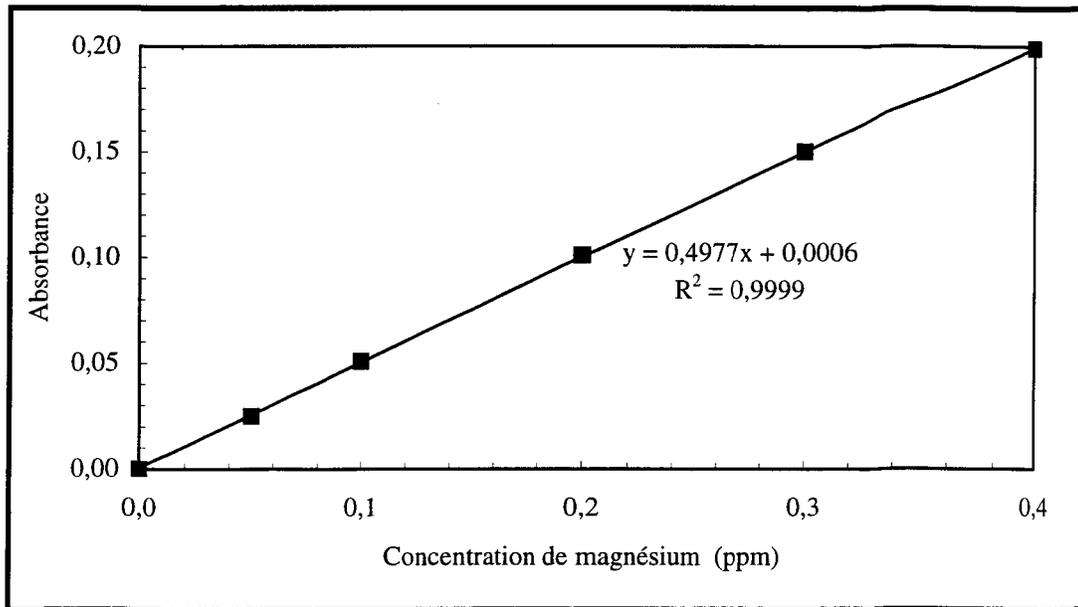


Figure 2-8 Courbe de calibration pour le magnésium.

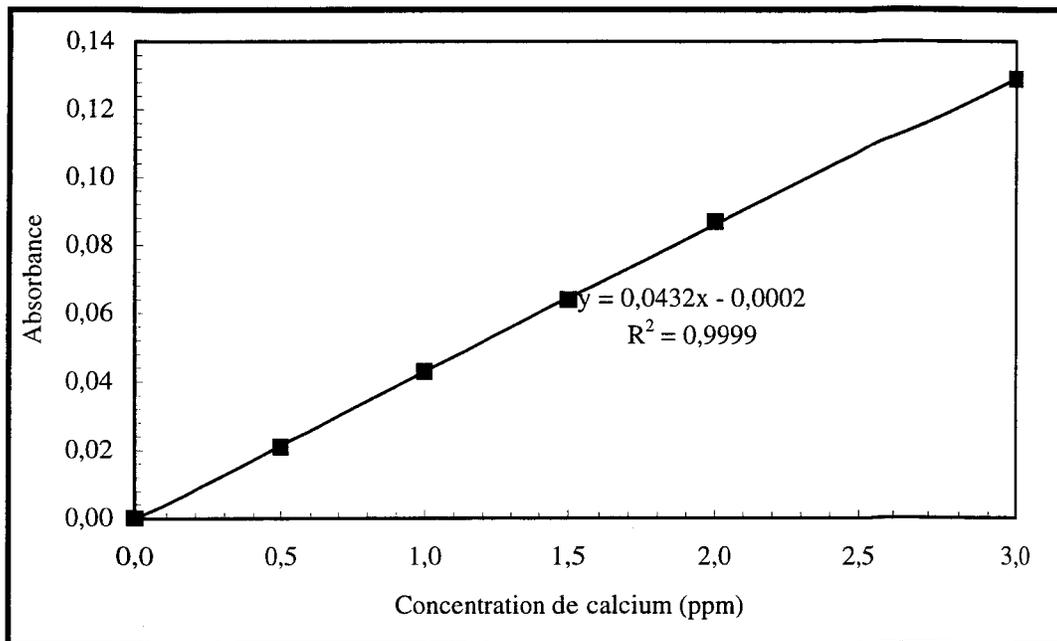


Figure 2-9 Courbe de calibration pour le calcium.

2-6 Détermination de la capacité de sorption des phosphates sur les milieux réactionnels en fonction de certains facteurs

2-6-1 Détermination de la cinétique de sorption des phosphates des différents milieux réactionnels

Les capacités de sorption en fonction du temps sont étudiées individuellement par le Biofil organique, le Biofil minéral et les boues rouges. Chaque étape s'effectue comme suit:

- Dans un erlenmeyer, ajouter une quantité connue de milieu réactionnel, verser 2 L de solution standard de phosphate de concentration connue et agiter cette solution à l'aide d'agitateurs magnétiques lors de l'essai.
- Chronométrer le temps immédiatement, prélever des aliquotes de solution à des intervalles fixés.
- Filtrer chaque échantillon sur un filtre prépesé de 0,45 microns de porosité, de type HA Millipore. Déterminer la concentration de phosphate du filtrat. Sécher et peser les filtres afin de déterminer la quantité de matériau perdue. Les quantités de matériaux perdus et les volumes des échantillons prélevés lors de l'échantillonnage des aliquotes sont prises en considération dans les calculs.
- Maintenir la température constante lors de l'essai. Le pH des solutions n'est pas contrôlé mais suivi.

2-6-2 Détermination des isothermes de sorption des phosphates de différents milieux réactionnel

- Pour chaque milieu réactionnel (le Biofil organique, le Biofil minéral, et les boues rouges), préparer 5 solutions standards de phosphate, ayant des concentrations en mg/L de 15,0 à 450,0. Transférer ces 5 solutions dans des erlenmeyers.
- Tamponner ces solutions avec une concentration de 0,1 N de Tris-(hydroxyméthyl-méthylamine). Ajouter à ces solutions une quantité connue de milieu réactionnel. Agiter les solutions à l'aide d'agitateurs magnétiques pendant le nombre d'heures requis pour atteindre l'équilibre.
- Mesurer la concentration de phosphate initiale et finale comme lors de l'étape 3 de la section 2-6-1. Le pH des solutions est suivi.

2-6-3 Détermination des capacités de sorption des phosphates sur le Biofil organique et le Biofil minéral à différents pH

- Dans un erlenmeyer, transférer une solution standard de phosphate de concentration connue, tamponner la solution avec une concentration de 0,1 N de Tris-(hydroxyméthyl-méthylamine).
- Ajuster le pH de la solution à l'aide d'un pH-mètre, en utilisant une solution de 0,1 N de HCl et une solution de 0,1 N de NaOH.

- Préparer ainsi 7 solutions de phosphate ayant un pH de 4,0 à 10,0 et ajouter une quantité connue de milieu réactionnel. Agiter ces solutions à l'aide d'agitateurs magnétiques pendant le nombre d'heures requis pour atteindre l'équilibre.

- Mesurer les concentrations de phosphate comme lors de l'étape 3 de la section 2-6-1.

2-6-4 Détermination des capacités de sorption des phosphates sur le Biofil organique et le Biofil minéral à différentes températures

- Maintenir une température de $7^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ dans une chambre froide.

- Ajouter une quantité connue de matériau dans un erlenmeyer de verre, transférer 2 L de solution standard de phosphate de concentration connue et agiter cette solution pendant le nombre d'heures requis pour atteindre l'équilibre.

- Mesurer les concentrations de phosphate comme lors de l'étape 3 de la section 2-6-1 .

- Répéter la même procédure à la température de 14°C et 21°C .

2-6-5 Détermination des isothermes de sorption des phosphates sur le Biofil organique et le Biofil minéral avec différents types d'eaux usées

- Mesurer la concentration initiale en phosphate de toutes les solutions utilisées comme lors de l'étape 3 de la section 2-6-1 ainsi que le pH.

- Ajouter dans un erlenmeyer une quantité connue du matériau. Maintenir une agitation constante à l'aide d'un agitateur magnétique.

- Mesurer le pH et les concentrations de phosphate des différents types d'eaux usées après 3 jours. Le pH de la solution n'est pas contrôlé car le tampon Tris-(hydroxyméthyl-méthylamine) semble réagir avec la matrice des eaux usées ce qui interfère lors des mesures de phosphate avec les méthodes colorimétriques.

2-7 La méthode statistique utilisée

Le test de signification de la régression est introduit pour vérifier le degré de signification des modèles linéaires simples utilisés pour décrire la sorption des phosphates sur les milieux réactionnels.

Dans cette étude, l'analyse de variance est utilisée pour vérifier la signification de la régression (Scherrer, 1984). La variance totale de Y est scindée en ses deux composantes: la variance expliquée par la régression, et celle due à une multitude d'autres facteurs non étudiés dans le modèle de régression qui est nommé la variance résiduelle ou variance due aux erreurs.

Tableau 2-3. Tableau d'analyse de variance pour vérifier la signification de coefficient de corrélation r^2 (Scherrer, 1984)

Source de variation	Somme des carrés des écarts SCE	Nombre de degrés de liberté	Variance
Totale	$SCET = \sum(Y_i - Y_m)^2$	n-1	S^2_y
Due à la régression	$SCER = \sum(Y_i' - Y_m)^2$	1	$S^2_{yR} = SCER$
Résiduelle	$SCEE = \sum(Y_i - Y_i')^2$	n-2	$S^2_e = SCEE / (n-2)$

Y_i : la valeur obtenue par l'expérience

Y_i' : la valeur estimée en utilisant l'équation de régression

Y_m : la valeur moyenne des données de Y_i

SCET: dispersion totale de Y.

SCEE: dispersion autour de la régression.

SCER: dispersion due à la régression.

Les hypothèses se formulent comme suit:

H_0 : la régression n'est pas significative.

H_1 : la régression est significative.

On calcule le rapport $F_c = S^2_{yR} / S^2_e$ et on le compare à F_α qui obéit à la loi de Fisher-Snedecor à $v_1 = 1$ et $v_2 = (n-2)$ degrés de liberté. Si F_c est inférieure à F_α , l'hypothèse H_0 est acceptée. C'est-à-dire, le modèle de régression n'explique pas la variation de Y. Les deux variables Y et X sont donc indépendantes. Dans le cas inverse, on accepte H_1 en encourageant un risque d'erreur égal à α . Le modèle de régression explique au moins une partie de la variation de Y. Les deux variables sont liées. F_α se lit dans l'annexe N, la table de Fisher-

Snedecor pour $v_1 = 1$ et $v_2 = (n-2)$ degrés de liberté et α égal au seuil de signification désiré. De plus, le coefficient de corrélation r^2 nous donne le pourcentage de la variation de Y expliquée par cette régression.

CHAPITRE III

RÉSULTATS

Chapitre III

RÉSULTATS

3-1 Capacité de sorption des phosphates et vitesse de percolation des différents milieux filtrants

La capacité de sorption des phosphates et la conductivité hydraulique des milieux filtrants ont été obtenues au moyen de la filtration des solutions standards de phosphate sur les micro-colonnes.

3-1-1 Capacité de sorption des phosphates et vitesse de percolation en fonction des différents milieux filtrants

Le tableau 3-1 montre que le sable enlève très peu de phosphate, car la capacité de sorption des phosphates est de 15,6 mg P/ kg sable (colonne S-1). Dans cette étude, la sorption des phosphates par le sable peut être considérée négligeable. Pour les milieux filtrants ayant la même composition massique, 7% de milieu réactionnel et 93% de sable en tant que substrat de support (colonnes M-1, M-2 et M-3), le Biofil organique est le milieu réactionnel possédant la plus grande capacité de sorption des phosphates: la colonne M-2 (Biofil organique 7%, sable 93%) est environ 30 fois plus efficace que la colonne

M-1 (boues rouges 7%, sable 93%), et 20 fois plus efficace que la colonne M-3 (tourbe 7%, sable 93%) pour éliminer les phosphates dans la solution. Les colonnes M-25 et M-30 possèdent respectivement 75% et 100% de Biofil organique. Mais malgré leurs compositions massiques élevées en Biofil, elles ont des capacités de sorption des phosphates moindres que celle de la colonne M-2.

Les colonnes M-1 et M-3 ont des très petites vitesses de percolation qui sont environ de l'ordre de 1,2 à 1,5 m/jour. Cependant, la colonne M-2 possède une vitesse de percolation qui semble proche de la colonne S-1. C'est-à-dire que 7% de Biofil organique dans le sable diminue moins la vitesse de percolation du milieu filtrant que le 7% de boues rouges ou le 7% de tourbe mélangées avec le sable. Les colonnes M-25 et M-30 ont présenté les plus grandes vitesses de percolation qui sont de l'ordre de 18,5 m/jour à 20,7 m/jour.

Tableau 3-1. Capacité de sorption des phosphates et vitesse de percolation des colonnes

Numéro de la colonne	Masse du milieu filtrant (g)	Masse du mélange (g)	Capacité de sorption des phosphates (mg P/kg mélange)	Vitesse de percolation (m/jour)
S-1	100% Sable	144,4	15,6	7,3 ± 1,2
M-1	7% Boues Rouges avec 93% sable	131,2	199,0	1,5 ± 0,1
M-2	7% Biofil organique avec 93% sable	126,4	6142,6	5,9 ± 1,7
M-3	7% Tourbe avec 93% sable	103,9	309,4	1,2 ± 0,4
M-25	75% Biofil organique avec 25% Bran de scie	30,3	2600,7	20,7 ± 4,4
M-30	100% Biofil organique	41,0	4388,3	18,5 ± 5,4

3-1-2 Conductivité hydraulique en fonction des pourcentages de la composition des milieux réactionnels dans les milieux filtrants

La figure 3-1 montre que pour le milieu filtrant constitué de Biofil et de sable, la vitesse de percolation semble démontrer une tendance à la baisse de 7,3 m/jour à 2,0 m/jour quand le pourcentage de Biofil organique augmente jusqu'à 20%. Les tests ne sont pas effectués pour les milieux filtrants contenant plus que 20 % de Biofil organique étant donné que la vitesse de percolation devient trop petite pour la filtration des solutions. La vitesse de percolation semble cependant réaugmenter quand le pourcentage de Biofil organique dans le milieu filtrant atteint un certain niveau car, avec 100 % de Biofil, celle-ci réaugmente jusqu'à 18,5 m/jour. À la figure 3-2, pour le milieu filtrant contenant du Biofil et du bran de scie, la vitesse de percolation semble diminuer avec l'augmentation du pourcentage de Biofil. Le matériau bran de scie présente une grande variation de vitesse de percolation qui est de l'ordre de $95,4 \pm 74,6$ m/jour et n'est donc pas présenté à la figure 3-2. Quand le pourcentage de Biofil organique dans le bran de scie est plus grand que 50 %, la vitesse de percolation semble moins varier. Il faut remarquer que l'ordre de la vitesse de percolation présente une différence marquée entre le milieu filtrant Biofil-sable et celui du Biofil-bran de scie.

En raison du compactage du milieu filtrant dans les micro-colonnes pendant le remplissage, les vitesses de percolation de celui-ci pourraient diminuer. Les mesures de la vitesse de percolation au moyen des micro-colonnes ne sont pas directement applicables aux conditions existant dans les marais artificiels.

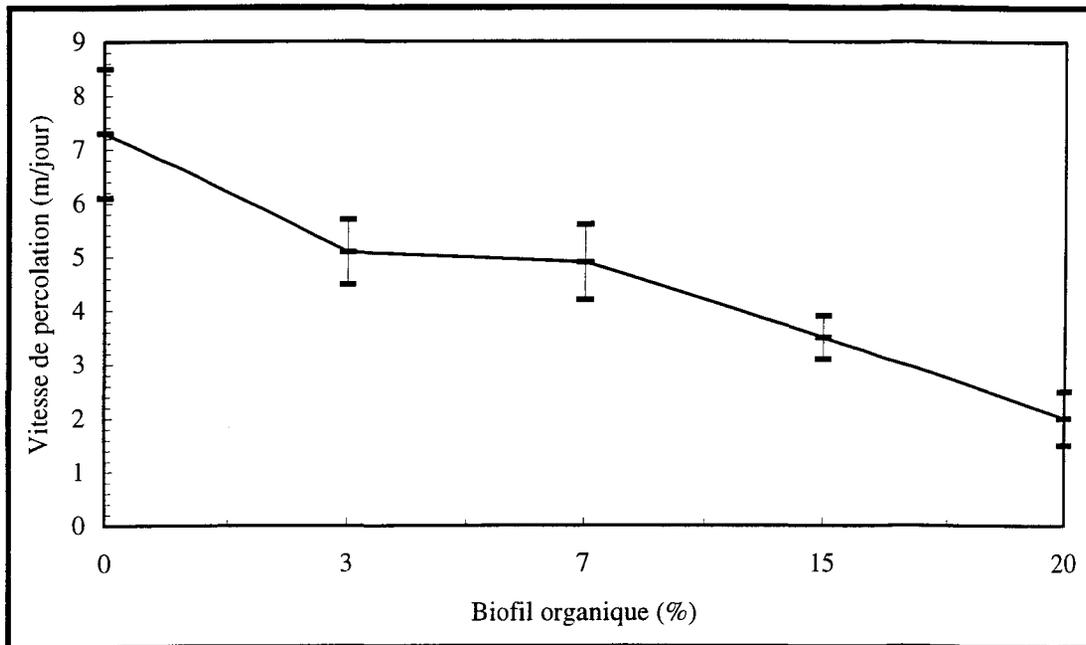


Figure 3-1 Vitesse de percolation du milieu filtrant (Biofil organique-sable) en fonction de la composition massique du Biofil organique.

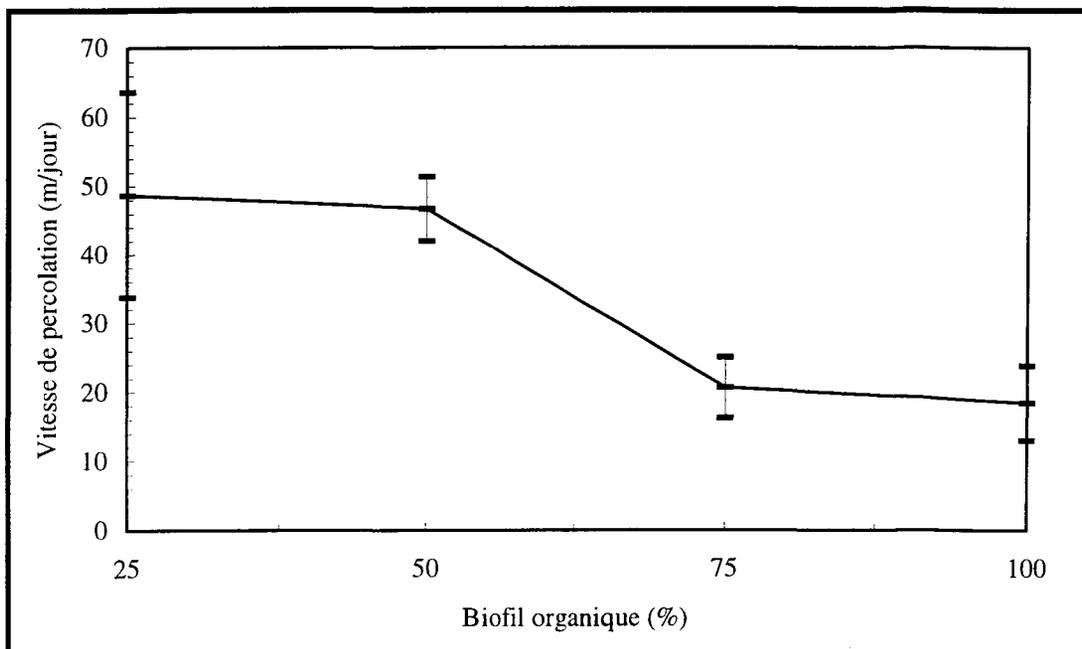


Figure 3-2 Vitesse de percolation du milieu filtrant (Biofil organique-bran de scie) en fonction de la composition massique du Biofil organique.

3-2 Capacité de sorption des phosphates en fonction du temps

La cinétique de la sorption des phosphates par un milieu réactionnel est présentée à la figure 3-3. La sorption est initialement très rapide sur le Biofil minéral et le Biofil organique. Lorsque le temps de contact augmente, l'augmentation de la capacité de sorption des phosphates ralentie graduellement. Après un certain temps, la capacité de sorption des phosphates varie peu. La sorption sur les boues rouges est faible et augmente relativement peu en fonction du temps.

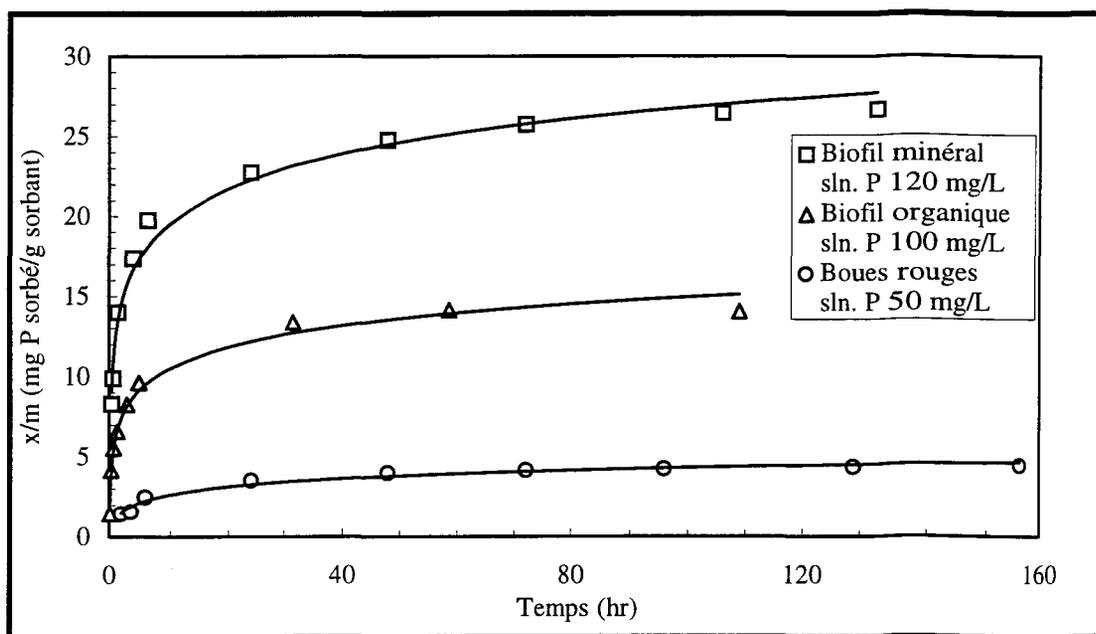


Figure 3-3 Sorption des phosphates (P) en fonction du temps.

Selon les données dans la figure 3-3, la relation entre le pourcentage de phosphate enlevé (R) et le temps de contact est calculée et illustrée à la figure 3-4. Pour le Biofil organique, 30 % de phosphate est retenu pendant la première heure; après six heures, environ 50 % de phosphate est adsorbé; R atteint 75% après 24 heures et varie peu ensuite. La vitesse de sorption des phosphates est plus rapide sur le Biofil minéral: R atteint environ 55 % pendant la première heure; 80 % après 6 heures et augmente plus lentement dans les jours suivants.

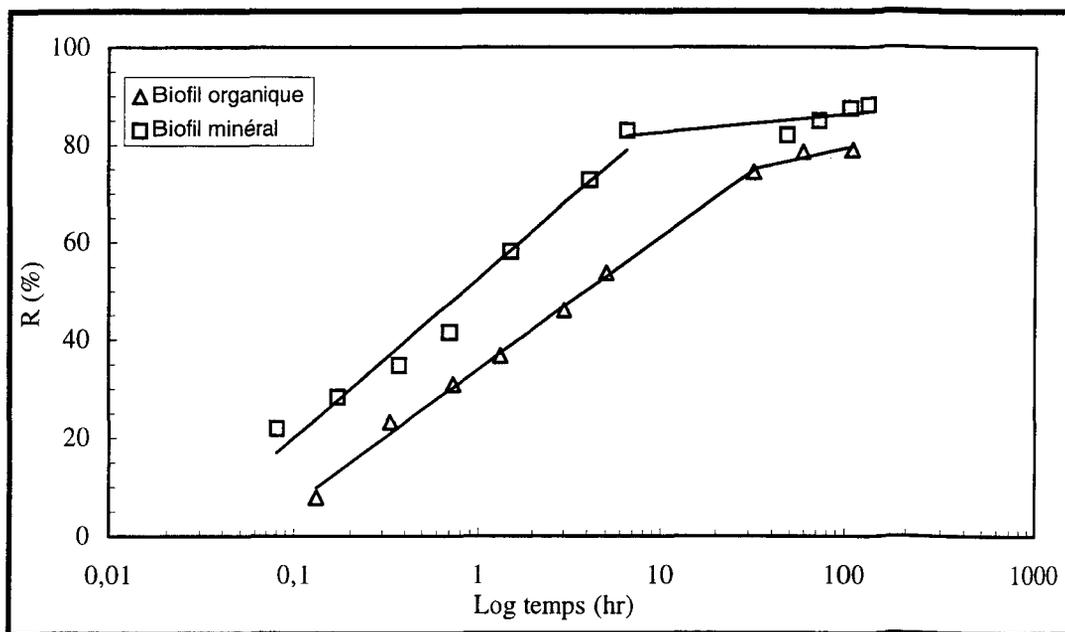


Figure 3-4 Pourcentage de phosphate enlevé (R) en fonction du temps.

3-3 Capacité de sorption des phosphates en fonction de la concentration initiale de phosphate dans les solutions

La figure 3-5 montre que les capacités de sorption des phosphates par le Biofil minéral et le Biofil organique augmentent avec la concentration initiale de phosphate dans les solutions quand cette dernière est plus petite que 100,0 mg/L; cependant, elles augmentent relativement beaucoup moins rapidement par la suite. La capacité de sorption des phosphates des boues rouges est toutefois faible et ne varie pas beaucoup en fonction de la concentration de phosphate en solution. Il est aussi remarqué que la capacité de sorption des phosphates du Biofil minéral est plus grande que celle du Biofil organique à la même concentration de phosphate. En effet, à la concentration de phosphate d'environ 400,0 mg/L, ce dernier présente une capacité de sorption d'environ 61% de celle du Biofil minéral. Les valeurs de la capacité de sorption des phosphates sont respectivement 22,7 mg P sorbé/g Biofil organique et 35,7 mg P sorbé/ g Biofil minéral.

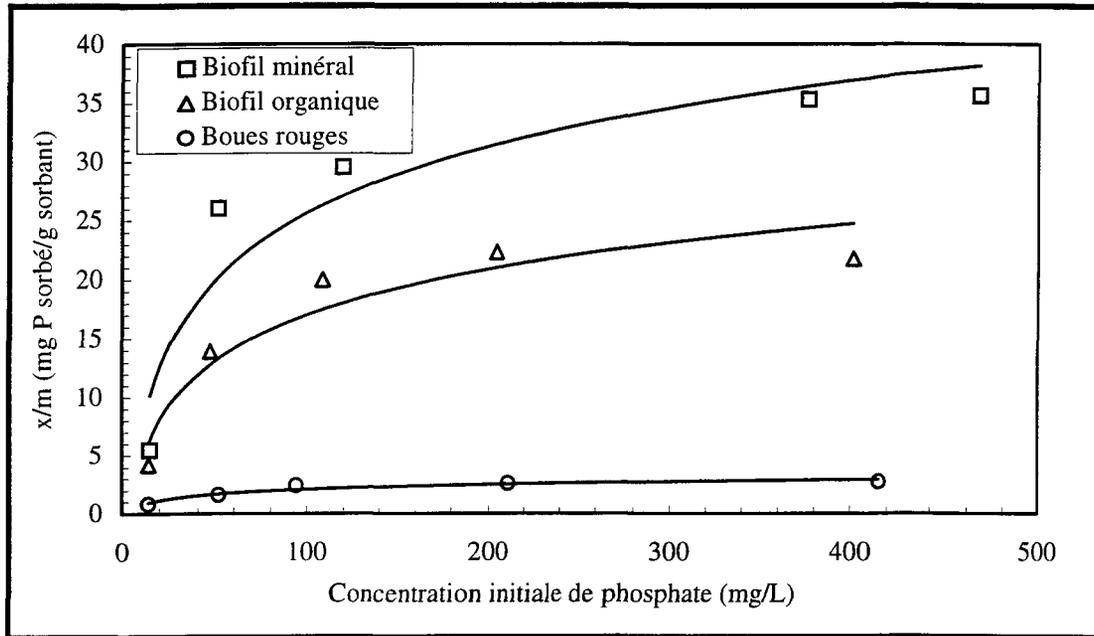


Figure 3-5 Isothermes de sorption des solutions standards de phosphate.

Plusieurs modèles sont utilisés pour expliquer la relation existant entre la quantité de molécules sorbées et la quantité à l'équilibre dans la solution. Deux des plus employées sont respectivement la loi de Freundlich et la loi de Langmuir (Degrémont, 1989):

selon la loi de Freundlich,

$$x/m = K C_e^{(1/n)}, \quad (x/m) = \text{Log } K + (1/n) * \text{Log } C_e$$

où:

x/m est la masse fixée par unité de masse de sorbant,

C_e est la concentration à l'équilibre dans la phase aqueuse d'adsorbant,

K est le coefficient d'adsorption, n est une constante.

selon la loi de Langmuir,

$$C_e/(x/m) = (1/bp) + C_e/p$$

où:

x/m est la masse fixée par unité de masse de sorbant,

C_e est la concentration à l'équilibre dans la phase aqueuse des molécules de sorbant,

b et p sont respectivement des paramètres ayant rapport à l'énergie de liaison d'adsorption et à l'adsorption maximale.

Les figures 3-6 et 3-7 montrent respectivement les isothermes d'adsorption selon la loi de Freundlich et la loi de Langmuir. Les équations de régression des isothermes sont les suivantes:

(voir figure 3-6)

L'équation (1): $Y = \log (x/m) = 2,318 + 0,4808 \log C_e \quad r^2 = 0,7617$

L'équation (2): $Y = \log (x/m) = 1,553 + 0,4912 \log C_e \quad r^2 = 0,8262$

L'équation (3): $Y = \log (x/m) = 0,3579 + 0,3654 \log C_e \quad r^2 = 0,8878$

(voir figure 3-7)

L'équation (4): $Y = C_e/(x/m) = 0,0247C_e+1,407 \quad r^2 = 0,9856$

L'équation (5): $Y = C_e/(x/m) = 0,0404C_e+1,687 \quad r^2 = 0,9841$

L'équation (6): $Y = C_e/(x/m) = 0,3382C_e+11,46 \quad r^2 = 0,9974$

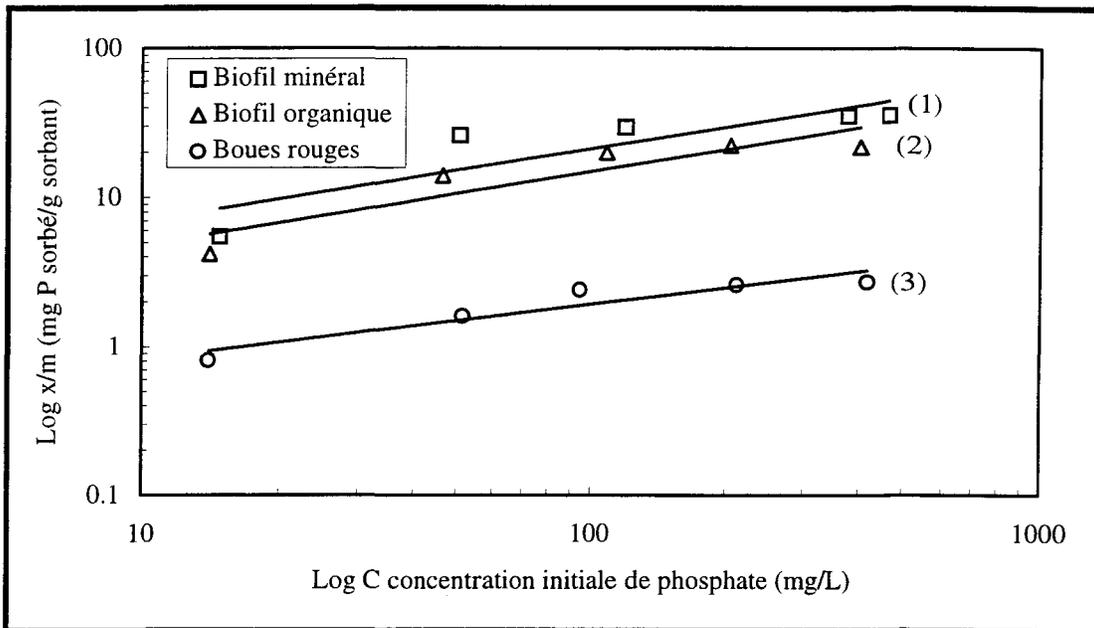


Figure 3-6 Isothermes de Freundlich.

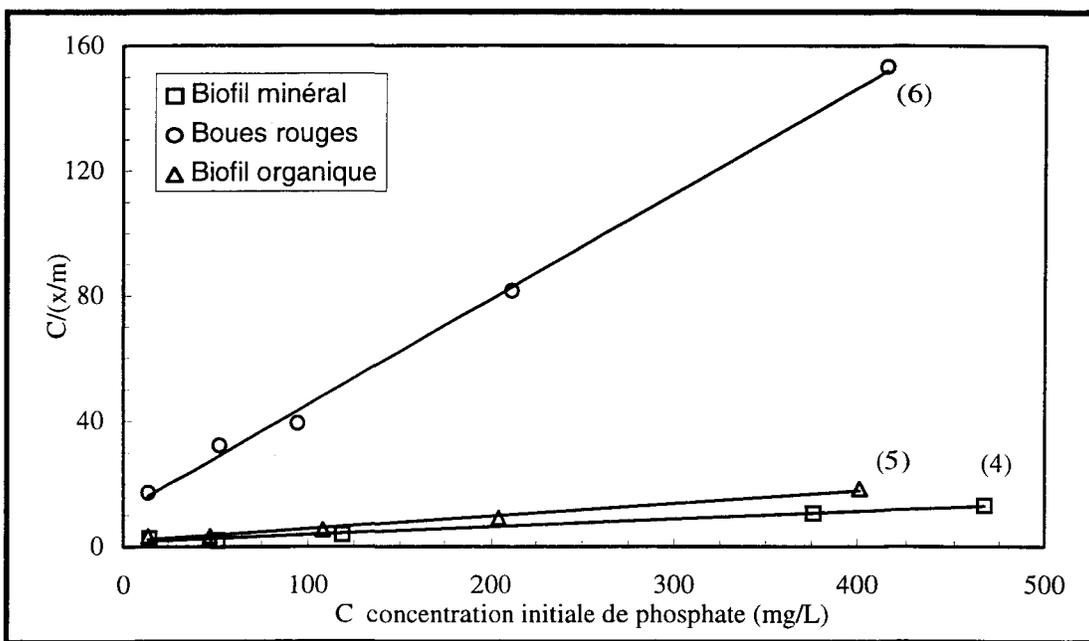


Figure 3-7 Isothermes de Langmuir.

Le test statistique d'analyse de coefficient de corrélation (r^2) est effectué pour vérifier le degré de la signification des modèles:

Hypothèses:

H_0 : le modèle n'explique pas la variation de Y. Les deux variables, x/m et C_e dans le cas du modèle de Freundlich, et $C_e/(x/m)$ et C_e dans le cas du modèle de Langmuir, sont donc indépendantes. C'est-à-dire que la capacité de sorption des phosphates par les milieux réactionnels en fonction de la concentration des phosphates ne peut pas être expliqué par les modèles.

H_1 : les modèles de régression expliquent au moins en partie la variation de Y. Les deux variables sont liées.

Test statistique:

$$F_c = \text{SCER} / (\text{SCEE} / (n-2))$$

Si H_0 est vraie, F_c est inférieure à la variable $F_{1,n-2}$ qui suit la loi de Fisher-Snedecor à $v_1 = 1$ et $v_2 = (n-2)$ degrés de liberté. Pour $v_1 = 1$ et $v_2 = 5-2 = 3$, et pour un risque de 5 %, $F_{0,05} = 10,1$ (Annexe N).

Les tableaux 3-2 et 3-3 montrent que les valeurs calculées F_c sont toutes supérieures à la valeur critique $F_{0,05}$. L'hypothèse principale H_0 est rejetée. C'est-à-dire que les deux modèles sont significatifs. Cependant, pour l'équation de Langmuir, les coefficients de corrélation (r^2) correspondants sont beaucoup plus grands. Le modèle de Langmuir correspond mieux pour la sorption des phosphates dans une solution standard de phosphate par le Biofil minéral, le Biofil organique et les boues rouges. En fait pour le modèle de Langmuir, les valeurs de F_c sont toutes supérieures à $F_{0,005}$ (Annexe N).

Tableau 3-2. Analyse de variance pour le modèle de Freundlich

la sorption des phosphates par le Biofil minéral				
Source de variation	Somme des carrés des écarts	Nombre de degrés de liberté	Variance	Fc
Totale	SCET = $\sum(Y_i - Y_m)^2$ 1242,4	n-1 4	310,6	Fc = SCER/ (SCEE/(n-2))
Due à la régression	SCER = $\sum(Y_i' - Y_m)^2$ 973,8	1	973,8	10,9
Résiduelle	SCEE = $\sum(Y_i - Y_i')^2$ 268,6	n-2 3	89,5	
la sorption des phosphates par le Biofil organique				
Source de variation	Somme des carrés d'écarts	Nombre de degrés de liberté	Variance	Fc
Totale	SCET = $\sum(Y_i - Y_m)^2$ 446,2	n-1 4	111,6	Fc = SCER/ (SCEE/(n-2))
Due à la régression	SCER = $\sum(Y_i' - Y_m)^2$ 348,8	1	348,8	10,7
Résiduelle	SCEE = $\sum(Y_i - Y_i')^2$ 97,4	n-2 3	32,5	
la sorption des phosphates par les boues rouges				
Source de variation	Somme des carrés d'écarts	Nombre de degrés de liberté	Variance	Fc
Totale	SCET = $\sum(Y_i - Y_m)^2$ 3,8	n-1 4	0,95	Fc = SCER/ (SCEE/(n-2))
Due à la régression	SCER = $\sum(Y_i' - Y_m)^2$ 3,2	1	3,2	16,2
Résiduelle	SCEE = $\sum(Y_i - Y_i')^2$ 0,59	n-2 3	0,20	

Y_i : la valeur obtenue par l'expérience

Y_i' : la valeur estimée en utilisant le modèle de Freundlich

Y_m : la valeur moyenne des données de Y_i

Tableau 3-3. Analyse de variance pour le modèle de Langmuir

la sorption des phosphates par le Biofil minéral				
Source de variation	Somme des carrés d'écart	Nombre de degrés de liberté	Variance	Fc
Totale	SCET = $\sum(Y_i - Y_m)^2$ 102,4	n-1 4	25,6	Fc = SCER/ (SCEE/(n-2)) 205,9
Due à la régression	SCER = $\sum(Y_i' - Y_m)^2$ 100,9	1	100,9	
Résiduelle	SCEE = $\sum(Y_i - Y_i')^2$ 1,5	n-2 3	0,50	
la sorption des phosphates par le Biofil organique				
Source de variation	Somme des carrés d'écart	Nombre de degrés de liberté	Variance	Fc
Totale	SCET = $\sum(Y_i - Y_m)^2$ 160,6	n-1 4	40,2	Fc = SCER/ (SCEE/(n-2)) 185,2
Due à la régression	SCER = $\sum(Y_i' - Y_m)^2$ 158,0	1	158,0	
Résiduelle	SCEE = $\sum(Y_i - Y_i')^2$ 2,6	n-2 3	0,87	
la sorption des phosphates par les boues rouges				
Source de variation	Somme des carrés d'écart	Nombre de degrés de liberté	Variance	Fc
Totale	SCET = $\sum(Y_i - Y_m)^2$ 12055,9	n-1 4	3014,0	Fc = SCER/ (SCEE/(n-2)) 1021,0
Due à la régression	SCER = $\sum(Y_i' - Y_m)^2$ 12020,6	1	12020,6	
Résiduelle	SCEE = $\sum(Y_i - Y_i')^2$ 35,3	n-2 3	11,80	

Y_i : la valeur obtenue par l'expérience

Y_i' : la valeur estimée en utilisant le modèle de Langmuir

Y_m : la valeur moyenne des données de Y_i

3-4 Capacité de sorption des phosphates par le Biofil organique et le Biofil minéral en fonction du pH

La capacité de sorption des phosphates en fonction du pH de la solution tamponnée est illustrée à la figure 3-8. Il est clair que la sorption des phosphates par le Biofil minéral et par le Biofil organique est plus grande dans la bande de pH située entre 8,0 et 10,0. La capacité de sorption diminue considérablement quand le pH est plus petit que 7,0.

Il semble que le pH de la solution ait un effet légèrement plus marqué sur le Biofil minéral que le Biofil organique. La valeur moyenne de la capacité de sorption sur le Biofil minéral est de $15,6 \pm 2,8$ mg P/g Biofil minéral entre des pH de 4,0 à 7,0, alors qu'elle est de $30,0 \pm 2,4$ mg P/g Biofil minéral entre des pH de 8,0 à 10,0. C'est-à-dire qu'elle est presque 2 fois plus grande dans les solutions basiques. La capacité de sorption sur le Biofil organique entre des valeurs de pH de 4,0 à 7,0 est de $8,2 \pm 0,18$ mg P/g Biofil organique et $13,3 \pm 1,9$ mg P/g Biofil organique entre des pH de 8,0 à 10,0, ce qui représente un rapport d'environ 1,6 fois plus que dans les solutions basiques.

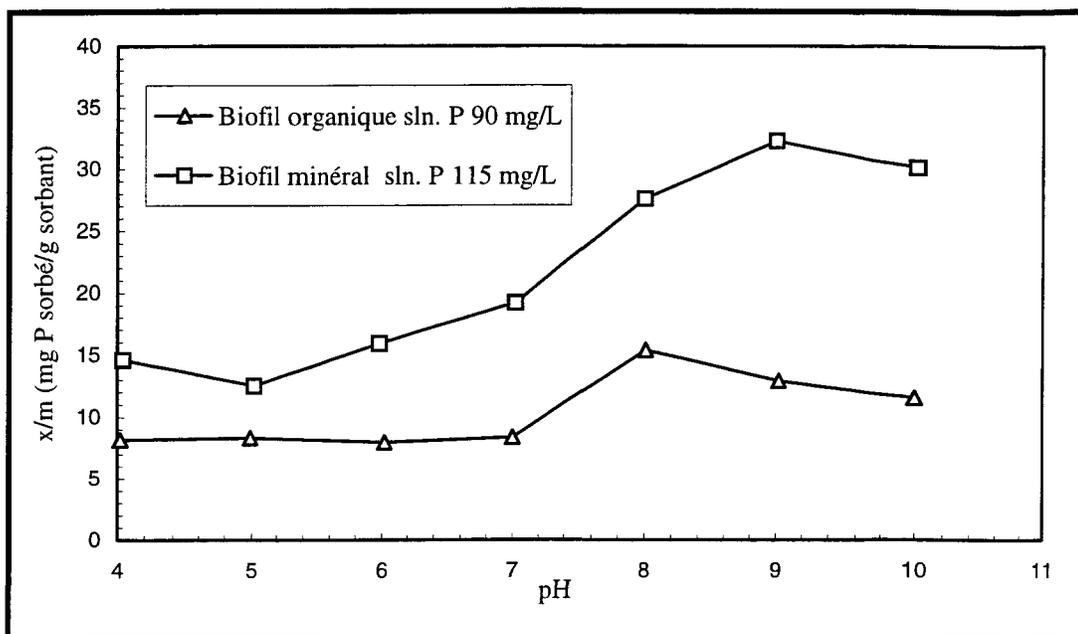


Figure 3-8 Capacité de la sorption des phosphates (P) en fonction du pH de la solution.

3-5 Capacité de sorption des phosphates en fonction de la température

La figure 3-9 illustre que le changement de la température entre 7°C et 21°C ne semble pas avoir d'effet marqué sur la capacité de sorption des phosphates par les Biofilms.

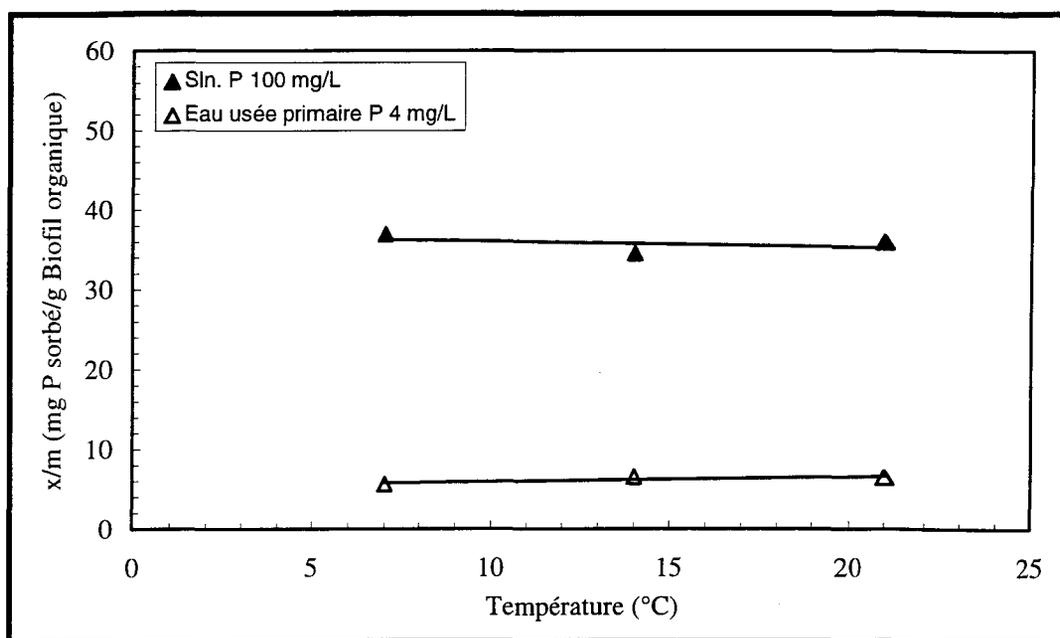


Figure 3-9 Effet de la température sur la sorption des phosphates (P) par le Biofil organique.

3-6 Isothermes de sorption des phosphates dans les eaux usées par le Biofil minéral et le Biofil organique

Les eaux usées contiennent des phosphates, des matières organiques dissoutes, des matières en suspension, des ions métalliques, et autres substances chimiques. Il peut y avoir une concurrence entre les substances dissoutes des eaux usées au niveau de la sorption par les substrats (Barrow, 1989). La capacité de sorption des phosphates par le même sorbant peut être ainsi diminuée considérablement dans les eaux usées par rapport à celle observée dans les solutions standard de phosphate. Dans cette étude, du sel de phosphate est ajouté dans les eaux usées pour augmenter la concentration de phosphate. Par exemple, à la concentration de 100,0 mg P/L, chaque gramme de Biofil minéral adsorbe environ 18,0 mg de phosphore dans les eaux usées et environ 29,0 mg de phosphore dans la solution standard de phosphate, ce qui représente un rapport de l'ordre de 1,6 (voir figure 3-5); chaque gramme de Biofil organique adsorbe environ 7,5 mg de phosphore dans les eaux usées et environ 19,0 mg de phosphore dans la solution standard de phosphate ce qui représente un rapport de l'ordre de 2,5 (voir figure 3-5).

La figure 3-10 montre les isothermes de sorption pour les eaux usées. La capacité de sorption des phosphates est sensiblement la même pour les deux types d'échantillons sur le même matériau. Pour les eaux usées contenant peu de phosphate (< 5,0 mg P/L), le traitement sur le Biofil minéral ou Biofil organique a presque la même efficacité. À une concentration plus élevée (> 10,0 mg P/L) cependant, la capacité de sorption des phosphates est environ 2,0 fois plus efficace avec le traitement sur le Biofil minéral. Il est à noter que les échantillons des eaux usées contiennent les concentrations en DBO_5 très faibles. Les

résultats ne sont donc pas nécessairement représentatifs pour les eaux usées primaires et tertiaires typiques.

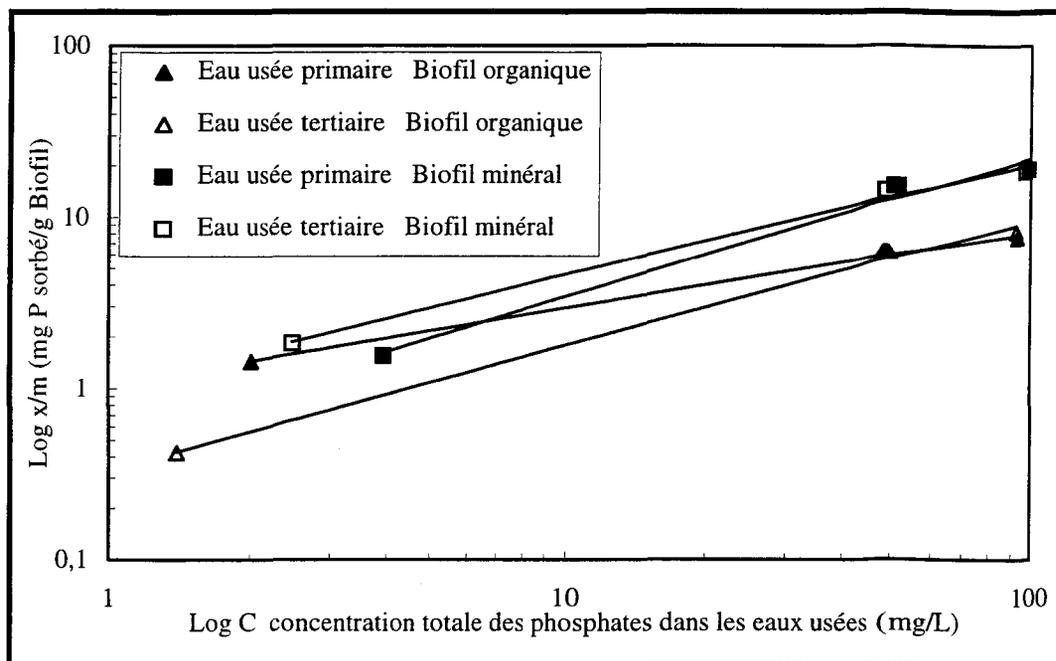


Figure 3-10 Isothermes de sorption des phosphates des eaux usées sur le Biofil organique et le Biofil minéral.

PAGINATION ERROR.

ERREUR DE PAGINATION.

TEXT COMPLETE.

LE TEXTE EST COMPLET.

NATIONAL LIBRARY OF CANADA.

BIBLIOTHEQUE NATIONALE DU CANADA.

CANADIAN THESES SERVICE.

SERVICE DES THESEES CANADIENNES.

Chapitre IV

DISCUSSION

4-1 Sélection du milieu filtrant adéquat utilisé dans un marais artificiel

4-1-1 Sélection du milieu filtrant

Les résultats des essais effectués dans les micro-colonnes sont analysés dans le but de trouver parmi ceux étudiés le milieu filtrant qui semble le plus valable pour être utilisé dans un marais artificiel pour l'assainissement des eaux usées.

- Milieu filtrant de 7% de boue rouge et de 93% de sable:

Les boues rouges ont une granulométrie beaucoup plus petite que le sable avec lequel elles ont été mélangées (Annexe H). En réalité, la proportion de boues rouges dans le milieu filtrant est un facteur limitant sur la conductivité hydraulique. Une petite augmentation de la proportion de boues rouges diminue considérablement la vitesse d'écoulement dans ce milieu filtrant. Les matières en suspension dans les eaux usées peuvent aussi obstruer ce milieu filtrant, il est ainsi difficile de maintenir à long terme une conductivité hydraulique suffisante dans le marais en utilisant les boues rouges.

Comme milieu réactionnel, les boues rouges ont une capacité de sorption des phosphates beaucoup moins élevée que les Biofils. Les résultats obtenus lors des essais dans les micro-colonnes ont démontré que le mélange de 7% de boues rouges et de 93% de sable a une capacité de sorption des phosphates 30 fois moins élevée que le mélange de 7% de Biofil organique et de 93% de sable. L'isotherme de sorption des phosphates par les boues rouges a indiqué que la capacité de sorption n'augmente que de 1,0 à 2,0 mg P sorbé/g boues rouges quand la concentration initiale de phosphate augmente jusqu'à environ 400,0 ppm. Les boues rouges ne conviennent donc pas au traitement des différents types d'eaux dans lesquelles les concentrations de phosphate fluctuent. La fluctuation attendue dans le cas des eaux usées municipales est normalement de 1,0 à 15,0 ppm. L'efficacité du marais utilisant les boues rouges pour la déphosphatation des eaux usées sera donc diminuée considérablement. La longévité du marais pour l'assainissement des eaux usées sera aussi réduite.

- Milieu filtrant de 7 % de tourbe et de 93% de sable:

Lors du montage de la micro-colonne avec le milieu filtrant de 7% de tourbe et de 93% de sable, on remarque que l'échantillon de tourbe est un substrat extrêmement flottant. La distribution homogène de la tourbe avec le sable devient ainsi difficile à contrôler sans utiliser des méthodes pour empêcher la tourbe de monter à la surface d'eau.

Le mélange de 7% de tourbe et de 93% de sable a une capacité de sorption des phosphates 20 fois moins élevée que le mélange de 7% de Biofil organique et de 93% de sable. Elle n'est donc pas recommandée pour former un milieu filtrant avec le sable.

- Milieu filtrant de 75 % de Biofil organique et de 25% de bran de scie:

Ce mélange a une grande vitesse de percolation qui est environ de 20,7 m/jour. La vitesse de percolation des eaux usées dans les marais est cependant contrôlée autour de 1,0 m/jour (Villeneuve, 1992). La capacité de sorption des phosphates est réduite considérablement à cause de cette grande conductivité hydraulique. En effet, le milieu filtrant de 75% de Biofil organique et de 25% de bran de scie a une capacité de sorption des phosphates beaucoup moins grande (2,6 g P/kg milieu filtrant) que celle observée dans le milieu filtrant de 7% de Biofil mélangé avec 93% de sable (6,1 g P/kg milieu filtrant). Le mélange n'est donc pas le meilleur choix pour constituer le substrat des marais artificiels.

- Milieu filtrant de 7% de Biofil et de 93% de sable:

À partir des essais dans les micro-colonnes, ce milieu filtrant montre une plus grande capacité de sorption des phosphates parmi ceux étudiés et une vitesse de percolation suffisante. Le Biofil organique est disponible dans plusieurs usines au Québec (Annexe F) et peu dispendieux. Les concentrations de métaux lourds lixiviables par celui-ci sont infimes (Annexe C). Il y a ainsi peu de risque d'ajouter des contaminants dans les effluents traités. Le milieu filtrant peut aussi être utilisé pour l'amendement des sols après l'assainissement des eaux usées. Ce milieu filtrant semble correspondre aux critères de sélection pour l'utilisation dans un marais artificiel. Il a été testé pendant quelques mois pour l'assainissement des eaux usées municipales dans des grandes colonnes opérées dans des conditions similaires à celles rencontrées dans les marais artificiels. Le milieu filtrant démontre une capacité de sorption des phosphates adéquate et une vitesse de percolation stable pendant la période de traitement des eaux usées, ce qui le rend le plus

recommandable pour l'utilisation dans les marais artificiels. Les résultats des essais dans les grandes colonnes ne font pas partie de ce mémoire. Ils sont présentés dans le rapport du Dr. Michel J. Gagnon (1994). Les mécanismes impliqués dans la sorption des phosphates sur les Biofilms sont étudiés un peu plus loin dans ce chapitre.

4-1-2 Sélection du pourcentage de milieu réactionnel approprié dans le milieu filtrant

Un pourcentage élevé de milieu réactionnel dans le milieu filtrant est normalement préférable pour augmenter la capacité maximale de sorption des phosphates. Cependant, un changement dans la composition du mélange modifie probablement la granulométrie de celui-ci. Cette dernière est reliée à la conductivité hydraulique du milieu filtrant. Dans le cas du milieu filtrant de Biofil organique et de sable, la vitesse de percolation a tendance à diminuer lorsque la teneur en Biofil organique augmente à 20% (Figure 3-1). Le choix du pourcentage de milieu réactionnel dans le milieu filtrant doit se faire en conciliant en même temps la capacité de sorption des phosphates et la vitesse de percolation. Pour un marais qui exige une vitesse initiale de percolation d'environ 5 à 10 m/j (recommandé par la firme Les Consultants RSA), un milieu filtrant composé de 7% de Biofil et 93% de sable fin semble satisfaire le critère de percolation et posséder de plus, une capacité de sorption des phosphates suffisante.

La figure 3-2 montre que, pour les différents mélanges de bran de scie et de Biofil organique, la vitesse de percolation est toujours trop grande ($> 18,0$ m/j) pour l'utilisation dans un marais artificiel. En effet, lorsque la vitesse de percolation est trop élevée, le temps de contact entre les phosphates dans les eaux usées et le milieu filtrant n'est pas suffisant

pour obtenir une bonne efficacité de déphosphatation. La capacité de sorption des phosphates est donc diminuée pour ce type de milieu filtrant.

4-2 Sélection des conditions optimales pour la déphosphatation des eaux usées sur les Biofils

4-2-1 Effet du traitement thermique du Biofil organique

Le traitement thermique du Biofil organique augmente l'efficacité d'élimination des phosphates. En effet, les isothermes de sorption (figure 3-5) montrent que la capacité de sorption du Biofil peut doubler après ce traitement thermique. La figure 3-4 montre que la sorption sur le Biofil minéral est beaucoup plus rapide que sur le Biofil organique. C'est-à-dire que, le temps de contact requis pour atteindre l'équilibre de sorption des phosphates diminue aussi considérablement. Il faut environ 24 heures dans le cas du Biofil organique pour enlever 75% de phosphate dans la solution, mais seulement 6 heures dans le cas du Biofil minéral pour enlever environ 80% de phosphate dans les mêmes conditions (figure 3-4). L'efficacité de la déphosphatation peut ainsi être améliorée en utilisant le Biofil minéral, puisque celui-ci peut retenir plus de phosphates dans une plus courte période.

Étant donné que la sélection d'un milieu filtrant vise aussi un matériau peu dispendieux, le traitement thermique du Biofil organique, qui consomme beaucoup d'énergie, ne semble donc pas économiquement favorable. Pour traiter les eaux usées contenant des concentrations de phosphate faibles, le Biofil organique montre une capacité de sorption presque aussi grande que celle du Biofil minéral (figure 3-10). Le Biofil

organique utilisé dans cette étude est donc le substrat suggéré pour la déphosphatation des eaux usées municipales dans les marais artificiels.

4-2-2 Effet de la température des eaux usées

La sorption des phosphates sur le Biofil organique semble être indépendante de la température entre 7°C et 21°C (figure 3-9). La variation de température normalement rencontrée au cours des opérations de traitement des eaux usées est très petite et elle n'amène pas une variation significative de la sorption (Osipow, 1967). Dans la région du Saguenay Lac-St-Jean, la température des eaux usées municipales varie normalement entre 5°C et 16°C pendant toute l'année (communiqué par la firme Les Consultants RSA), ce qui signifie que l'assainissement des eaux usées municipales dans les marais artificiels ne semble pas être influencé par la température.

4-2-3 Effet de la concentration de phosphate des eaux usées

Les isothermes de sorption des eaux usées (figure 3-10) montrent que la capacité de sorption sur le Biofil organique ou le Biofil minéral est similaire quand la concentration de phosphate des eaux usées est inférieure à environ 10,0 mg P/L. Cependant, la capacité de sorption du Biofil minéral est plus élevée avec l'augmentation de la concentration de phosphate jusqu'à 100,0 mg P/L. Le Biofil minéral a une capacité de sorption des phosphates d'environ 2 fois plus grande que celle du Biofil organique pour traiter des eaux usées ayant des concentrations de phosphate élevées ($> 10,0$ mg P/L). Au Québec, les concentrations des eaux usées municipales sont, dans la plupart des cas, inférieures à 10,0 mg P/L, le Biofil minéral n'est donc pas plus avantageux que le Biofil organique pour le

traitement des eaux usées dans les marais. Il peut être recommandé pour la déphosphatation des eaux usées industrielles contenant les concentrations de phosphate supérieures à 10 mg P/L.

4-2-4 Effet du pH des eaux usées

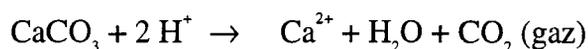
Les échantillons des eaux usées municipales ont un pH qui varie de 7,3 à 8,0. Elles contiennent des tampons naturels qui maintiennent le pH lors du traitement. Le pH des eaux usées est adéquat pour la déphosphatation puisque le Biofil a une meilleure capacité de sorption dans les solutions légèrement basiques (figure 3-8).

4-3 Mécanismes de la fixation des phosphates sur les Biofils

Les mécanismes de la fixation des phosphates sur différents sols ont été décrits par plusieurs modèles de sorption et de précipitation (Lin Chenfang et al., 1986; Mansell et al., 1985; Van Riemsdijk et al., 1984). Ces auteurs indiquent que les phosphates sont d'abord enlevés rapidement de la solution par sorption sur des sites préférentiels des substrats solides. À des concentrations de phosphate élevées, des réactions de précipitation chimique peuvent probablement apparaître. Les réactions dépendent beaucoup de la composition du substrat, des concentrations en ions métalliques dans les solutions, de la concentration de phosphate et du pH de la solution etc...

Les substances dans les sols ayant un effet sur la fixation des phosphates incluent les oxydes d'aluminium et de fer, les terres alcalines, le silicium extractible, etc... (Borggaard, 1986). L'analyse d'un échantillon de Biofil démontre qu'il contient en majeure partie de l'oxyde de calcium. Les ratios moyens des MgO/CaO, Al₂O₃/CaO et Fe₂O₃/CaO sont respectivement 10,6%, 8,0%, et 2,5% (Annexe C). L'analyse par microscopie à

balayage électronique met en évidence que le calcium est un élément majeur à la surface des grains du Biofil tandis que l'aluminium, le magnésium et le fer sont en très petites quantités (Annexe G). Lorsque le Biofil est placé dans un milieu acide, des bulles de gaz sont libérées en solution. Ceci est un indice que des carbonates sont présents. Étant donné que les teneurs en calcium du Biofil sont très élevées, la présence de carbonate de calcium est plausible. La réaction du carbonate de calcium avec l'acide est la suivante:



De plus, l'analyse par diffraction aux rayons X démontre l'existence majeure de cristaux de calcite, qui est la forme cristalline du carbonate de calcium, dans le Biofil organique (Annexe E (a)). Lors du traitement thermique du Biofil organique, une partie de la calcite est détruite par la chaleur. L'annexe E (b) montre que le pourcentage de cristaux de calcite diminue, alors que le pourcentage relatif des autres cristaux, surtout le quartz, augmente dans le Biofil minéral. Étant donnée la quantité appréciable de calcite dans le Biofil organique, celle-ci pourrait jouer un rôle plus important que l'oxyde d'aluminium ou de fer pour la fixation des phosphates.

La figure 4-1 montre que la solubilité des phosphates de fer et d'aluminium augmente à des pH supérieurs à 6,5 alors que celle de l'apatite a tendance à diminuer à pH élevé. Ceci indique que les phosphates de fer et d'aluminium sont trop solubles dans les solutions basiques pour expliquer la diminution des phosphates. Les oxydes de fer et d'aluminium dans le Biofil ne semblent donc pas contribuer effectivement pour la précipitation des phosphates dans les eaux usées basiques. Seule la calcite-apatite semble pouvoir précipiter les phosphates aux conditions envisagées. Cependant, il faut noter que la concentration de phosphore utilisée pour tracer les courbes de solubilité apparaissant à la figure 4-1 est relativement très élevée.

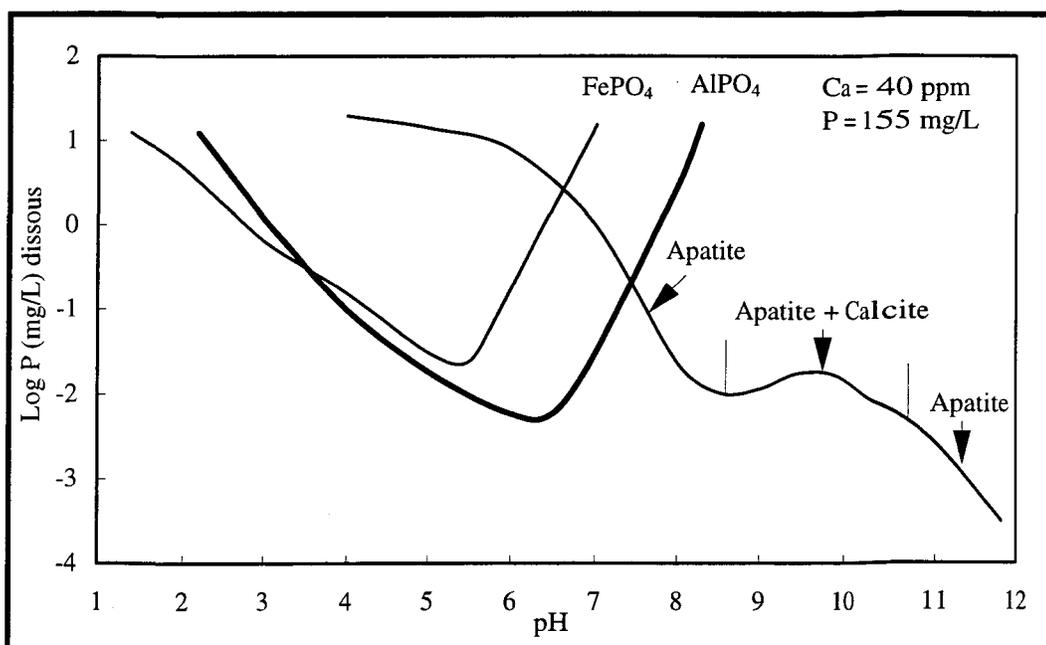


Figure 4-1 Diagramme de solubilité des phosphates de Fe, Al et Ca (Degrémont, 1989).

4-3-1 Sorption sur les Biofilms

À des concentrations de phosphate peu élevées, le mécanisme de sorption semble dominer pour la fixation des phosphates sur les sols (Matejka et al., 1992). Ces auteurs ont conclu que parmi les deux types de mécanismes physico-chimiques intervenant dans les échanges de phosphore à l'interface eau-sédiments dans les milieux aquatiques, les réactions de précipitation sont relativement lentes. Au contraire, la sorption des phosphates sur les sédiments, qu'elle soit purement physique par formation de liaisons de type Van Der Waals ou chimique par échanges de ligands des complexes hydroxymétalliques, est plus rapide, réversible et plus sensible aux variations du milieu environnant. Par conséquent, selon ces auteurs, la sorption des phosphates contribue beaucoup plus au flux de phosphore à la surface des sédiments.

La capacité de sorption dépend des caractéristiques physico-chimiques du substrat. Les propriétés physico-chimiques qui jouent un rôle prépondérant dans la sorption sont: la composition chimique des sites de sorption, la granulométrie des particules et la distribution de la dimension des pores à la surface des grains. La capacité de sorption augmente généralement avec l'augmentation de la surface des particules et de la dimension des pores. La taille des particules influence la surface disponible pour la sorption et est reliée à la nature des substrats (Osipow, 1967).

Le traitement thermique du Biofil organique augmente la capacité de sorption puisqu'il détruit les substances organiques et fragmente les grandes particules. Le Biofil minéral obtenu par ce traitement a ainsi une capacité de sorption des phosphates d'environ 2 fois plus grande que celle du Biofil organique (figure 3-5). Il a aussi une vitesse de sorption beaucoup plus grande que ce dernier (figure 3-4).

Les résultats d'essais de sorption des phosphates dans les solutions standards de phosphate par les Biofils et les boues rouges sont en accord avec le modèle de Langmuir (Tableau 3-3). Le modèle de Langmuir est basé sur la supposition qu'une sorption idéale est localisée sans interaction sur un ensemble de sites identiques (Ruthven, 1984). L'équation de Langmuir convient pour les cas où la sorption mène au dépôt d'une monocouche de molécules de soluté à la surface. Par exemple, la sorption de type Langmuir a déjà été observée dans le cas de la sorption par le carbone de solutés dans une solution diluée (Weber, 1967). Les résultats obtenus par Edzwald (1977) sur la sorption des phosphates d'une solution diluée par trois minéraux d'argile sont aussi en accord avec l'isotherme de Langmuir. Van der Zee (1986) rapporte que la réaction d'orthophosphate avec un sol sablonneux peut être décrite par deux processus: une sorption rapide et réversible selon la

cinétique de Langmuir, combinée à un processus ressemblant à une précipitation irréversible sans atteindre l'équilibre. Il semble que la sorption des phosphates par les Biofilms peut elle aussi être expliquée par la sorption du type de Langmuir.

Le modèle de Freundlich semble aussi acceptable mais se comporte moins bien dans le cas de la sorption des phosphates par les Biofilms et les boues rouges (tableau 2-2). La valeur du paramètre $1/n$ dans l'équation de Freundlich déterminée par la méthode expérimentale est souvent comprise entre 0,7 et 1,1, surtout dans les cas de sorption de certains pesticides et insecticides dissous par les sols (Lyman et Reehl, 1982). Dans cette étude, la valeur $1/n$ se situe dans l'ordre de 0,36 à 0,49 pour la sorption des phosphates par les Biofilms et les boues rouges.

Le pH des solutions affecte fortement la sorption des phosphates sur les Biofilms. Étant donné que la solubilité de la calcite augmente avec l'acidité des solutions (figure 4-2), la quantité de calcite disponible à la surface du Biofilm pour la sorption des phosphates diminue avec une diminution de pH. Cette solubilité de la calcite est encore plus grande lorsqu'elle contient environ 11% Mg. Dans la figure 4-2, on remarque que les ions Mg^{2+} dans la calcite peuvent augmenter la solubilité de la calcite. Les données de la calcite à 11% de Mg et à 3% de Mg existent dans la littérature (Stumm et Morgan, 1970). Les concentrations de calcium soluble dans les solutions de Biofilm minéral et de calcite du Nord ont été mesurées en fonction du pH par le Dr. Michel Gagnon (1994). La figure montre la même tendance d'une part entre le Biofilm minéral et la calcite de magnésium (11% $MgCO_3$) et d'autre part, entre un échantillon de calcite (calcite du Nord) et la calcite de magnésium (3% $MgCO_3$). Le Biofilm contient environ 10,6% de MgO/CaO ce qui est similaire à la calcite-Mg 11%; la

calcite du Nord contient environ 1% de Mg (Annexe M) ce qui est aussi similaire à la calcite à 3% de Mg.

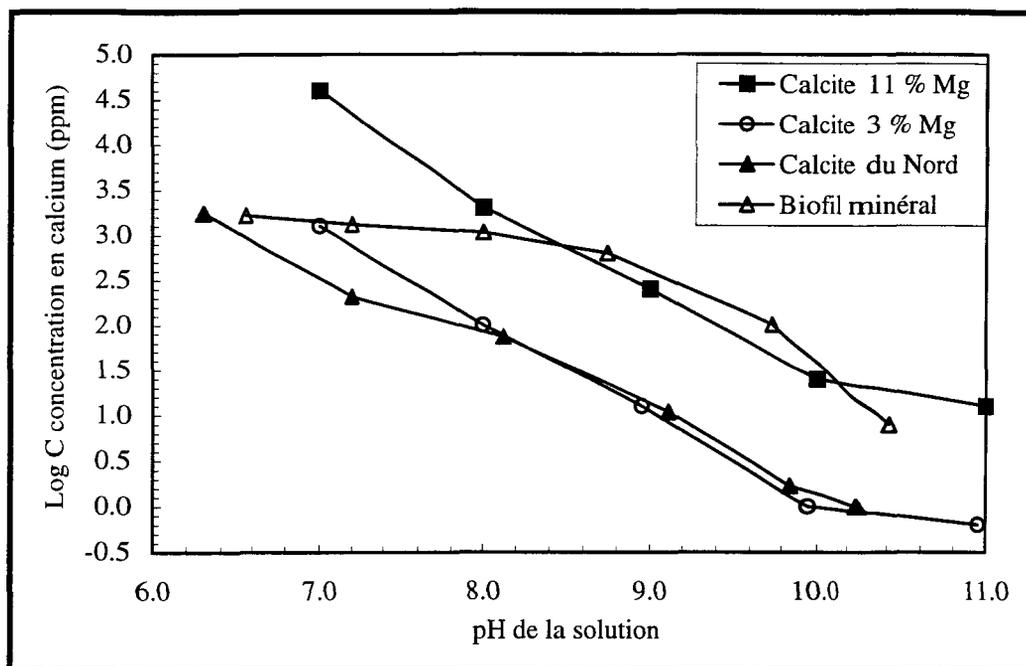


Figure 4-2 Concentrations d'ions calcium en fonction du pH de la solution de différents matériaux (M. J. Gagnon, 1994).

Suite à ce comportement, la capacité de sorption des phosphates dans les solutions acides doit donc diminuer. Ceci est observé à la figure 3-8; la sorption des phosphates sur les Biofilms est petite quand le pH des solutions est inférieur à 7. Dans les solutions basiques, au contraire, une plus grande quantité de calcite doit être disponible à la surface du Biofil pour la sorption des phosphates. La figure 3-8 montre que la capacité de sorption des phosphates augmente quand le pH est supérieur à 7. La figure 4-3 indique que la charge de surface des suspensoïdes rencontrés dans les milieux aquatiques naturels varie avec le pH (Stumm et al., 1981). Dans le cas de la calcite, le pH isoélectrique est d'environ 8,3. Pour des pH supérieurs à 8,3, la couche dense sorbée à l'interface entre les suspensoïdes de calcite et la solution est formée en majeure partie d'anions; la zone diffuse devient alors

positivement chargée, diminuant la quantité de phosphate qui s'y trouve fixée. La capacité de sorption des phosphates par les solides de la calcite a donc tendance à diminuer dans les solutions très basiques. Ce phénomène est aussi observé à la figure 3-8 où la capacité de sorption des phosphates atteint une valeur maximale et ensuite diminue.

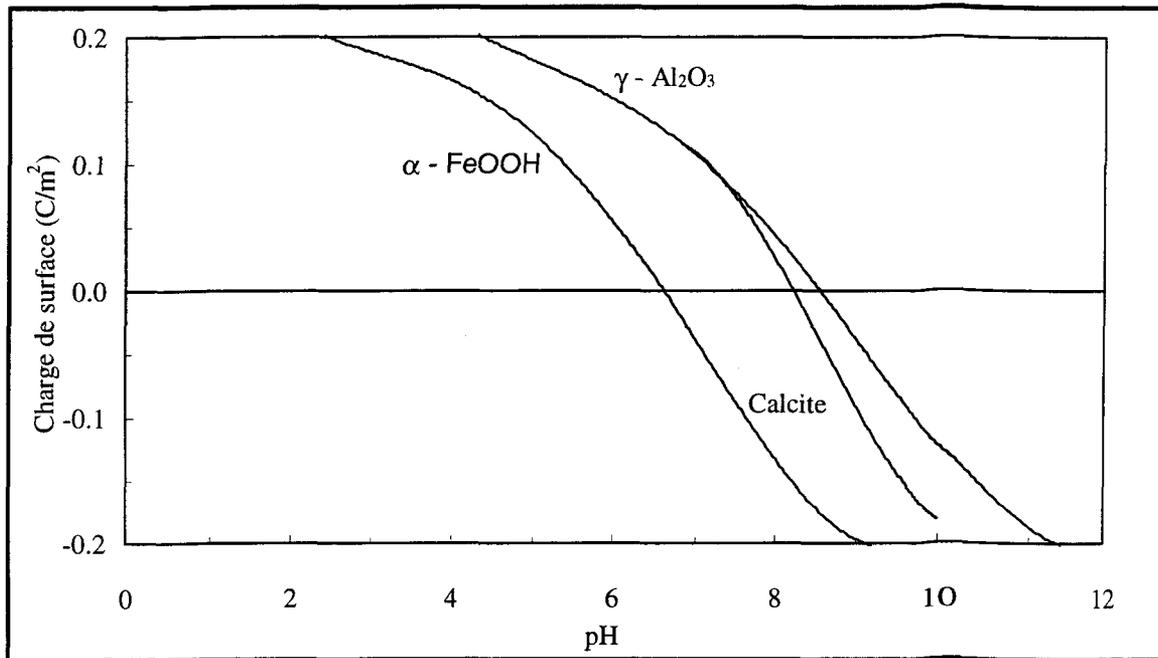
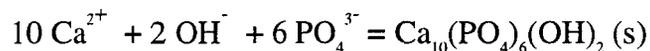


Figure 4-3 Effet du pH sur la charge de surface des suspensioïdes dans les eaux naturelles (Stumm et Morgan, 1981).

4-3-2 Réactions chimiques possibles sur les Biofilms

À des concentrations de phosphate élevées, la précipitation des phosphates peut se produire. Quand la teneur en calcium dans la solution est élevée, la concentration de phosphate dans la solution est déterminée par l'équilibre entre le phosphate et les précipités calciques, qui peuvent être l'apatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, le phosphate de tricalcium amorphe $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, la brushite $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et le phosphate d'octocalcium $\text{Ca}_8\text{H}(\text{PO}_4)_6$ (Moutin et al., 1992). La précipitation est contrôlée par le pH, la concentration de calcium et la concentration de phosphate, etc... (Larsen, 1986; Abbona et al., 1986).

Galonian et Aulenbach (1973) ont suggéré que le mécanisme d'élimination des phosphates dans les eaux de lessive, après ajout de chlorure de calcium, se traduit par la formation d'hydroxyapatite selon la réaction suivante:



Dans des conditions alcalines (pH égal ou supérieur à 8,0), où la forme dominante des phosphates est HPO_4^{2-} , la calcite peut aussi se transformer en hydroxyapatite. Cette hypothèse est supportée par les travaux de Leckie et Stumm (1972). La présence d'apatite sur la surface de calcite est photographiée par diffraction des électrons (Stumm et Morgan, 1970). La réaction se passe en trois étapes:

1. Chemisorption des phosphates accompagnée par la formation hétérogène de noyaux d'apatite amorphes;
2. Transformation lente de l'apatite amorphe en apatite cristalline

3. Croissance cristalline de l'apatite

La figure 4-4 indique le temps exigé pour former la nucléation hétérogène de l'apatite sur la calcite à la température ambiante. Il semble évident que la réaction est très lente. On remarque qu'il y a une diminution radicale de phosphate dissous après environ 12 à 13 jours.

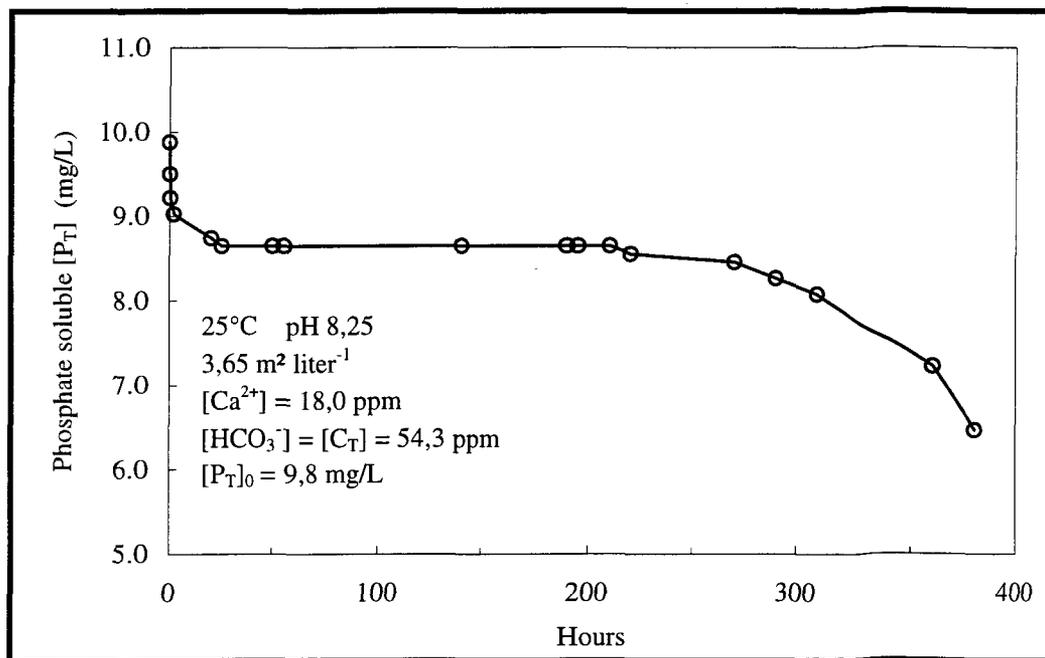
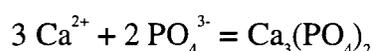


Figure 4-4 Diminution des phosphates solubles en présence de calcite à l'équilibre avec P_{CO2} (La nucléation hétérogène de l'apatite sur la calcite) (Stumm et Morgan, 1970).

Le procédé de la formation d'apatite sur la calcite est lent et peut être inhibé par certains facteurs qui ne sont pas encore bien compris. Il est ainsi difficile de prédire la présence d'apatite sur le Biofil après une certaine période de traitement des eaux usées. Dans le cas de travaux futurs, le milieu filtrant utilisé dans les marais artificiels pour l'assainissement des eaux usées peut être analysé pour vérifier la présence d'apatite sur les particules de Biofil. Ce qui aiderait à valider le mécanisme de la réaction chimique.

L'étude probablement la plus pertinente est celle effectuée par Moutin et al. (1992). Ils ont étudié les mécanismes impliqués dans la déphosphatation des eaux usées domestiques en présence abondante d'ions de calcium dans un étang à haute vitesse de percolation. Ils ont conclu que la concentration d'orthophosphate dans les eaux usées est déterminée par la solubilité de phosphate de tricalcium amorphe ($[Ca^{2+}] = 50,0-150,0$ ppm; $[PO_4^{3-}]_T$, initiale = 30,0 mg/L; pH = 8,0-10,0).



Cependant, l'hydroxyapatite n'est pas observée quoique la précipitation soit thermodynamiquement possible. Ce résultat s'explique par la présence d'ions de magnésium, qui n'interfèrent pas dans la formation de la phase amorphe mais retardent ou inhibent complètement la conversion à la phase cristalline (Abbona et al., 1986). Pour la brushite et le phosphate d'octocalcium, la solubilité prédite est différente des valeurs mesurées à pH élevé. Ces deux formes ne semblent donc pas présentes dans la solution.

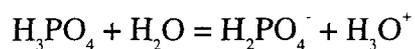
Dans le cas de la sorption des phosphates dans les eaux usées par le Biofil, la concentration de phosphate nécessaire pour précipiter le calcium, en formant le phosphate de tricalcium, peut être calculée (Moutin et al., 1992).

Les conditions expérimentales dans cette étude sont les suivantes:

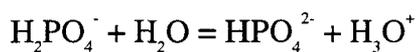
pH = 7,3-8,0; $[Ca^{2+}] = 40,0$ ppm = 0,001 M; $[PO_4]_t \leq 6,0$ mg/L; Température ambiante.

Pour simplifier le calcul, la concentration totale de calcium $[Ca]_t$ est considérée comme $[Ca^{2+}]$. Les coefficients d'activité des ions sont supposés être égaux à 1. Une température de 25°C est utilisée.

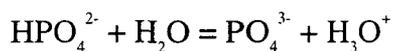
Les réactions et les constantes d'équilibre à 25°C sont les suivantes:



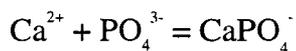
$$(K_{a3} = 10^{-2.2}; \text{Stumm et Morgan, 1981})$$



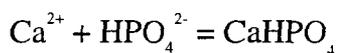
$$(K_{a2} = 10^{-7.2}; \text{Stumm et Morgan, 1981})$$



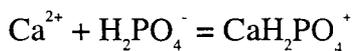
$$(K_{a1} = 10^{-12.3}; \text{Stumm et Morgan, 1981})$$



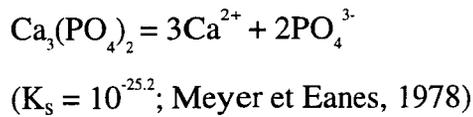
$$(\beta_1 = 10^{6.5}; \text{Sillen et Martell, 1971})$$



$$(\beta_2 = 10^{2.5}; \text{Sillen et Martell, 1971})$$



$$(\beta_3 = 10^{1.4}; \text{Sillen et Martell, 1971})$$



La concentration totale de orthophosphate $[\text{PO}_4]_t$ est la suivante:

$$[\text{PO}_4]_t = [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{CaPO}_4] + [\text{CaHPO}_4] + [\text{CaH}_2\text{PO}_4^+] \quad (1)$$

$$K_s = (\text{Ca}^{2+})^3 (\text{PO}_4^{3-})^2 = 10^{-25.2} \quad (2)$$

$$K_s' = [\text{Ca}]_t^3 [\text{PO}_4]_t^2 = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4]_t^2 \quad (3)$$

selon l'équation (1), les réactions et les constantes d'équilibre à 25°C,

$$\begin{aligned} [\text{PO}_4]_t &= [\text{PO}_4^{3-}] * \alpha \\ \alpha &= 1 + (\text{H}_3\text{O}^+)/K_{a1} + (\text{H}_3\text{O}^+)^2 / K_{a1}K_{a2} + (\text{H}_3\text{O}^+)^3 / K_{a1}K_{a2}K_{a3} \\ &\quad + [\text{Ca}^{2+}] \beta_1 + [\text{Ca}^{2+}] \beta_2 (\text{H}_3\text{O}^+) / K_{a1} + [\text{Ca}^{2+}] \beta_3 (\text{H}_3\text{O}^+)^2 / K_{a1}K_{a2} \\ &= 3.27 * 10^4 \end{aligned}$$

selon l'équation (2) et (3):

$$\begin{aligned} K_s' &= K_s \alpha^2 \\ [\text{PO}_4]_t &= (K_s / [\text{Ca}^{2+}]^3)^{1/2} * \alpha = 2,60 * 10^{-4} \text{ M} = 25,0 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

C'est-à-dire, pour les eaux usées municipales utilisées dans ce travail, contenant moins de 6,0 mg/L de phosphate, la concentration de phosphate n'est donc pas suffisante pour précipiter avec le calcium en produisant la phase solide de phosphate tricalcique.

Chapitre V

CONCLUSIONS

Chapitre V

Conclusions

Le matériau industriel recyclable, nommé le Biofil organique, a montré une meilleure capacité de sorption des phosphates parmi ceux qui ont été étudiés. Les études sur la cinétique de sorption montrent qu'il peut éliminer 30% de phosphate d'une solution standard de phosphate pendant la première heure, et dans 24 heures, le pourcentage d'enlèvement peut atteindre jusqu'à 75%.

Le traitement thermique du Biofil organique, en produisant le Biofil minéral, peut encore améliorer la capacité de sorption. Le Biofil minéral peut éliminer jusqu'à 2 fois plus de phosphate pendant une plus courte période en comparaison du Biofil organique. Cependant, ce traitement favorable n'est pas indispensable, étant donné que pour traiter les eaux usées contenant peu de phosphate ($\leq 6,0$ mg/L), les isothermes de sorption des phosphates dans les eaux usées montrent que le Biofil organique a une capacité de sorption des phosphates presque aussi grande que celle du Biofil minéral et il est cependant peu dispendieux pour l'utiliser dans un marais artificiel.

Les isothermes de sorption montrent que la capacité de sorption des phosphates par les Biofils augmente proportionnellement avec la concentration initiale de phosphate dans les solutions standards quand cette dernière se situe en deçà de 50,0 mg/L et varie peu par la suite. Les boues rouges, qui sont les résidus de la fabrication de l'aluminium, ont cependant

une faible capacité de sorption de phosphate. Cette dernière varie peu en fonction du temps et de la concentration initiale de phosphate dans les solutions.

Le milieu filtrant de 7% de Biofil organique et de 93% de sable fin a montré un bon enlèvement de phosphate par filtration et une vitesse de percolation suffisante dans les essais de micro-colonne. Ce milieu filtrant semble aussi correspondre aux autres critères de sélection pour l'utiliser dans un marais artificiel. Il est donc recommandé pour les essais séquentiels de traitement des eaux usées à long terme dans les grandes colonnes.

Le pH de solution entre 8,0 et 10,0 est favorable à la déphosphatation sur les Biofils; la température annuelle d'eaux usées ne semble pas influencer la capacité de sorption des phosphates.

Pour les Biofils, le mécanisme de sorption semble dominer pour la déphosphatation des solutions contenant les concentrations de phosphate peu élevées. Quoique la précipitation des phosphates avec le calcium peut se produire à des concentrations de phosphate élevées, les réactions dépendent beaucoup du pH des solutions, de la concentration d'ions de calcium et de la concentration de phosphate. Pour les eaux usées contenant moins de 6,0 mg/L de phosphate et environ 40,0 ppm d'ions calcium, la précipitation entre le phosphate et le calcium en produisant la phase solide de phosphate de tricalcium semble impossible.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

- Abbona F.C. , Lundager, Madsen H.E. et Boistelle R., (1986). “The initial phases of calcium and magnesium phosphates precipitated from solutions of high to medium concentration”. J. Crystal Growth. Vol. 74, p. 581-590.
- Barrow N.J., (1989). “Testing a mechanistic model. IX. Competition between anions for sorption by soil”. Journal of soil science. Vol. 40, p. 415-425.
- Beaumont J.P., (1992). “Rapport d’évaluation des ouvrages municipaux d’assainissement des eaux du PAEQ, année 1992” Ministère de l’Environnement et de la Faune; Direction des politiques du secteur municipale; Service de l’assainissement des eaux et du traitement des eaux de consommation.
- Borggaard O.K., (1986). “Iron oxides in relation to phosphate adsorption by soils”. Acta Agric Scand. Vol. 36, p. 107-118.
- C.Q.V.B., (1994). “Un Biofiltre à base de tourbe pour le traitement des eaux usées des petites municipalités”. Fiche technique produite par le Centre Québécois de Valorisation de la Biomasse (C.Q.V.B.). U-94-04.
- Degrémont, (1989). “Mémento technique de l'eau”. Neuvième édition. France. p. 220-222.

Edzwald J.K., (1977). "Phosphorus in aquatic systems: the role of the sediments". in: Fate of Pollutants in the Air and Water Environment (Ed. I. H. Suffet). Wiley Interscience, N.Y.

→ Gagnon M.J., (1994). "L'étude de milieux filtrants utilisables dans des marais artificiels employés pour la purification des eaux usées municipales au Québec". Rapport de recherche pour les Consultants RSA, Alma, Québec. Département des sciences fondamentales, Université du Québec à Chicoutimi.

Galonian G. E. et Aulenbach D. B., (1973). "Phosphate removal from laundry wastewater". Journal WPCF Vol. 45, No. 8, p. 1708-1717.

Greenberg A. E., Clesceri L.S., Eaton A.D. et Franson M.A.H., (1992). "Standard methods for the examination of water and wastewater". 18th Edition. American Public Health Association, p. (4-108)-(4-113).

↗ Gros H., (1984). "Élimination des phosphates par filtration des eaux usées". Trib. Cebedean, Liège, Belgique. N^{os} 487-488. Vol. 37, p. 359-363.

Larsen, (1986). "Solubility study of the initial formation of calcium orthophosphates from aqueous solutions at pH 5-10". Archs Oral Biol. Vol. 31, p. 565-572.

Leckie J.O. et Stumm W., (1972). "In the changing chemistry of the oceans". D. Dyrssen and D. Jagner, Eds. Almquist and Wiksell, Stockholm.

- Ligman K., Hutzler N. et Boyle W.C., (1974). "Household wastewater characterization".
Journal of Environmental Engineering-Division ASCE, Vol.100 (EE1): p. 201-203
- Lin Chenfang, Douglas L.A., Motto H.L. et Busscher W.J., (1986). "Phosphate reaction models for the lakehurst soil in the New Jersey pine barrens". Sou. Science
Vol. 142, No.3, p. 125-131.
- Lyman W.J. et Reehl W.F., (1982). "Handbook of chemical property estimation methods". McGraw-Hill Book Company. p. 4-1 - 4-28.
- Mansell R.S., Mckenna P.J., Flaig E. et Hall M., (1985). "Phosphate movement in columns of sandy soil from a wastewater-irrigated site". Soil Science, Vol. 140,
No.1, p. 59-69.
- Matejka G., Feuillade G., Heulot I., Lemehaute P. et Mazet M., (1992). "Les échanges de phosphore à l'interface eau-sédiments". Tribune de l'eau. No. 556/2, p. 19-25.
- Meyer J.L. et Eanes E.D., (1978). "A thermodynamic analysis of the amorphous to cristaline calcium phosphate transformation". Calc. Tiss. Res. Vol. 25, p. 59-68.
- Moutin T., Gal J.Y., Halouani H. El., Picot B. et Bontoux J., (1992). "Decrease of phosphate concentration in a high rate pond by precipitation of calcium phosphate: Therotical and experimental results". Wat. Res. Vol. 26, No.11, p. 1445-1450.

Osipow L. I., (1967). “Physical adsorption on solids”, in: Principles and Application of Water Chemistry, S. D. Faust et al., EDs., Wiley, New York. p. 89-120.

Ruthven M.D., (1984). “Principles of adsorption and adsorption processes”. Wiley-Interscience Publication. p. 48-50 et p. 86-121.

Scherrer B., (1984). “Biostatistique”. Gaëtan Morin Éditeur Ltée. Québec, Canada. p. 642- 650.

Sillen L.G. et Martell A.E., (1971). “Stability Constants of Metal-Ion Complexes”. Special Publications, No.17 and 25, The Chemical Society, London.

Société québécoise d'assainissement des eaux, (1993-1994). Rapport annuel.

Stumm W. et Morgan J. J., (1970). “Aquatic Chemistry”. Wiley-Interscience p. 560-563.

Stumm W. et Morgan J. J., (1981). “Aquatic Chemistry”. Wiley-Interscience p. 610-615.

Van der Zee S.E.A.T.M. et Van Riemsdijk W.H., (1986). “Sorption kinetics and transport of phosphate in sandy soil”. Geoderma, No. 38, p. 293-309.

Van Riemsdijk W.H., Van der Linden A.M.A. et Boumans L.J.M., (1984). “Phosphate sorption by soils: III.:The P diffusion-Precipitation Model tested for three acid sandy soils”. Soil Sci. Soc. AM. J., Vol. 48, p. 545-550.

→ Villeneuve R., (1992). “Conception d'un système de traitement d'eaux usées à partir de marais artificiels adapté aux conditions québécoises”. Rapport présenté au: 15^e Symposium International sur le traitement des eaux usées tenu du 17 au 19 novembre 1992 à Montréal, Québec.

Weber W.J., (1967). “Adsorption on carbon”. in: Principles and Application of Water Chemistry, S. D. Faust et al., EDs., Wiley, New York. p. 89-118.

Willard H., Merritt L. et Dean S., (1981) “Instrumental methods of analysis”. Sixth edition. Wadsworth Publishing Company Belmont, California. Chapitre 5 et 6.

ANNEXES

Ouvrages d'assainissement du PAEQ évalués pour l'année 1992

Charges, concentrations et rendements pour le P_{tot}

TYPE	NOMBRE	DÉBIT TRAITÉ	AFFLUENT		EFFLUENT		RENDEMENT
			m ³ /d	kg/d	mg/L	kg/d	
Boues activées (BA)	27	399 783	1 334,42	3,34	363,94	0,91	72,70
Blodisques (BD)	5	1 861	8,20	4,41	2,07	1,11	74,80
Bilfiltres (BF)	3	124 219	408,50	3,29	98,40	0,79	75,90
Étangs aérés (EA)	(1) 103	211 809					
	(2) 98	203 463	833,09	4,09	246,81	1,21	70,40
TOTAL	138	737 672					
	133	729 326	2584,21	3,54	711,22	0,98	72,50

(1) Nombre de dossiers soumis à l'exigence.

(2) Dossiers où l'information est suffisante pour compléter l'analyse.

NOTE: SEULS LES DOSSIERS OÙ IL Y A UNE EXIGENCE DE REJET POUR LE P_{TOT} SONT CONSIDÉRÉS ICI

(Beaumont, 1992)

Ouvrages d'assainissement du PAEQ évalués pour l'année 1992

Conformité à l'exigence en phosphore

EXIGENCE P _{TOT}		Nombre / Capacité ×1000 m ³ /d	% sur le nombre	% sur la capacité
CONFORME		74 / 434,20	50,30	47,50
NON CONFORME	MAX	8 / 26,10	5,50	2,90
	MOY + MAX	51 / 314,00	34,70	34,30
	> 15 %	14 / 140,20	9,50	15,30
	SOUS-TOTAL	73 / 480,30	49,70	52,50
TOTAL		147 / 914,50	100,00	100,00
NON ÉVALUÉ		1 / 0,60		

MAX : Non conforme sur la période intermédiaire seulement.

MOY + MAX : Non conforme sur la moyenne annuelle et/ou sur la période intermédiaire.

> 15 % : Déclaré non conforme car plus de 15 % du débit ou de la charge non traité.

(Beaumont, 1992)

Analyse d'un échantillon de Biofil

Paramètre	17/05/90	24/05/90	20/06/90	09/07/90
pH	12.77	12.83	12.73	12.60
% H ₂ O	39.10	35.50	30.80	40.00
% C, O,	5.40	8.30	9.80	-
Indice d'iode	16.40	245.00	212.00	-
Pouvoir neutralisant	43.10	52.70	44.30	-
Cd total (mg/kg sec)	31.50	25.50	14.50	-
Cr total (mg/kg sec)	25.20	21.30	16.90	-
Cu total (mg/kg sec)	132.00	111.00	106.00	-
Ni (mg/kg sec)	35.10	38.30	26.60	-
Pb (mg/kg sec)	246.00	82.90	55.60	-
Zn (mg/kg sec)	2236.00	1807.00	1108.00	-
% Cao	36.00	21.70	24.00	-
% MgO	4.45	2.42	1.98	-
% Al ₂ O ₃	3.36	1.85	1.49	-
% Fe ₂ O ₃	0.86	0.65	0.52	-
% Na ₂ O	10.20	3.50	1.61	-
% K ₂ O	8.09	5.13	4.12	-
% Mn ₂ O ₃	2.98	1.59	1.36	-
Cd lixiviable (mg/L)	0.08	0.09	0.06	0.05
Cr lixiviable (mg/L)	0.16	0.08	0.05	<0.05
Cu lixiviable (mg/L)	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Ni lixiviable (mg/L)	0.13	0.09	0.08	<0.05
Pb lixiviable (mg/L)	0.29	0.29	0.20	0.21
Zn lixiviable (mg/L)	0.05	0.07	0.05	<0.03

(Données fournies par la firme
Les Consultants RSA)

Pourcentage de carbone organique de fractions du Biofil

Taille des particules en mm	BO* dans tamis (g)	% BO dans tamis	% Cumulatif	BO sec (g)	% BO sec cumulatif	% H ₂ O	BM** (g)	Carbone (BO sec -BM) (g)	Carbone cumulatif (g)	% carbone Carbone/BM	% carbone total	% cumulatif
1000	6,08	12,32	12,32	4,2956	10,00	29,35	2,7081	1,5875	1,5875	36,96	12,95	12,95
850	3,15	6,38	18,70	2,8771	17,20	8,66	1,5932	1,2839	2,8714	44,63	10,47	23,42
595	5,65	11,45	30,15	5,0001	29,20	11,50	2,8710	2,1291	5,0005	42,58	17,37	40,79
425	6,18	12,52	42,67	5,5772	42,60	9,75	3,5803	1,9969	6,9974	35,81	16,29	57,08
300	7,42	15,03	57,70	6,6173	58,52	10,82	4,8934	1,7239	8,7213	26,05	14,06	71,14
150	15,64	31,69	89,39	12,6108	88,92	19,37	10,0360	2,5748	11,2961	20,42	21,00	92,14
38	5,24	10,62	100,01	4,6074	100,00	12,07	3,6450	0,9624	12,2585	20,89	7,85	100,00
total	49,36	100,00		41,5855		15,75			12,2585			

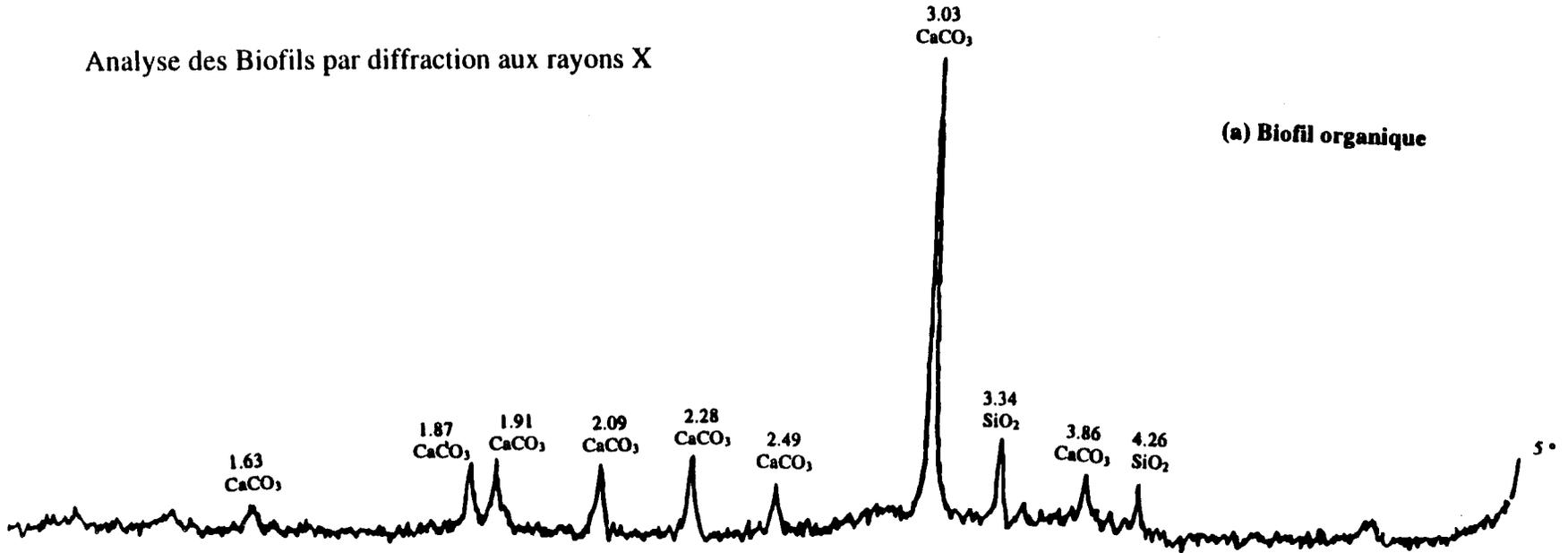
* BO: Biofil organique

** BM: Biofil minéral (BO après calcination)

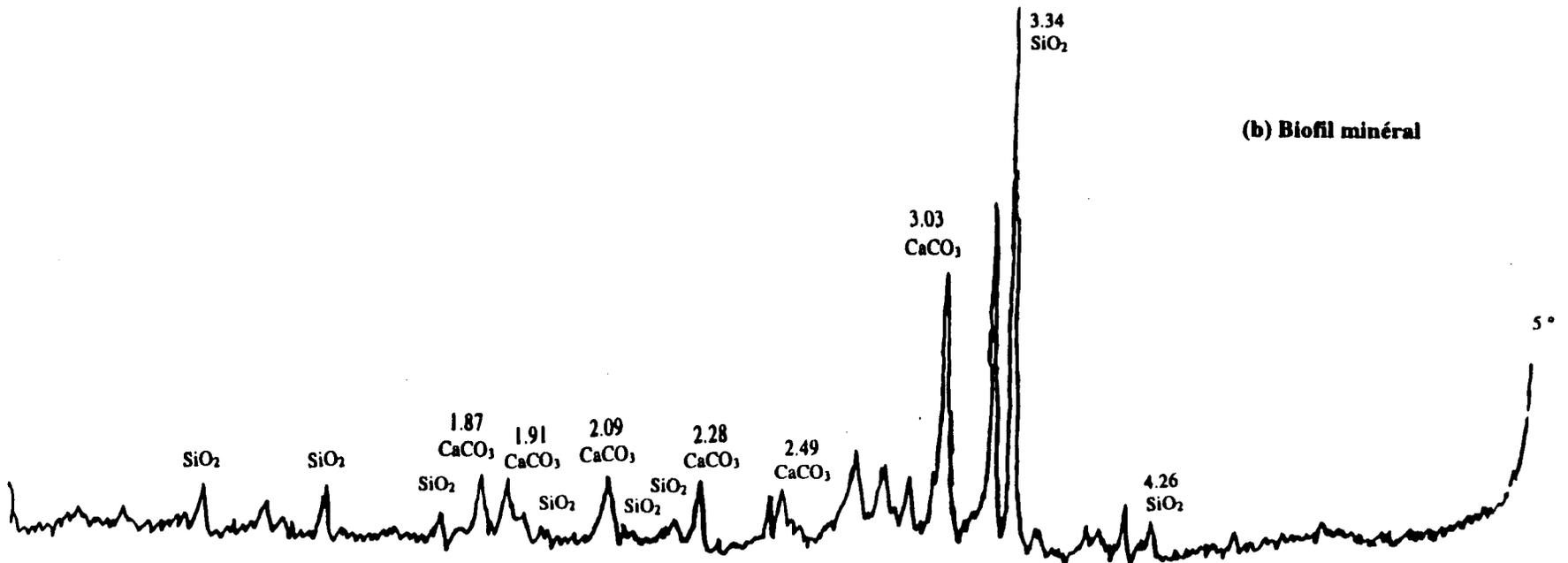
(Michel J. Gagnon, 1994)

Analyse des Biofilms par diffraction aux rayons X

(a) Biofil organique



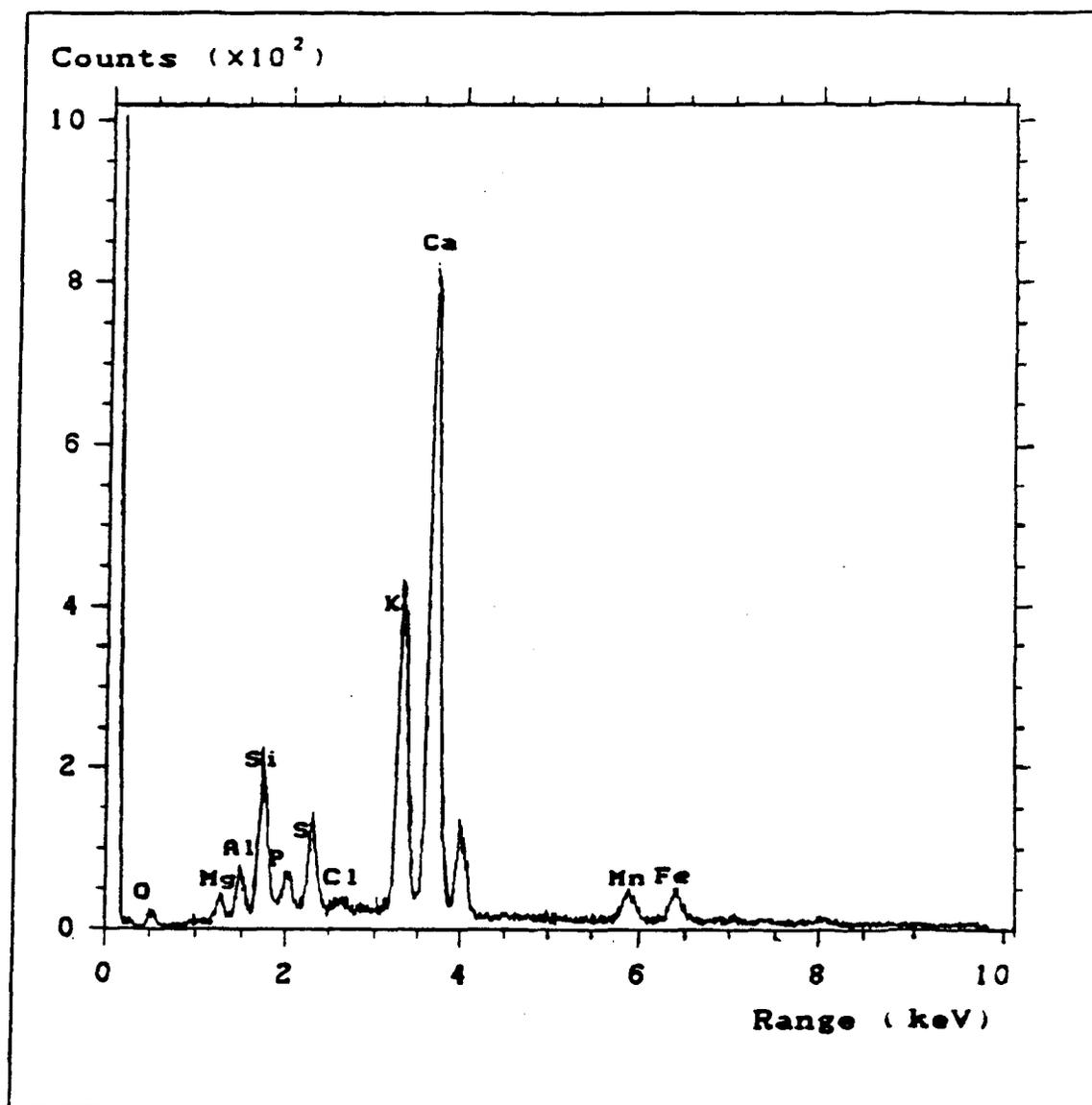
(b) Biofil minéral



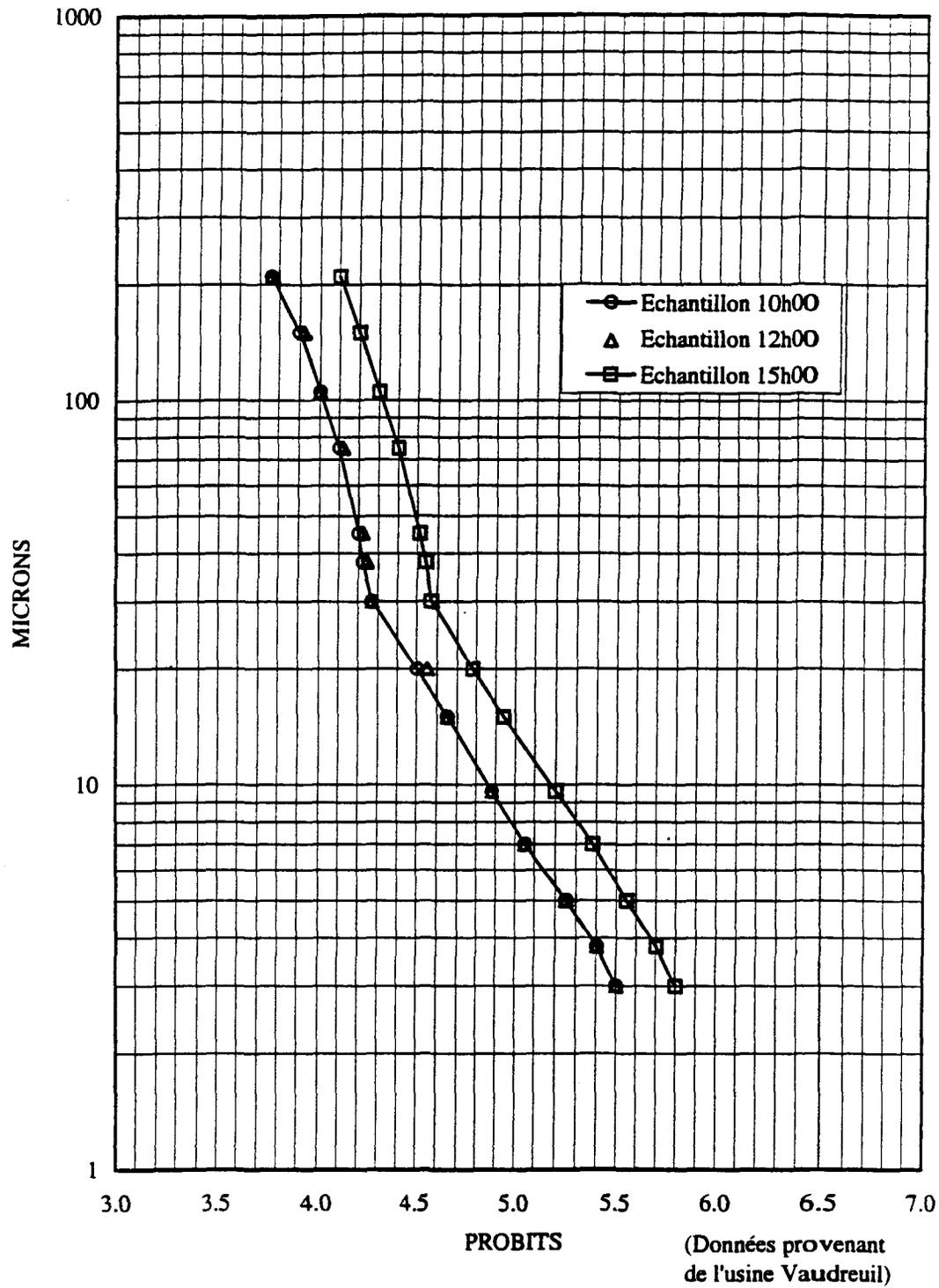
Analyse des Biofils répertoriés
(Le 29 Novembre 1993)

Date/Labo	Unité de mesure	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Paramètres																
		Régulier	100% imbr.	25% imbr.	(# 13515) 25% imbr.	Chaud. #3	Chaud. #8									
Nombre d'analyse		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
pH		12,95	12,95	180	13,05	13,1	13,1	13,4	12,4	12,4	12,3	13,4	12,7			
Indice d'iode	-	245	135	180	185	165	370	243	185	24		140	-	235	240	230
Humidité	%	9,8	33,1	15,6	19,8	< 1	1,3	0,5	59	6,1		< 1,0	< 1,0	51,3	51,7	14,4
Matières organique		33,3	30		11	6,6	-	21,4	92	2,8	2	< 1,0	8,6		29,9	11,5
Pouvoir neutralisant		54,2	19	35,2	51,8	73,3	61,2	70,2	30,2	59,8		110	49,5	40,2	60,5	45,2
												(# 9574/89)				(+ de 50/92)
NTK	mg/kg	1020								660		235			225	
Pt	mg/kg	7590				9620	7010	385	1700	5760	1832	12400	6800		2650	10300
K	mg/kg	24700	10300			25700	19200	18700	8170	35500	4536	44700	25100	17500	64000	19500
TOTAUX																
Al	mg/kg	-											3300	21000		18800
As	mg/kg	< 0,02									0,57		< 0,05	42		7,4
Ba	mg/kg															
B	mg/kg		115					40				345	140			17
Ca	mg/kg	118 000	29200					119000	121000	179000	57950	250000	81700		200000	133000
Cd	mg/kg	2,9	1,3			18	6,3	2,8	5	14		18	5,4	7,1	9,7	11
Cl	mg/kg														2000	
Co	mg/kg	14							23				36		13	
Cr	mg/kg	< 10	< 5,0							17			15		8,9	76
Cu	mg/kg	37	9,1					16		11			47		56	120
Re	mg/kg	5950						2125		48					2700	
Hg	mg/kg	0,1						48		< 0,1			< 0,5		< 0,18	
Mg	mg/kg	6190	2600					11350	1523	21000		17600	10560		12000	5300
Mn	mg/kg	6930	1620			510	400	11400		8640		845	12700	3300	8200	2300
Mo	mg/kg	15									< 5				< 13	14
Na	mg/kg														1840	
Ni	mg/kg	20	9,7						< 2,0		21		33		11	670
Pb	mg/kg	20	19						< 8,0		24		13		21	1550
Se	mg/kg	< 0,005														
Zn	mg/kg	485	155					425	170		159	835	755		990	
Va	mg/kg															620
LIXIVIABLES																
Cd	mg/L		0,03		< 0,01											
Cr	mg/L		0,02		0,13											
Cu	mg/L		< 0,03		< 0,03											
Fe	mg/L				< 0,03											
Ni	ug/L		0,17		< 0,05											
Pb	mg/L		0,29		< 0,10											
Zn	mg/L		0,02		< 0,02											

Analyse du Biofil minéral par microscopie à balayage électronique



Granulométrie des boues rouges (U.H.2)



Composition minérale des boues rouges

Mineral	Composition	Vaudreuil
Hematite	Fe_2O_3	Med.-Maj.
Al goethite	$(\text{Fe, Al}) \text{O} (\text{OH})$	Med.-Maj.
Bayer Sodalite	$3\text{Na Al SiO}_4\text{-NaOH}$	Med.
Quartz	SiO_2	Min.
Gibbsite	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Min. (poss.)
Boehmite	AlOOH	Min.
Anatase	TiO_2	Min.-Med.
Rutile	TiO_2	Min.
Katoite	$(\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8)$	No-Med.
Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Min. (poss.)
Calcite	CaCO_3	No-Med.

Note: Maj.- Major; Med.- Medium; Min.- Minor; Poss.- Possible

Densité spécifique et surface spécifique des boues rouges

	S.G. (g/cm^3)	SSA (m^2/g)
Average	3,15	13,5
Range	3,0-3,3	11,9-16,3

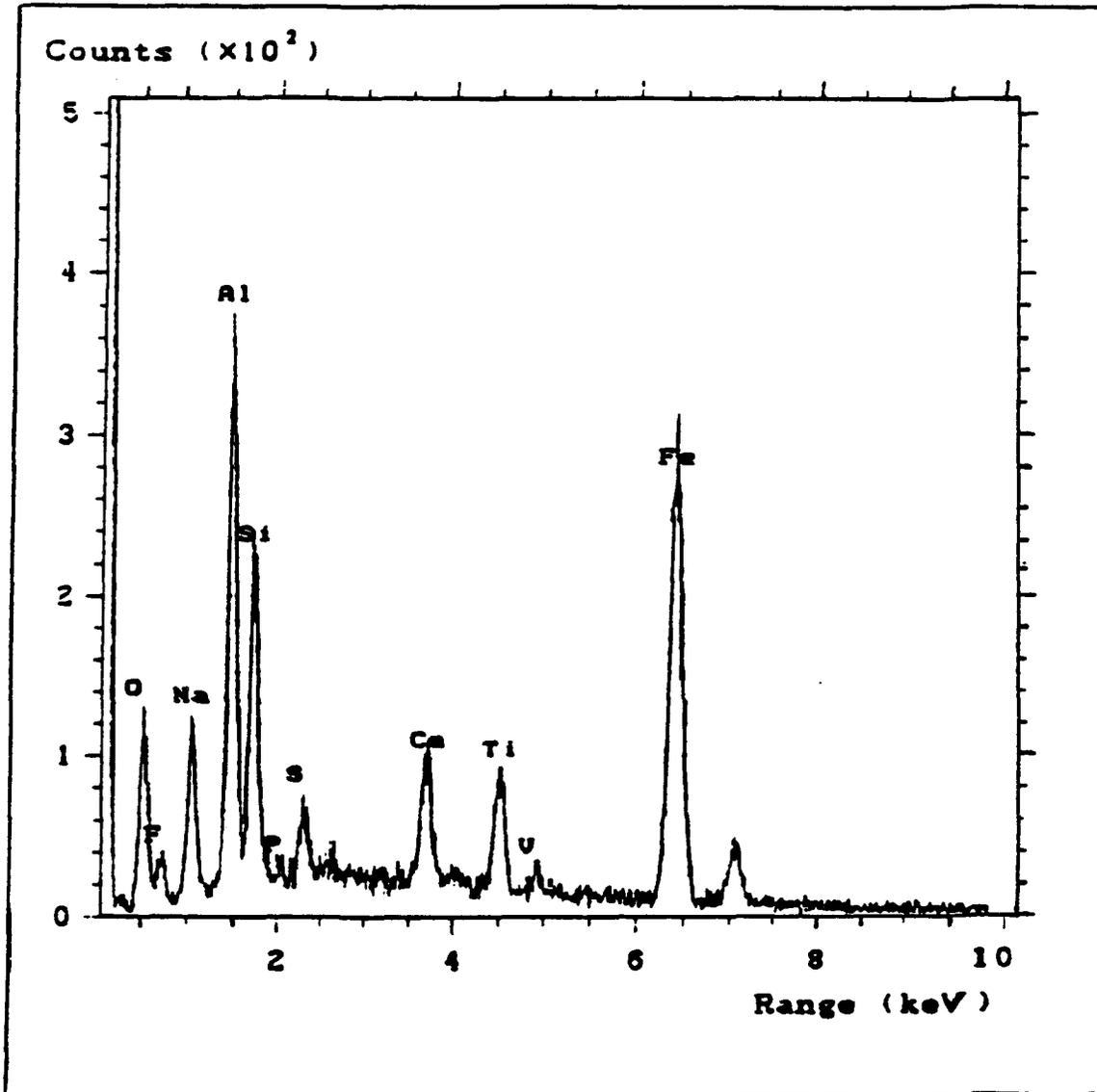
(Données provenant de l'usine Vaudreuil)

Composition chimique des boues rouges

XRF	Average (wt %)	Range (wt %)	
Al ₂ O ₃	20,4	24,1	16,5
Fe ₂ O ₃	35,4	40,2	32,8
SiO ₂	14,8	16,9	13,61
TiO ₂	5,48	7,37	3,64
Cr ₂ O ₃	0,09	0,12	0,06
P ₂ O ₅	0,14	0,18	0,09
ZrO ₂	0,22	0,28	0,12
ZnO	0,003	0,005	0,000
MnO	0,05	0,09	0,01
V ₂ O ₅	0,14	0,16	0,10
K ₂ O	0,05	0,06	0,02
MgO	0,03	0,05	0,02
Ga ₂ O ₃	0,013	0,016	0,011
Na ₂ O	7,8	9,7	6,5
SO ₃	0,03	0,3	0,2
LOM	9,54	10,5	8,47

(Données provenant de l'usine Vaudreuil)

Analyse des boues rouges par microscopie à balayage électronique



Granulométrie des sables prélevés de l'Université du Québec à Chicoutimi.

Granulométrie	Sable-UQAC
(> microns)	(%)
1000	18,44
850	28,01
595	50,37
425	72,56
300	83,63
150	95,36
38	99,59
Fond	99,99

Note: Tous les sables sont tamisés sur 2 mm avant l'utilisation.

(Michel J. Gagnon, 1994)

Teneurs en ions de calcium et de magnésium de Calcite du Nord

No. d'échantillon	[Mg ²⁺] (ppm)	[Ca ²⁺] (ppm)	[Mg ²⁺] / [Ca ²⁺] %
1	1,8	150,0	1,2
2	1,8	170,0	1,1
3	1,4	160,0	0,9
4	1,6	180,0	0,9
5	1,7	180,0	0,9
6	2,0	140,0	1,4
Moyenne	1,7 ± 0,2	163,3 ± 14,9	1,1 ± 0,2

Granulométrie de Calcite du Nord

Tamis m(mm)	masse tamis (g)	masse tamis + Calcite (g)	masse Calcite (g)	masse cumulative Calcite (g)	% > mm
1000	442,43	447,75	5,32	5,32	4,08
850	432,57	443,49	10,92	16,24	12,46
595	422,36	443,29	20,93	37,17	28,53
425	398,91	420,67	21,76	58,93	45,23
300	368,4	384,27	15,87	74,8	57,41
150	508,47	532,12	23,65	98,45	75,56
38	358,57	388,97	30,40	128,85	98,89
fond	337,29	338,74	1,45	130,3	1,11 < 38 mm

Note: masse totale = 130,30 g.

(Michel J. Gagnon, 1994)

Distribution de Fisher-Snedecor

La table fournit, pour différents nombres de degrés de liberté (v_1 : nombre de degrés de liberté du numérateur et v_2 : nombre de degrés de liberté du dénominateur), la valeur critique $F_{\alpha}(v_1, v_2)$ correspondant à divers seuils de signification. La première colonne de la table indique la valeur de v_1 , la deuxième fournit celle de α et la première rangée donne celle de v_2 . Exemple: pour $v_1 = 4$ et $v_2 = 18$: $F_{0,05} = 2,93$.

v_2	v_1														
	α	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14		
1	0,050	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	245		
	0,025	648	800	864	900	922	937	948	957	963	969	977	983		
2	0,050	18,5	19,0	19,2	19,2	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4		
	0,025	38,5	39,0	39,2	39,2	39,3	39,3	39,4	39,4	39,4	39,4	39,4	39,4		
	0,010	98,5	99,0	99,2	99,2	99,3	99,3	99,4	99,4	99,4	99,4	99,4	99,4		
	0,005	199	199	199	199	199	199	199	199	199	199	199	199		
3	0,050	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,71		
	0,025	17,4	16,0	15,4	15,1	14,9	14,7	14,6	14,5	14,5	14,4	14,3	14,3		
	0,010	34,1	30,8	29,5	28,7	28,2	27,9	27,7	27,5	27,3	27,2	27,1	26,9		
	0,005	55,6	49,8	47,5	46,2	45,4	44,8	44,4	44,1	43,9	43,7	43,4	43,2		
4	0,050	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,87		
	0,025	12,2	10,6	9,98	9,60	9,36	9,20	9,07	8,98	8,90	8,84	8,75	8,68		
	0,010	21,2	18,0	16,7	16,0	15,5	15,2	15,0	14,8	14,7	14,5	14,4	14,2		
	0,005	31,3	26,3	24,3	23,2	22,5	22,0	21,6	21,4	21,1	21,0	20,7	20,5		
5	0,050	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,64		
	0,025	10,0	8,43	7,76	7,39	7,15	6,98	6,85	6,76	6,68	6,62	6,52	6,46		
	0,010	16,3	13,3	12,1	11,4	11,0	10,7	10,5	10,3	10,2	10,1	9,89	9,77		
	0,005	22,8	18,3	16,5	15,6	14,9	14,5	14,2	14,0	13,8	13,6	13,4	13,2		
6	0,050	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,96		
	0,025	8,81	7,26	6,60	6,23	5,99	5,82	5,70	5,60	5,52	5,46	5,37	5,30		
	0,010	13,7	10,9	9,78	9,15	8,75	8,47	8,26	8,10	7,98	7,87	7,72	7,60		
	0,005	18,6	14,5	12,9	12,0	11,5	11,1	10,8	10,6	10,4	10,2	10,0	9,88		
7	0,050	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,52		
	0,025	8,07	6,54	5,89	5,52	5,29	5,12	4,99	4,90	4,82	4,76	4,67	4,60		
	0,010	12,2	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	6,99	6,84	6,72	6,62	6,47	6,35		
	0,005	16,2	12,4	10,9	10,1	9,52	9,16	8,89	8,68	8,51	8,38	8,18	8,03		
8	0,050	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,23		
	0,025	7,57	6,06	5,42	5,05	4,82	4,65	4,53	4,43	4,36	4,30	4,20	4,13		
	0,010	11,30	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,18	6,03	5,91	5,81	5,67	5,56		
	0,005	14,70	11,0	9,60	8,81	8,30	7,95	7,69	7,50	7,34	7,21	7,01	6,87		
9	0,050	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,03		
	0,025	7,21	5,71	5,08	4,72	4,48	4,32	4,20	4,10	4,03	3,96	3,87	3,80		
	0,010	10,6	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,61	5,47	5,35	5,26	5,11	5,01		
	0,005	13,6	10,1	8,72	7,96	7,47	7,13	6,88	6,69	6,54	6,42	6,23	6,09		
10	0,050	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,86		
	0,025	6,94	5,46	4,83	4,47	4,24	4,07	3,95	3,85	3,78	3,72	3,62	3,55		
	0,010	10,0	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,20	5,06	4,94	4,85	4,71	4,60		
	0,005	12,8	9,43	8,08	7,34	6,87	6,54	6,30	6,12	5,97	5,85	5,66	5,53		
11	0,050	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,86	2,79	2,74		
	0,025	6,72	5,26	4,63	4,28	4,04	3,88	3,76	3,66	3,59	3,53	3,47	3,36		
	0,010	9,65	7,20	6,22	5,67	5,32	5,07	4,88	4,74	4,63	4,54	4,40	4,29		
	0,005	12,2	8,91	7,60	6,88	6,42	6,10	5,86	5,68	5,54	5,42	5,32	5,10		
12	0,050	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,64		
	0,025	6,55	5,10	4,47	4,12	3,89	3,73	3,61	3,51	3,44	3,37	3,28	3,21		
	0,010	9,33	6,93	5,95	5,41	5,06	4,82	4,64	4,50	4,39	4,30	4,16	4,05		
	0,005	11,8	8,51	7,23	6,52	6,07	5,76	5,52	5,35	5,20	5,09	4,91	4,77		

(Scherrer, 1984)