

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ À

L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN RESSOURCES RENOUVELABLES

PAR

ALAIN PATOINE

B. Sc.

**DÉTOXIFICATION D'UN EFFLUENT DE PÂTE CHIMICO-
THERMOMÉCANIQUE PAR VOIE ANAÉROBIE**

NOVEMBRE 1992



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 mesure des variations de la teneur en acides résiniques et de la toxicité lors de traitements anaérobies d'un effluent de pâte chimico-thermomécanique, a pour but d'évaluer les capacités respectives de deux sources de bactéries à «détoxifier» l'effluent. Ces deux sources sont, d'une part, les granules provenant d'un réacteur à boue granulaire traitant une pâte semi-chimique au sulfite neutre, et, d'autre part, les boues provenant d'un digesteur anaérobie situé en aval d'une station aérobie d'épuration d'eaux usées domestiques. Les deux sources de bactéries sont acclimatées à l'effluent grâce à une série de repiquages de cultures en suspension en réacteurs clos. Une fois acclimatées, nous observons dans les deux cas, une augmentation de la toxicité pendant les trois premiers jours de traitement, puis une absence de toxicité au septième jour. L'absence de toxicité au septième jour correspond à une élimination des acides résiniques seulement chez le traitement avec granules. Parce que les mesures portent sur les phases solubles ($<0,45 \mu\text{m}$), il n'est pas possible de dire s'il s'agit là d'une dégradation ou d'une adsorption des acides résiniques aux parois bactériennes. Parce que le traitement témoin (sans ajout de bactéries) présente également une diminution de la teneur en acides résiniques, il n'est pas possible de faire la part entre un phénomène de dégradation abiotique et la possibilité de la présence de bactéries indigènes à l'effluent. Bien qu'une augmentation de la teneur en acides résiniques soit associée à une augmentation de la toxicité, une absence d'acides résiniques n'est nullement associée à une absence de toxicité, démontrant le caractère toxique d'autres substances contenues dans le mélange effluent-boues.

Alain Robine
Étudiant gradué

Aycolalite
Directeur de recherche

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier très sincèrement MM. Raynald Côté et Marcel Paquet, qui ont accepté de superviser ce travail de recherche tout en offrant un support financier, et ont fait preuve d'une grande disponibilité.

Je remercie M. Robert Forcier, qui a effectué les mesures de demande chimique en oxygène, et a apporté une précieuse aide technique. Merci à Mme Hélène Deslauriers qui m'a offert de nombreux conseils en ce qui a trait à la chromatographie gaz-liquide. Je souhaite aussi remercier M. François Richard qui m'a aidé à mettre au point la méthode de mesure des sucres.

Je remercie aussi MM. François-Xavier Garneau et Guy Colin pour leurs nombreux éclaircissements en ce qui concerne la chimie analytique.

Je remercie MM. Gilles Paquette et Stéphane Laroche de l'Institut Armand-Frappier, grâce à qui j'ai pu me familiariser avec le système Microtox.

Mes remerciements vont aussi à François d'Amours, responsable de l'environnement à la papeterie Kénogami d'Abitibi-Price.

Une partie de cette recherche a été rendue possible grâce au Programme d'aide institutionnelle à la recherche (PAIR), ainsi qu'à la Fondation de l'Université du Québec à Chicoutimi.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ.....	ii
REMERCIEMENTS.....	iii
TABLE DES MATIÈRES.....	iv
LISTE DES TABLEAUX.....	vi
LISTE DES FIGURES.....	vii
LISTE DES ANNEXES.....	viii
CHAPITRE I. INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE II. MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	11
2.1 Effluent.....	12
2.2 Bactéries.....	12
2.3 Cultures.....	13
2.4 Repiquages et passages.....	15
2.5 Échantillonnage.....	15
2.6 Mesures.....	17
2.7 Traitements en bouteilles sérologiques.....	22
CHAPITRE III. RÉSULTATS.....	25
3.1 Caractérisation de l'effluent.....	26
3.2 Traitement de l'effluent avec passages.....	26
3.2.1 pH.....	26
3.2.2 Biogaz.....	29
3.2.3 Sucres.....	29

3.2.4 Solides volatils en suspension.....	33
3.2.5 Acides résiniques.....	33
3.2.5.1 Granules.....	33
3.2.5.2 Boues de Valcartier.....	38
3.2.5.3 Traitement témoin.....	38
3.2.6 Toxicité.....	39
3.3 Traitement de l'effluent en bouteilles sérologiques.....	39
3.4 Traitement d'une solution de glucose 4 g/L en bouteilles sérologiques.....	42
CHAPITRE IV. DISCUSSION.....	47
4.1 Effluent.....	48
4.2 Acclimatation des communautés bactériennes.....	48
4.2.1 pH.....	48
4.2.2 Biogaz.....	49
4.2.3 Sucres.....	50
4.2.4 Solides volatils en suspension.....	53
4.2.5 Acides résiniques et toxicité.....	54
4.2.5.1 Granules.....	54
4.2.5.2 Boues de Valcartier.....	57
4.2.5.3 Traitement témoin.....	61
CHAPITRE V. CONCLUSION.....	64
RÉFÉRENCES.....	67
ANNEXES.....	72

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.	Composition du milieu nutritif.....	14
Tableau 2.	Durée des passages, nombre d'échantillons, volume de liquide mixte à la fin du passage et volume centrifugé pour fins de repiquage lors des traitements.....	18
Tableau 3.	Conditions d'opération de la chromatographie gaz-liquide.....	20
Tableau 4.	Caractéristiques de l'effluent et abréviations utilisées pour les acides gras insaturés et les acides résiniques.....	27
Tableau 5.	Effet du milieu nutritif avec Na_2SO_4 et NaHCO_3 et effet du dégazage sur la toxicité de l'effluent dilué à 80% et filtré jusqu'à $0,45 \mu\text{m}$	28
Tableau 6.	Variations des solides volatils en suspension lors des passages 1 à 6.....	34
Tableau 7.	Accumulation et composition du biogaz lors du traitement de 2 d 14 h d'une solution de glucose 4 g/L en bouteilles sérologiques.....	45

LISTE DES FIGURES

Figure 1.	Schéma de la digestion anaérobie.....	5
Figure 2.	Synthèse des différentes étapes poursuivies lors des repiquages des cultures.....	16
Figure 3.	Accumulation du biogaz lors des passages 1 à 6.....	30
Figure 4.	Variations de la teneur en sucres lors des passages 1 à 5.....	31
Figure 5.	Variations temporelles de la teneur en sucres lors des sixièmes passages expérimentaux et lors du traitement témoin.....	32
Figure 6.	Variations temporelles des solides volatils en suspension lors des sixièmes passages expérimentaux.....	35
Figure 7.	Variations de la teneur totale en acides résiniques lors des passages 1 à 5, avec les acides résiniques présentés par ordre décroissant d'importance.....	36
Figure 8.	Variations temporelles de la teneur totale en acides résiniques lors des sixièmes passages expérimentaux et lors du traitement témoin.....	37
Figure 9.	Variations de la toxicité lors des passages 1 à 5.....	40
Figure 10.	Variations temporelles de la toxicité lors des sixièmes passages expérimentaux et lors du traitement témoin.....	41
Figure 11.	Variations temporelles de la production de biogaz et sa composition (% de méthane, % de dioxyde de carbone, % d'air) lors du traitement de l'effluent en bouteilles sérologiques.....	43
Figure 12.	Variations de la teneur en sucres lors du traitement de l'effluent en bouteilles sérologiques.....	44
Figure 13.	Variations de la teneur en sucres lors du traitement d'une solution de glucose 4 g/L en bouteilles sérologiques.....	46

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1.	Temps de rétention relatifs et facteurs de réponse des acides résiniques à l'hénéicosanoate de méthyl.....	72
Annexe 2.	Exemple de calcul de la concentration d'un acide résinique à partir des aires d'intégration.....	74
Annexe 3.	Calcul de la teneur attendue de solides volatils en suspension.....	76
Annexe 4.	Variations du pH lors des traitements avec les granules.....	79
Annexe 5.	Variations du pH lors des traitements avec les boues de Valcartier.....	81
Annexe 6.	Variations du pH lors du traitement témoin.....	83

CHAPITRE I
INTRODUCTION

L'industrie papetière revêt une grande importance économique au Canada; elle représentait 2,9% du produit national brut en 1985 et employait 79 000 personnes en 1984 (Sinclair, 1990). Cette même industrie est à l'origine d'une importante source de pollution des milieux aquatiques; selon le type de procédé de mise en pâte et le niveau de production, une usine peut rejeter entre 10 000 et 150 000 m³ d'eaux usées quotidiennement (AIFQ, 1991). En 1994, une nouvelle réglementation gouvernementale, concernant les rejets liquides des usines de mise en pâte, viendra remplacer celle en vigueur depuis 1972. La toxicité létale aiguë sera l'un des nouveaux paramètres normalisés (Gazette officielle du Québec, 4 septembre 1991).

La toxicité des effluents dépend de la composition chimique de l'arbre, du type de mise en pâte ainsi que de la quantité d'eau consommée lors du procédé de mise en pâte. Ces paramètres déterminent la nature des substances retrouvées dans les effluents ainsi que leurs concentrations. Lors de la mise en pâte, nous cherchons à dégager la cellulose de la lignine. La cellulose est un polymère de glucose dont les fibres sont à la base du papier, tandis que la lignine est un polymère de phényl-propane qui agit comme agent liant de la fibre, et confère une rigidité à l'arbre. Nous retrouvons également dans les effluents, de l'hémicellulose, des tannins et de la résine. L'hémicellulose est un polymère à chaîne ramifiée, constitué de pentoses et d'hexoses. Les tannins sont des composés phénoliques que l'on retrouve surtout dans l'écorce. La résine représente l'ensemble des substances du bois et de l'écorce qui sont solubles dans les solvants non-polaires. La résine regroupe des acides gras insaturés, des phénols, des terpènes volatils, des triterpénols, ainsi que des acides résiniques. Bien que la résine ne représente qu'environ 5% (p/p sec) de la composition du bois (Smook et Kocurek, 1982), elle contribue largement à la toxicité des eaux usées. Les acides résiniques sont considérés comme les substances les plus toxiques de la résine (Walden, 1976). À titre

d'exemple, la CL50 (<<concentration létale>> entraînant la mort de 50% des individus d'une population test) de 96 heures des acides résiniques varie de 0,5 à 2,0 mg/L pour la truite arc-en-ciel (Chung *et al.* 1979). Or, selon le procédé de mise en pâte, on retrouve de 1 à 559 mg/L d'acides résiniques dans les effluents de papeteries. Conséquemment, la CL50 (96 h pour la truite arc-en-ciel) de ces effluents varie entre 100 et 0,83% (Cornacchio et Hall, 1988).

Lors de la mise en pâte par voie chimico-thermomécanique (PCTM), un traitement chimique alcalin (sulfite du sodium, Na_2SO_3) et thermique (80 à 100°C) est appliqué au bois avant le traitement mécanique. La pâte qui en résulte est semblable aux pâtes chimiques (kraft ou sulfite), et peut donc remplacer celles-ci lors de la fabrication de divers produits finis. Contrairement à la mise en pâte chimique, la mise en pâte chimico-thermomécanique présente des rendements plus élevés (80-90%), et un coût de production moindre, d'où l'augmentation du nombre d'usines au Canada ayant recours à la mise en pâte chimico-thermomécanique. Le plus grand rendement du procédé PCTM entraîne, par le même fait, une plus grande concentration en acides résiniques dans les effluents. Ainsi, la concentration en acides résiniques varie entre 26 et 559 mg/L et la toxicité varie entre 1,8% et 0,83% (CL50 de 96 h pour la truite arc-en-ciel), faisant des effluents PCTM, les plus toxiques parmi ceux des procédés de mise en pâte (Cornacchio et Hall, 1988).

Le traitement biologique aérobie des effluents de pâtes mécaniques se montre efficace à diminuer la demande chimique en oxygène (DCO) et la demande biologique en oxygène (DBO) (Junna et Rintala, 1990), ainsi que la toxicité et la teneur en acides résiniques (Campell *et al.*, 1990; Galvao F° *et al.*, 1988; Howard et Walden, 1975; Kantardjieff *et al.*, 1990; McAllen, 1988; Richardson et Bloom, 1983). Toutefois, le traitement anaérobie montre des avantages économiques et écologiques sur le traitement aérobie, notamment des besoins

moindres en éléments nutritifs, une quantité moindre de boues biologiques à traiter ainsi qu'une production de méthane qui peut combler une partie des besoins énergétiques de l'usine (Pichon, 1984; Speece, 1983; Turk, 1988).

Contrairement à la dégradation aérobie où il est possible, pour une seule espèce de bactérie, de minéraliser un substrat tel le glucose, la dégradation anaérobie requiert une pluralité d'espèces bactériennes qui se succèdent dans le temps et qui montrent des relations de symbiose. Le phénomène de digestion anaérobie peut être divisé en quatre étapes (figure 1): hydrolyse, acidogénèse, acétogénèse et méthanogénèse. Les produits d'une étape constituent les substrats de l'étape suivante. En un premier temps, des enzymes extra-cellulaires hydrolysent les polysaccharides, les protéines et les lipides du milieu, respectivement en oligosaccharides, en acides aminés et en acides gras. Ces molécules sont alors de taille assez petite pour diffuser au travers de la membrane cellulaire (Barnes et Fitzgerald, 1987; Bechac *et al.* 1984). À titre d'exemple, l'hydrolyse de la cellulose nécessite trois enzymes: l'enzyme extra-cellulaire Cx peut hydrolyser les liens β -1,4 en tout point d'une chaîne de cellulose; par la suite, l'enzyme extra-cellulaire C1 s'attaque en bout de chaîne et entraîne la perte d'unités cellobiose (deux unités de glucose); finalement, la cellobiase hydrolyse les unités de cellobiose en glucose (Stronach *et al.* 1986).

L'acidogénèse comprend la fermentation des sucres et des acides aminés ainsi que l'oxydation β des acides gras. Le pyruvate constitue le premier métabolite intermédiaire commun à la fermentation des sucres et à celle des acides aminés (Stronach *et al.*, 1986). La déshydrogénation du pyruvate (perte de deux atomes d'hydrogène) donne lieu à la formation d'acides gras volatils (tels les acides formique, acétique, propionique ou butyrique), d'alcools, d'hydrogène et de dioxyde de carbone. Quant aux acides gras, ils subissent la

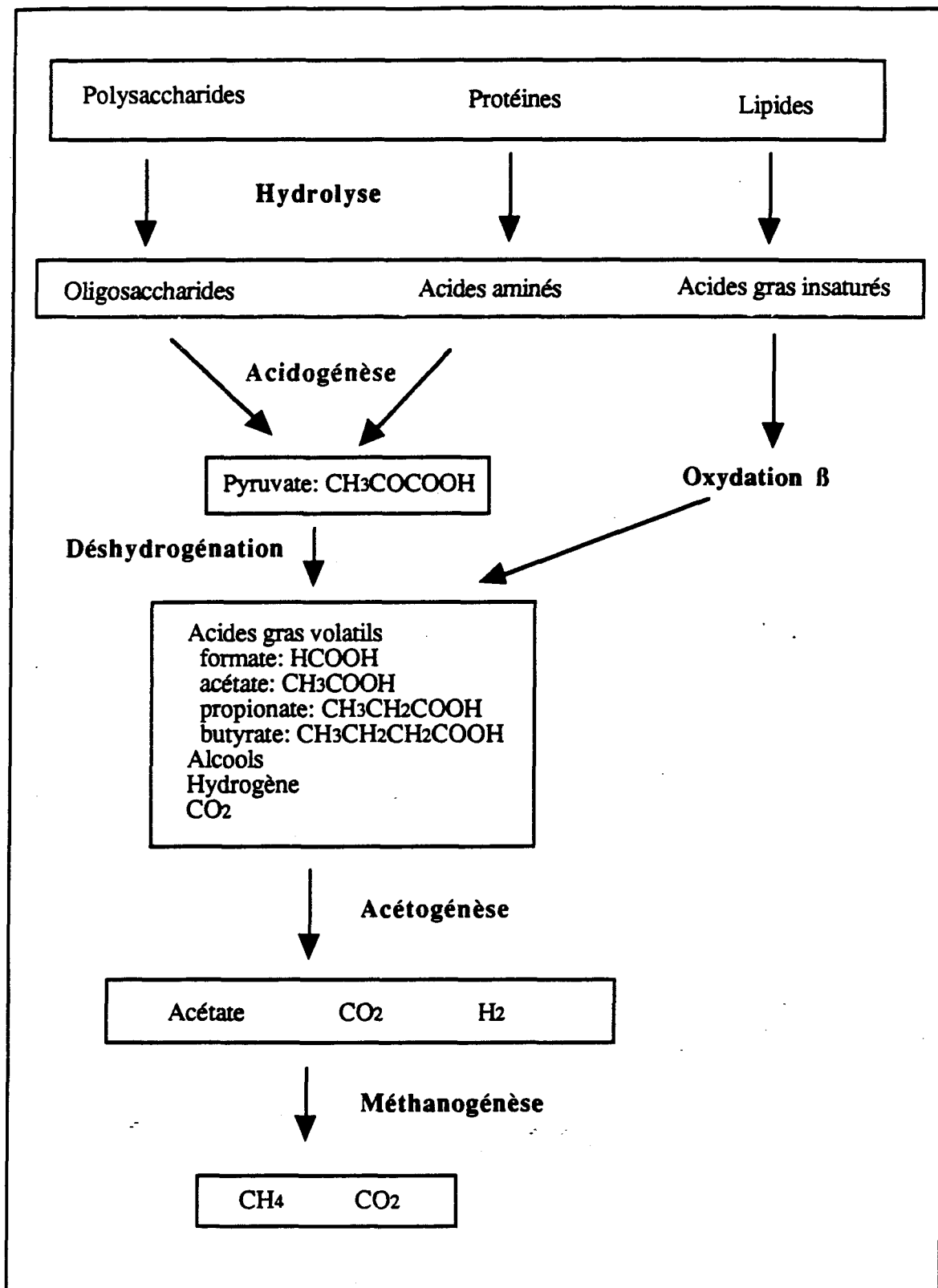
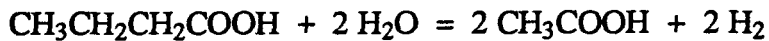
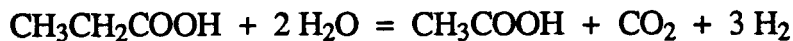


Figure 1. Schéma de la digestion anaérobie.

perte successive d'unités d'acide acétique par un processus cyclique nommé oxydation β et qui résulte en la formation d'acides propionique ou acétique, et en hydrogène. Les étapes d'hydrolyse et d'acidogénèse sont menées par un même groupe de bactéries anaérobies strictes ou facultatives.

Durant la troisième étape de la digestion anaérobie, les acétogènes transforment les produits de l'étape précédente (acides gras volatils) en acide acétique, en CO_2 et en H_2 . Voici les équations de déshydrogénation décrivant la transformation de l'acide propionique et celle de l'acide butyrique:



Ces réactions sont possibles seulement à faible tension d'hydrogène. Une accumulation d'hydrogène freinerait ces réactions, et s'ensuivrait alors une accumulation d'acides gras volatils et d'éthanol (Barnes et Fitzgerald, 1987).

Les méthanogènes utilisent l'hydrogène comme source d'électrons lors de la réduction du CO_2 :



Ainsi, les acétogènes fournissent les produits nécessaires à la croissance des méthanogènes, et, par la même occasion, les méthanogènes permettent le maintien d'une tension d'hydrogène assez faible pour la croissance des acétogènes. Même si les méthanogènes tirent leur énergie de croissance par la réduction du CO_2 , seulement 30% du méthane issu d'une digestion anaérobie provient de cette réaction.

Les méthanogènes mènent, en plus de la réduction du CO₂, la décarboxylation de l'acétate en méthane et en dioxyde de carbone:



C'est une réaction dont l'énergie est insuffisante pour la synthèse d'ATP, mais qui est à l'origine de 70% du méthane issu de la digestion anaérobie (Stronach *et al.*, 1986). Notons que l'efficacité du traitement anaérobie tient de la faible croissance des méthanogènes, permettant à la charge organique initiale de se retrouver sous une forme facilement récupérable et utilisable (le méthane), plutôt que de se retrouver sous forme de biomasse, comme c'est le cas dans le traitement aérobie.

En dernier lieu, mentionnons un autre groupe de bactéries, les sulfato-réductrices, qui se servent également des produits de l'acétogénèse (hydrogène et acétate) pour réduire les sulfates (SO₄⁻²). Ces réactions ont des variations d'énergie libre standard (ΔG°) plus élevées que celles catalysées par les méthanogènes. Ainsi, en présence de sulfates, les bactéries sulfato-réductrices sont avantagées par rapport aux bactéries méthanogènes (Lee *et al.*, 1989).

De nombreuses études démontrent l'efficacité du traitement anaérobie en ce qui a trait à la diminution des solides en suspension, de la DCO et de la DBO d'effluents papetiers (Habets et Knelissen, 1985; Latola, 1985; Maat *et al.*, 1987; Salkinoja-Salonen *et al.*, 1985). Toutefois, les acides résiniques inhibent les bactéries méthanogènes et, du même coup, empêchent leur minéralisation. De nombreuses études démontrent ce caractère récalcitrant des acides résiniques face aux méthanogènes.

Suite à l'inoculation d'une boue anaérobie non acclimatée dans des solutions d'acides déshydroabiétique (35 mg/L) et abiétique (75 mg/L), Sierra-Alvarez *et al.* (1990) comparent la

quantité de méthane effectivement produite, à la quantité qui serait produite si les acides résiniques étaient complètement minéralisés. Cette quantité théorique de méthane provient de l'équation de Buswell (Neave et Buswell, 1930), à partir de laquelle il est possible de calculer que 350 mL de méthane seront produits suite à la minéralisation d'une charge organique de 1 000 mg/L DCO. Les auteurs démontrent ainsi que l'acide déshydroabiétique est minéralisé à 58% après 100 jours alors que l'acide abiétique est minéralisé à 32% après 30 jours.

Sierra-Alvarez et Lettinga (1990) démontrent l'effet inhibiteur des acides déshydroabiétique et abiétique à l'aide des essais de toxicité anaérobie. Ces essais consistent à inoculer une certaine quantité de boue anaérobie non acclimatée dans diverses concentrations de la substance à tester, additionnée de milieu nutritif et d'une source de carbone (acétate, propionate et butyrate). Le taux d'activité obtenu pour chaque concentration de la substance testée (exprimé en mg CH₄/g SVS-jour) est interprété par rapport au taux d'activité des inoculations témoins, qui ne contiennent pas la substance testée. Les auteurs démontrent ainsi que 43 mg/L d'acide déshydroabiétique et 89 mg/L d'acide abiétique inhibent l'activité méthanogène à 50%. Suite à l'ajout d'une source de carbone à tous les traitements au quatorzième jour, le taux d'activité des traitements expérimentaux demeure plus faible que celui des traitements témoins, démontrant le caractère durable de l'inhibition des bactéries par les acides résiniques.

Vipat et Branion (1990) comparent les potentiels de production de méthane d'effluents PTM et PCTM, suite à l'inoculation d'une boue anaérobie non acclimatée. L'effluent PCTM montre un potentiel de production de méthane (exprimé en mg CH₄/mL d'effluent non dilué) plus élevé que l'effluent PTM, non pas à cause de sa charge organique plus élevée, mais à cause de sa plus faible toxicité. Ce cas échappe à la généralisation précédemment énoncée (page 3), selon laquelle les effluents PCTM sont les plus toxiques.

Peu nombreuses sont les études qui portent sur la diminution de la teneur en acides résiniques ou de la toxicité lors de traitements anaérobies.

Avec une population mixte acclimatée, McFarlane et Clark (1988) démontrent que l'acide déshydroabiétique est le seul parmi cinq acides résiniques à persister lors du traitement d'un effluent de pâte mécanique en réacteur à boue granulaire. L'accumulation de l'acide déshydroabiétique, jusqu'à une concentration de 1 640 mg/L, n'inhibe pas l'activité méthanogène. Au cours d'un traitement de 50 jours d'un effluent synthétique, contenant 37 mg/L d'acide déshydroabiétique et 100 mg/L d'acide abiétique en réacteur mélangé, les mêmes auteurs démontrent que l'acide déshydroabiétique résiste à toute dégradation, alors que l'acide abiétique se transforme en un métabolite de structure similaire (l'acide kinléitique). Ils notent également que la présence d'une source de carbone, le galactose à 1 000 mg/L, est nécessaire à la dégradation de l'acide abiétique.

Richardson *et al.* (1991) démontrent une inhibition de 88% de l'activité méthanogène, lors d'essais réalisés en bouteilles sérologiques avec un effluent PCTM dilué à 40%. La phase soluble (<0,8 µm) du même effluent dilué à 40%, entraîne une inhibition de 15%, démontrant que la toxicité provient surtout de la pulpe. Après une période de 143 jours en réacteur à boue granulaire (le <<Upflow Anaerobic Sludge Blanket>> ou <<UASB>> des auteurs américains) durant laquelle la biomasse reçoit des concentrations de plus en plus élevées de l'effluent, Richardson *et al.* (1991) notent une accumulation des acides résiniques et des acides gras insaturés dans le liquide mixte (le mélange de boue et effluent) jusqu'à une concentration de 1 518 mg/L, et ce, sans que l'activité bactérienne en soit affectée. À la sortie du réacteur, l'eau traitée montre une teneur en acides résiniques plus élevée (60 mg/L) qu'à l'entrée (19 mg/L), suite à la remise en solution des acides résiniques qui se sont probablement accumulés sur les bactéries.

Par cultures en lot sur film, Bisailon *et al.* (1991) démontrent qu'une fois acclimatée à un effluent de pâte thermomécanique, une population mixte de bactéries anaérobies peut diminuer de moitié la teneur en acides résiniques du dit effluent en l'espace de 28 jours. Malgré cette baisse de la teneur en acides résiniques, la toxicité (Microtox) augmente quelque peu. Suite à leur étude, les auteurs recommandent que la recherche soit dirigée vers la sélection de micro-organismes capables de détoxifier les effluents PTM.

Aucune étude à date n'a porté sur le suivi, en fonction du temps, de la teneur en acides résiniques et de la toxicité, lors du traitement anaérobie d'un effluent d'une fabrique de pâte à papier. Cette étude cherche à évaluer les potentiels respectifs de deux populations mixtes de bactéries anaérobies à diminuer la teneur en acides résiniques d'un effluent PCTM après acclimatation, et de voir si cette diminution des acides résiniques dans le temps peut être mise en parallèle avec une diminution de la toxicité.

CHAPITRE II
MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Effluent

Un volume de 50 L d'un effluent global a été échantillonné à l'usine Price à Kénogami (Québec), le 19 octobre 1991. Lors du procédé de mise en pâte, les eaux filtrées issues du cinquième stade d'épuration de la pâte chimico-thermomécanique sont acheminées vers le lavoir à copeaux. C'est à la sortie du lavoir à copeaux que nous avons prélevé l'effluent. Au moment de l'échantillonnage, l'usine procédait à la mise en pâte d'une fournée de bois composée à 60% d'épinette, 35% de sapin et 5% de pin gris. La mise en pâte se fait en trois étapes: 15 minutes de préchauffage à la vapeur; cuisson à 100°C à la pression atmosphérique dans une liqueur de sulfite de sodium (4% poids Na_2SO_3 / poids pâte); raffinage à 100°C à la pression atmosphérique. Les mesures effectuées sur place par le personnel de l'usine sont: la température: 50°C; le pH: 7,5; les solides dissous: 3 500 mg/L; la demande chimique en oxygène (DCO): 4 000 mg/L.

Après une décantation de 24 heures, 35 L de surnageant ont été récupérés pour les fins de cette étude. L'effluent a été entreposé dans deux contenants en plastique à 4°C.

2.2 Bactéries

Deux populations mixtes de bactéries anaérobies ont été utilisées lors de cette étude. Une population est constituée des granules de bactéries (solides volatils en suspension: 105,6 g SVS/L) provenant d'un réacteur à boue granulaire traitant une pâte semi-chimique au sulfite neutre (SCSN, Stone-Consol à Bathurst, Nouveau-Brunswick), tandis que la deuxième population provient du digesteur anaérobie situé en aval de la station aérobie d'épuration d'eaux usées domestiques de la Base Militaire de Valcartier Québec (17 g SVS/L).

Ces deux populations ont été entreposées séparément sous atmosphère d'azote dans des contenants hermétiques à 4°C.

2.3 Cultures

L'étude de la cinétique de biodégradation des acides résiniques dicte l'usage de cultures en lot (système clos) plutôt que de cultures continues. De plus, si nous voulons que chacune des étapes de la digestion anaérobie opère selon la vitesse de chacune des réactions impliquées, il nous faut opérer par cultures en suspension, afin d'éviter les phénomènes de transferts de matière qui sont caractéristiques des croissances sur film, et qui subordonnent les vitesses de réaction aux vitesses de diffusion du substrat au travers du biofilm (Horak et Pasek, 1981).

Les cultures se font dans des ballons à distillation à col vertical triple de 2 L (désignés ci-après <<réacteurs>>) placés dans un bain thermostaté à 37°C. Un agitateur (ca. 90 rpm) permet d'homogénéiser le milieu de culture. La composition du milieu de culture est celle décrite par Cornacchio *et al.* (1986): 1440 mL d'effluent décanté et 10 mL de milieu nutritif (tableau 1) sont ajoutés au réacteur. Ce mélange est dégazé par barbotage pendant une période de 30 minutes avec un mélange gazeux 70%N₂/30%CO₂. Par la suite, 18 mL Na₂S•9H₂O (25 g/L) sont ajoutés, et le pH est ajusté entre 6,5 et 7,0 à l'aide de NaOH 10N ou H₂SO₄ 95%. Pour tamponner le milieu, 1,44 g NaHCO₃ sont ajoutés. Finalement, 360 mL de boues bactériennes sont ajoutés au réacteur sous une atmosphère anoxique. Les granules sont triturés avec un mortier et un pilon avant d'être ajoutés au réacteur. Dans le cas du traitement témoin, de l'eau distillée remplace la boue. Le terme <<liquide mixte>> désignera ce mélange à tout moment de traitement (c'est-à-dire temps initial ou final) dans ce travail de recherche.

Tableau 1. Composition du milieu nutritif.

Volume (mL)	Solution	Composition	Concentration (g/L)
10	Minérale I ⁽¹⁾	NaCl	50
		CaCl ₂ •2H ₂ O	10
		NH ₄ Cl	189,4
		MgCl ₂ •6H ₂ O	10
1	Minérale II	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ •4H ₂ O	10
		ZnSO ₄ •7H ₂ O	0,1
		H ₃ BO ₃	0,3
		FeCl ₂ •4H ₂ O	1,5
		CoCl ₂ •6H ₂ O	10
		MnCl ₂ •4H ₂ O	0,03
		NiCl ₂ •6H ₂ O	0,03
		AlK(SO ₄)•12H ₂ O	0,1
1	Vitamine B	Acide nicotinique	0,1
		Cyanocobalamine	0,1
		Thiamine	0,05
		Acide p-aminobenzoïque	0,05
		Pyrodoxine	0,25
		Acide panthothénique	0,025
10	Phosphate	KH ₂ PO ₄	50
1	Acide ⁽²⁾	Acide 2-méthyl-n-butyrique	102

(1): solution préparée dans HCl 0,01 M au lieu d'eau déminéralisée.

(2): pH ajusté à 6,5

Le milieu nutritif (tableau 1) de Cornacchio *et al.* (1986) a été légèrement modifié: la résazurine en est exclue car elle s'avère un indicateur d'anoxie trop sensible au pH, et aucune dilution n'y est apportée afin de minimiser la quantité à ajouter au milieu de culture.

2.4 Repiquages et passages

Environ six jours après l'inoculation, le liquide mixte est centrifugé (9500 G pendant trois heures), et le culot, qui contient les bactéries, est ajouté à un milieu de culture fraîchement préparé. Ainsi débute un second passage. Cette opération de repiquage est répétée jusqu'à ce que la production de biogaz ou le taux d'utilisation des sucres ne change plus d'un passage à l'autre. Tous les transferts impliquant des bactéries sont réalisés sous une atmosphère anoxique (70%N₂/30%CO₂) dans une chambre à atmosphère contrôlée. La figure 2 résume les différentes étapes poursuivies lors des repiquages.

2.5 Échantillonnage

Un échantillon d'environ 200 mL est prélevé au début et à la fin de chaque passage pour permettre la mesure des paramètres suivants: teneur en sucres et en acides résiniques, demande chimique en oxygène (DCO), solides volatils en suspension (SVS), et toxicité. Les échantillons, exceptés ceux pour la mesure des SVS, sont centrifugés (9 150 G pendant deux heures) et les surnageants sont filtrés sur une membrane Millipore HA 0,45 µm. Ainsi, les mesures portent seulement sur les substances dissoutes, non adsorbées aux cellules ou aux fibres de bois. Ceci est dans le but, d'une part, de simuler les conditions d'un traitement industriel, où seules les substances non adsorbées à la biomasse

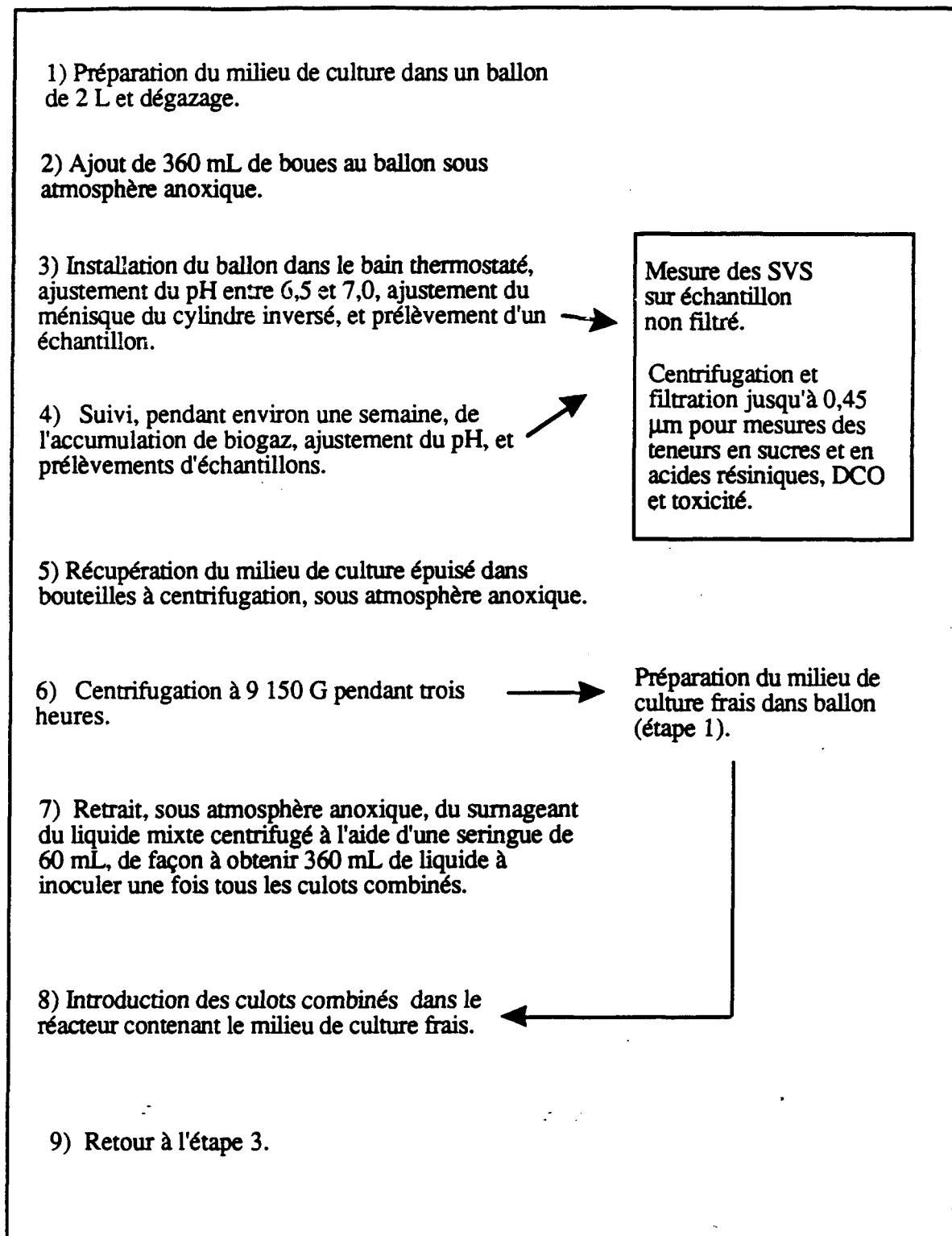


Figure 2. Synthèse des différentes étapes poursuivies lors des repiquages des cultures.

sont rejetées dans l'environnement, et, d'autre part, pour éliminer les bactéries qui pourraient altérer la nature de l'échantillon entre le moment du prélèvement et le moment de son analyse. Le tableau 2 montre la durée de chaque passage et le volume de liquide mixte récupéré pour fins de repiquage.

2.6 Mesures

Le pH est mesuré à l'aide d'un pHmètre Accumet 320, muni d'une électrode combinée Ag/AgCl. La lecture du pH se fait quotidiennement. Un ajustement est apporté si le pH déborde de la plage 6,5 à 7,0.

La mesure de la teneur en sucres est basée sur la méthode colorimétrique développée par Dubois *et al.* (1956). Cette méthode est basée sur la propriété qu'ont les hexoses d'absorber la lumière d'une longueur d'onde de 490 nm (Spectronic 21), après réaction avec phénol 5% (p/v), puis acide sulfurique 95%. L'étalonnage se fait à partir de solutions de glucose de 10, 50 et 100 mg/L. Trois mesures sont prises pour chaque concentration. Par régression, on ajuste la meilleure droite passant par les neuf points, sans la forcer à l'origine. Les résultats sont rapportés en <<équivalents glucose>>. Nous rapportons la moyenne et l'écart type de trois mesures effectuées sur un même échantillon.

Les solides volatils en suspension sont mesurés selon les méthodes standards (APHA, 1989) avec filtres Whatman 934 AH (rétention de 1,5 μm) et balance Mettler AE200. Nous rapportons la moyenne et l'écart type de trois mesures effectuées sur un même échantillon.

La demande chimique en oxygène est mesurée selon la méthode au dichromate de potassium décrite dans APHA (1989). Nous rapportons la moyenne et l'écart type de trois mesures effectuées sur un même échantillon.

Tableau 2. Durée des passages, nombre d'échantillons, volume de liquide mixte à la fin du passage et volume centrifugé pour fins de repiquage lors des traitements.

A) Granules.

Passage	Durée (jours-heures)	Durée (jours)	Nombre d'échantillons	Volume au temps final (mL)	Volume centrifugé (mL)
1	7d 21h	7,88	2	1080	560
2	5d 18h	5,75	2	1260	560
3	6d 21h	6,88	2	1375	1000
4	6d 17h	6,71	2	1400	1400
5	6d 19h	6,79	2	1400	1400
6	13d 22h	13,92	9	160	0

B) Boues de Valcartier.

Passage	Durée (jours-heures)	Durée (jours)	Nombre d'échantillons	Volume au temps final (mL)	Volume centrifugé (mL)
1	7d 21h	7,88	2	1080	560
2	6d 15h ⁽¹⁾	6,63	2	1260	675
3	6d 21h	6,88	2	1400	1000
4	5d 17h	5,71	2	1400	1400
5	6d 15h	6,63	2	1400	1400
6	13d 19h	13,79	9	160	0

(1): échantillon prélevé à 5d 14h (5,58 jours).

La mesure de la teneur en acides résiniques nécessite trois étapes: extraction des acides résiniques, dérivation, et chromatographie gaz-liquide.

La méthode d'extraction est conforme à celle décrite par Voss et Rapsomatiotis (1985). Un volume de 50 μL d'une solution d'acide méthyl podocarpique de 1 110 mg/L (Helix Biotech Corp., Vancouver) est ajouté à 80 mL d'échantillon. L'acide méthyl podocarpique constitue un jalon qui permet d'évaluer les pertes encourues lors de l'analyse. Le pH est ajusté à 9,0 à l'aide de NaOH 10 N. Suivent deux extractions liquide-liquide (1 et 2 minutes d'agitation) avec de l'éther méthyl ter-butylique (BDH Omnisolv). La phase étherée est ensuite asséchée avec du Na_2SO_4 , filtrée sur Whatman 4 (porosité de 20-25 μm) et évaporée à l'aide d'un rotovapeur jusqu'à l'obtention d'un volume inférieur à 1 mL. Le volume obtenu est mesuré avec une seringue de 2,5 mL (Hamilton Gastight).

La dérivation de l'extrait suit le protocole du MENVIQ (1988). Dans un microflacon à fond conique de 2 mL, un dixième du volume de l'extrait obtenu est ajouté à 100 μL d'une solution composée de hénéicosanoate de méthyl (32 mg/L) et d'acide tricosanoïque (22 mg/L). Ces substances servent respectivement d'étalon et d'indicateur de rendement de la dérivation. Ce mélange est évaporé à ca. 50 μL et encapsulé sous jet de 70% N_2 /30% CO_2 . À l'aide d'une seringue perçant le septum du microflacon, 100 μL de N,O-bis (triméthyl silyl) trifluoroacétamide (BSTFA, Sigma) y sont ajoutés. Le mélange est chauffé au bain-marie à 80°C pendant 15 minutes. Un volume de 2 μL est injecté sur chromatographe gaz-liquide, selon les conditions d'opération indiquées au tableau 3.

Les temps de rétention relatifs à l'hénéicosanoate de méthyl (Sigma) ainsi que les facteurs de réponse ont préalablement été établis (Annexe 1) à l'aide d'une solution composée des substances suivantes: acides linoléique, oléique, linoléinique et tricosanoïque

Tableau 3. Conditions d'opération de la chromatographie gaz-liquide.

Chromatographe: Hewlett Packard 5890A

Colonne capillaire apolaire: J & W, DB5+ (polyméthyl (5% phényl) siloxane),
30 m X 0,25 mm D.I.

Épaisseur du film: 0,25 μ m

Gaz porteur: hélium à 1 mL/min

Pression en tête de colonne: 125 kPa

Gaz d'appoint: azote à 30 mL/min

Injecteur capillaire avec diviseur

Rapport d'injection: 1:100

Détecteur: à ionisation de flamme

Température de l'injecteur: 250°C

Température du détecteur: 290°C

Programmation: 150°C pendant 5 minutes

10°C/min jusqu'à 200°C

2°C/min jusqu'à 260°C

260°C pendant 30 minutes

Atténuation: 2³

Intégrateur: Hewlett Packard 3390 A

(Sigma), acides pimarique, sandaracopimarique, isopimarique, palustrique, lévopimarique, déshydroabiétique, méthyl podocarpique et néoabiétique (Helix Biotech Corp., Vancouver, Canada); acide abiétique (ICN). Le solvant utilisé est l'éther de méthyl ter-butyl (BDH Omnisolv) et la solution est dérivée comme indiqué ci-haut.

Deux dérivations au BSTFA sont effectuées sur l'extrait étheré issu d'un échantillon. Nous rapportons la moyenne et l'écart type des résultats issus de ces deux dérivations. Tous les résultats sont corrigés selon le pourcentage de récupération de la solution jalon, qui en général, se situait entre 60 et 70%. Nous avons décrit à l'annexe 2, un exemple de calcul de la concentration d'un acide résinique à partir des aires d'un chromatogramme. La limite de détection a été établie en considérant les échantillons qui, sur une seule des deux silylations, résultaient en un signal correspondant à un acide résinique. Par exemple, la chromatographie de l'échantillon du temps initial du sixième passage, réalisé avec les boues de Valcartier, donne un signal correspondant à 0,1 mg/L d'acide déshydroabiétique pour une silylation, et aucun signal pour la deuxième silylation. Des cas semblables se retrouvent pour six autres chromatogrammes, quoiqu'à des concentrations moindres que 0,05 mg/L, et pour des acides autres que l'acide déshydroabiétique. Par ailleurs, une teneur de 0,05 mg/L d'acide déshydroabiétique a été calculée à partir des deux chromatogrammes issus de l'échantillon du temps initial du troisième passage réalisé avec les granules. La limite de détection a donc été fixée à 0,05 mg/L pour un acide résinique donné.

La production de biogaz est mesurée à l'aide d'un cylindre gradué dont l'ouverture baigne dans l'eau, et qui est relié au réacteur par un tube en forme de U.

Des mesures de la demande biologique en oxygène (DBO_5) sont effectuées sur l'effluent brut et l'effluent décanté, selon APHA (1989), par le Laboratoire Écosag Ltée

(Jonquière, Québec) en utilisant une population mixte aérobie acclimatée à l'effluent de l'usine.

La mesure de la toxicité se fait grâce au système Microtox développé par l'entreprise Microbics (Californie, É.U.). Le pH des échantillons avant analyse est ajusté entre 6,3 et 7,8. La couleur de certains échantillons peut entraîner une surestimation de la toxicité, en contribuant à la diminution de la luminescence. Dans de tels cas, les valeurs sont corrigées selon un ajustement de la pente de régression (méthode dite <<One Point Method>> développée par Microbics). Les résultats sont rapportés en <<unités de toxicité>>, soit l'inverse de la concentration inhibitrice CI50, avec l'intervalle de confiance de 95%. Les mesures sont effectuées par l'Institut Armand-Frappier (Laval, Québec).

2.7 Traitements en bouteilles sérologiques

Les bactéries méthanogènes sont essentielles au processus de digestion anaérobie. L'analyse du biogaz produit, suite à un traitement avec boues, permet de vérifier la présence et l'activité de ces bactéries méthanogènes. La lecture quotidienne de pH nécessite une circulation d'azote dans l'espace mort des réacteurs décrits ci-haut, afin d'emêcher l'oxygène de l'air ambiant d'entrer en contact avec le liquide mixte. Pour cette raison, la composition du biogaz qui s'accumule dans les cylindres inversés est altérée par cet apport en azote. Afin de s'assurer de la présence de méthanogènes dans l'une et l'autre des boues examinées, par analyse du biogaz, il a fallu procéder à des traitements en bouteilles sérologiques. Puisque ces bouteilles demeurent scellées pendant toute la durée d'un traitement, la composition du gaz accumulé représente plus adéquatement l'activité des populations bactériennes examinées.

Voici la démarche suivie pour les traitements en bouteilles sérologiques. Une bouteille sérologique de 120 mL est remplie d'un liquide mixte identique à celui décrit plus haut. Dans le cas du traitement d'une solution de glucose, l'effluent fait place à une solution de glucose 4 g/L. Un échantillon de 20 mL est conservé pour une analyse de la teneur en sucres. Un bouchon de caoutchouc scelle la bouteille, et celle-ci baigne sans agitation dans un bain thermostaté à 37°C. Une seringue de 60 mL traverse le bouchon de façon à ce que l'aiguille ne trempe pas dans le liquide mixte. Après 30 minutes, la seringue est dévissée de l'aiguille et le gaz accumulé dans la seringue, suite au réchauffement du liquide mixte, est expulsé. Le traitement débute une fois la seringue revissée à l'aiguille. Chaque traitement (granules, boues de Valcartier, témoin) est effectué en triple.

Le traitement prend fin lorsqu'il n'y a plus de production de biogaz. Dans le cas du traitement d'une solution de glucose, l'échantillonnage du biogaz se fait comme suit: la seringue contenant le biogaz est retirée, puis immédiatement piquée au travers d'un septum fixé à une pipette de verre de 3 mL dont le bout effilé est scellé, et qui a préalablement été vidée de son air. Sous l'effet du vide de la pipette, le contenu de la seringue contenant le biogaz se décharge d'environ 3 mL. Un volume de 1 mL de plus est forcée dans la pipette. Un volume de 1 mL est échantillonné de la pipette à l'aide d'une seringue Hamilton Gastight de 1 mL, puis injecté sur chromatographe de partition gaz-liquide Fisher-Hamilton muni de deux colonnes garnies (une colonne DEHS 60-80 mesh, 1,8 m X 6,35 mm et une colonne <<molecular sieve>> 42-60 mesh, 2,1 m X 4,8 mm) et d'un détecteur à conductivité thermique (70°C). L'argon sert de gaz porteur à un débit de 30 mL/min. L'étalonnage se fait à partir de la hauteur des pics résultant de l'injection de divers volumes d'air, de méthane et de CO₂. Dans le cas de l'étalonnage avec l'air, l'azote ne peut être différencié de l'oxygène puisque ces deux gaz ont les mêmes temps de rétention sur les deux colonnes.

Dans le cas du traitement de l'effluent en bouteilles sérologiques, le biogaz est échantillonné directement à la surface du liquide mixte avec une seringue Hamilton Gastight de 1 mL, et analysé selon les conditions décrites ci-haut.

Le liquide mixte résiduel est successivement filtré sur filtres Whatman GF/C (rétention de 1,2 μm), Millipore AA (0,8 μm) et Millipore HA (0,45 μm) pour fins d'analyse de la teneur en sucres.

CHAPITRE III
RÉSULTATS

3.1 Caractérisation de l'effluent

Les caractéristiques de l'effluent sont présentées au tableau 4. La décantation résulte en une importante baisse des paramètres suivants: solides en suspension, solides volatils en suspension, DCO et teneur en sucres. La DBO augmente quelque peu suite à la décantation, mais demeure toujours bien inférieure à la DCO. Le dégazage et l'ajout du milieu nutritif à l'effluent ont chacun un effet sur la toxicité du liquide mixte (tableau 5): l'ajout du milieu nutritif a pour effet de diminuer la toxicité quand il n'y a pas de dégazage, et a l'effet d'augmenter la toxicité quand il y a dégazage.

3.2 Traitement de l'effluent avec passages

3.2.1 pH

Lors des passages 1 à 6 avec les granules et les boues de Valcartier, un ajustement du pH avec NaOH 10N s'avère nécessaire pendant les premières 24 heures de traitement, période de temps durant laquelle le pH peut descendre jusqu'à 6,4. Après ces premières 24 heures, le pH demeure stable entre 6,5 et 7,0. Le pH du traitement témoin se maintient entre 6,5 et 7,0, excepté au septième jour, moment auquel le pH descend à 6,4 et requiert un ajustement (résultats aux annexes 4, 5, et 6).

Tableau 4. Caractéristiques de l'effluent et abréviations utilisées pour les acides gras insaturés et les acides résiniques.

	Effluent brut	Effluent décanté	Effluent filtré 0,45 µm
Solides totaux	7131	1834	NM
Solides en suspension	4706	72	NM
Solides volatils en suspension	4660	73	NM
Solides dissous	1641	1697	NM
Solides volatils dissous	881	927	NM
Demande chimique en oxygène (DCO)	6425	1440	1464
Demande biologique en oxygène (DBO)	634	696	NM
Équivalent glucose	3592	323	282
Acide linoléique (18:2)	NM	0,31	ND
Acides oléique (18:1) et linoléique (18:3)	NM	0,77	0,04
Acide pimarique (PIM)	NM	0,50	0,24
Acide sandaracopimarique (SCP)	NM	0,79	0,38
Acide isopimarique (ISO)	NM	1,04	0,49
Acide palustrique (PAL)	NM	1,29	0,56
Acide lévopimarique (LÉVO)	NM	ND	ND
Acide déshydroabiétique (ADA)	NM	7,00	3,15
Acide abiétique (AA)	NM	1,60	0,66
Acide néoabiétique (NÉO)	NM	ND	ND
Teneur totale en acides résiniques	NM	12,22	5,48
Toxicité CI50 (Microtox 5 min)	NM	6,4%	16,6%
Unités de toxicité (Microtox 5 min)	NM	15,6	6,0

Toutes les valeurs sont exprimées en mg/L exceptés le pH et la toxicité.

NM: non mesuré

ND: non détecté

Tableau 5. Effet du milieu nutritif avec Na_2SO_4 et NaHCO_3 et effet du dégazage sur la toxicité de l'effluent dilué à 80% et filtré jusqu'à $0,45 \mu\text{m}$ (unités de toxicité, Microtox 5 min).

	Sans dégazage	Avec dégazage
Sans milieu nutritif	3,0	NT
Avec milieu nutritif	2,3	6,8

NT: non toxique

3.2.2 Biogaz

Le volume de biogaz accumulé lors de l'acclimatation des granules augmente avec le nombre de passages (figure 3A). De nul lors du premier passage, l'accumulation plafonne à 330 mL lors du sixième et dernier passage. Lors de l'acclimatation des boues de Valcartier, le volume de biogaz accumulé lors des passages n'augmente pas de façon aussi régulière (figure 3B). Le volume maximum de biogaz accumulé est atteint lors du deuxième passage (55 mL) et ne représente que le sixième du volume maximum accumulé lors des traitements avec les granules. Le traitement témoin ne montre aucune accumulation de biogaz.

3.2.3 Sucres

La figure 4 montre les variations de la teneur en sucres lors de l'acclimatation des granules et des boues de Valcartier. Dans tous les cas, nous observons une baisse de plus de 75% de la teneur initiale en sucres. La figure 5 montre le suivi de la teneur en sucres du traitement témoin ainsi que celui des sixièmes passages des traitements expérimentaux. La teneur initiale en sucres des traitements expérimentaux (avec ajout de boues) est de deux fois supérieure à celle du traitement témoin. Alors que les traitements expérimentaux montrent une diminution immédiate et rapide de la teneur en sucres, le traitement témoin ne montre une diminution qu'après trois jours de traitement. Après 10 jours, la teneur en sucres du traitement témoin demeure plus élevée que celles des traitements expérimentaux. Nous observons une légère augmentation de la teneur en sucres au quatorzième jour des traitements expérimentaux.

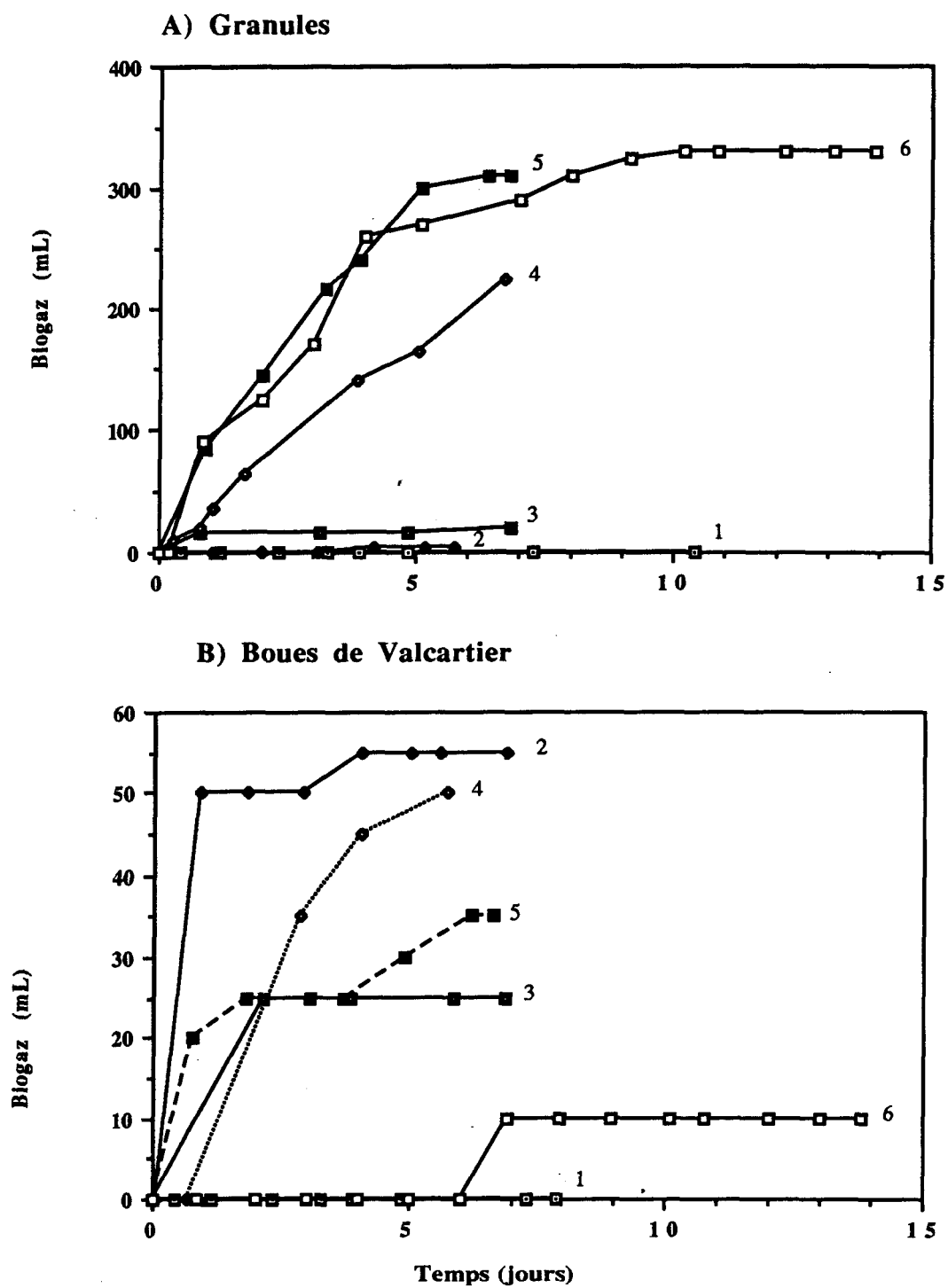


Figure 3. Accumulation du biogaz lors des passages 1 à 6: A) Granules; B) Boues de Valcartier.

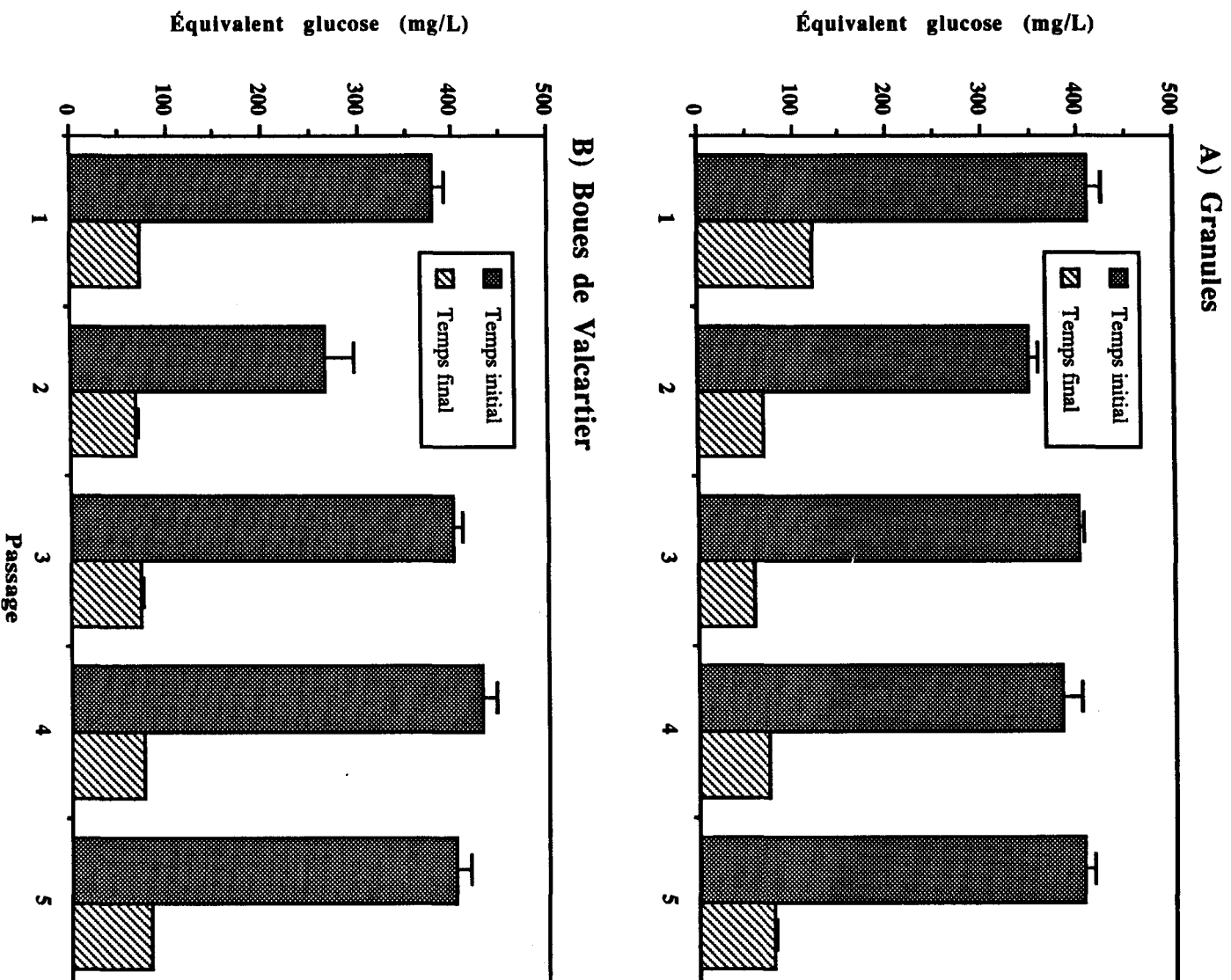


Figure 4. Variations de la teneur en sucres lors des passages 1 à 5:
 A) Granules; B) Boues de Valcartier.

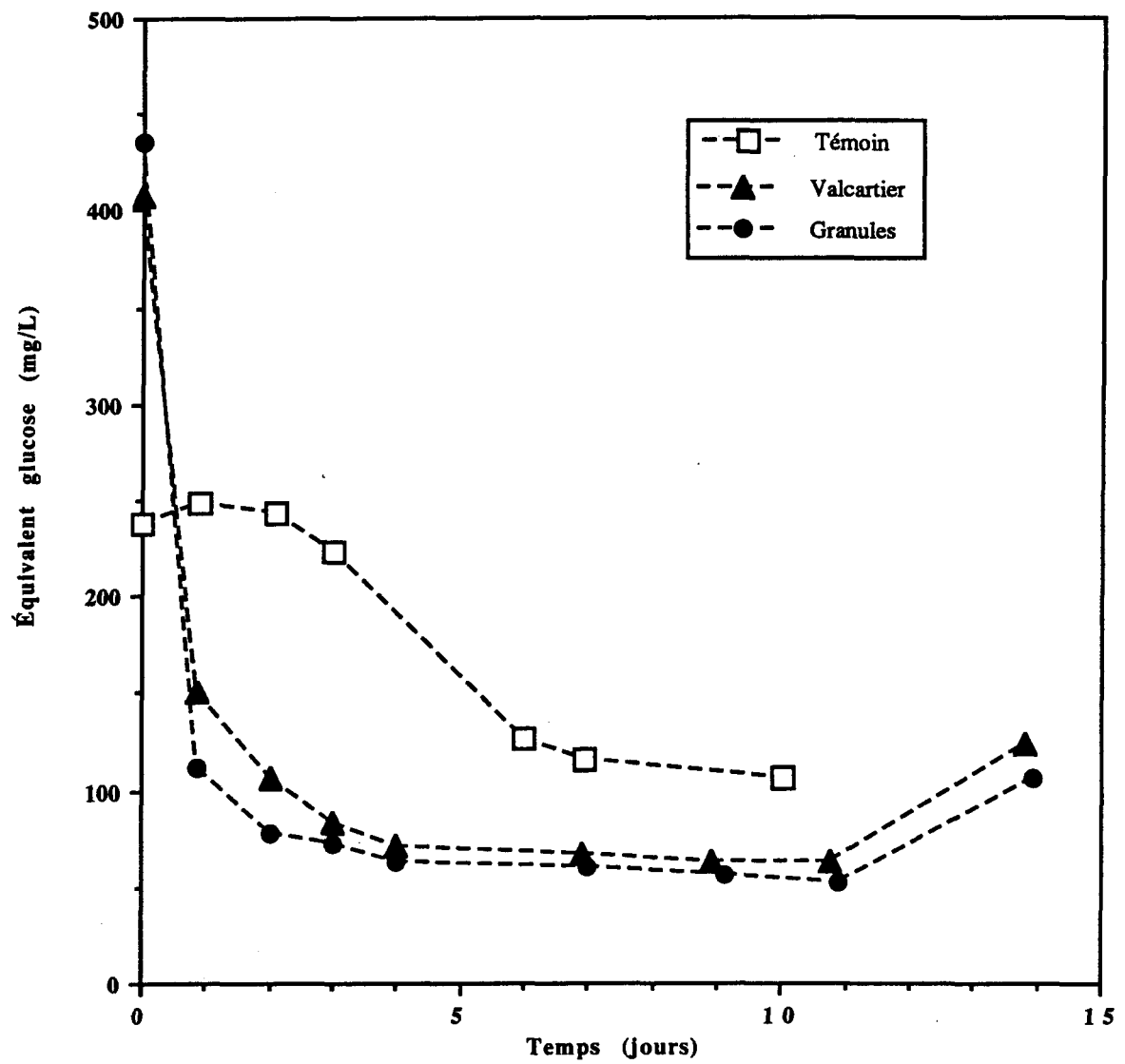


Figure 5. Variations temporelles de la teneur en sucres lors des sixièmes passages expérimentaux et lors du traitement témoin.

3.2.4 Solides volatils en suspension

Le tableau 6 montre les variations des solides volatils en suspension (SVS) au début et à la fin de chaque passage réalisé avec les granules et les boues de Valcartier. Il y a augmentation des SVS dans la majorité des passages, et les plus fortes augmentations se produisent lorsque les SVS au temps initial sont les plus faibles, c'est-à-dire lors du passage 4 dans le cas des granules, et lors du passage 3 dans le cas des boues de Valcartier. La figure 6 illustre le suivi des SVS lors des sixièmes passages. Dans le cas des granules, il y a augmentation des SVS, puis stabilité. Dans le cas des boues de Valcartier, les SVS demeurent à peu près stables durant les 14 jours de traitement.

3.2.5 Acides résiniques

3.2.5.1 Granules

La figure 7A montre les variations de la teneur totale en acides résiniques, lors des cinq premiers passages réalisés avec les granules. Le nombre d'acides résiniques présents au début de chaque passage est toujours plus élevé que celui observé au temps final, exception faite du cinquième passage. Lors du sixième passage (figure 8), nous remarquons que la teneur en acides résiniques diminue graduellement jusqu'au septième jour, au moment où nous ne retrouvons que l'acide lévopimarique (LÉVO). Les acides isopimarique (ISO) et pimarique (PIM) demeurent présents jusqu'au quatrième jour inclusivement, après quoi nous ne pouvons plus les détecter. L'acide sandaracopimarique (SCP) persiste jusqu'au deuxième

Tableau 6. Variations des solides volatils en suspension lors des passages 1 à 6.

A) Granules.

Passage	SVS attendus ⁽¹⁾ (mg/L)	SVS mesurés au temps initial (mg/L)	SVS mesurés au temps final (mg/L)	<u>SVS final</u> SVS initial
1	21 176	21 350	25 683	120%
2	7 990	5 783	4 302	74%
3	1 338	753	1 218	162%
4	677	326	643	197%
5	500	409	561	137%
6 ⁽²⁾	436	340	506	149%

1: consulter annexe 3 pour le calcul des SVS attendus.

2: échantillon prélevé à 7 jours.

B) Boues de Valcartier.

Passage	SVS attendus ⁽¹⁾ (mg/L)	SVS mesurés au temps initial (mg/L)	SVS mesurés au temps final (mg/L)	<u>SVS final</u> SVS initial
1	3 461	4 017	3 600	90%
2	1 120	657	1 238	188%
3	464	255	550	216%
4	306	277	355	128%
5	276	310	329	106%
6 ⁽²⁾	259	296	262	89%

1: consulter annexe 3 pour le calcul des SVS attendus.

2: échantillon prélevé à 6,92 jours.

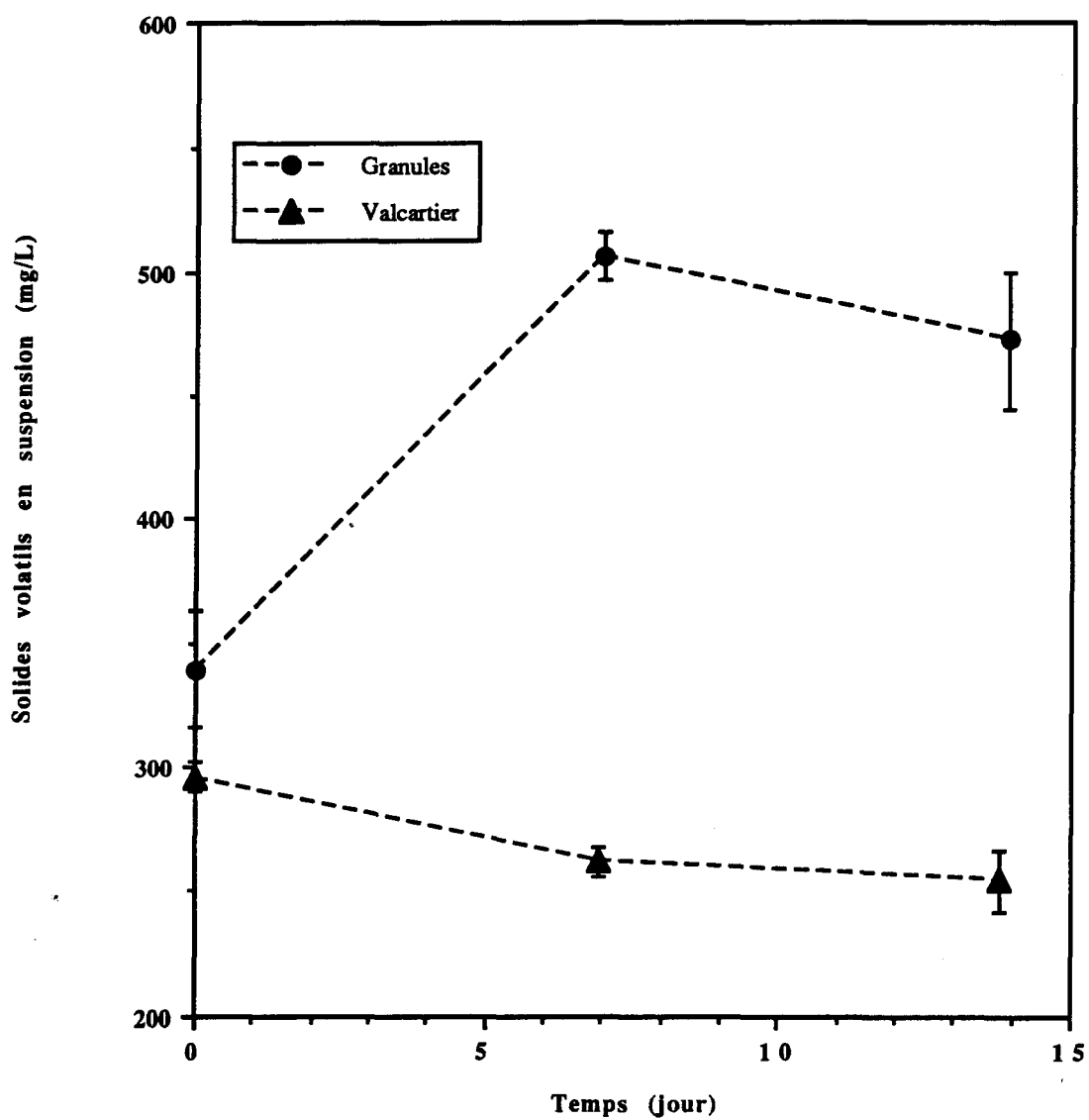
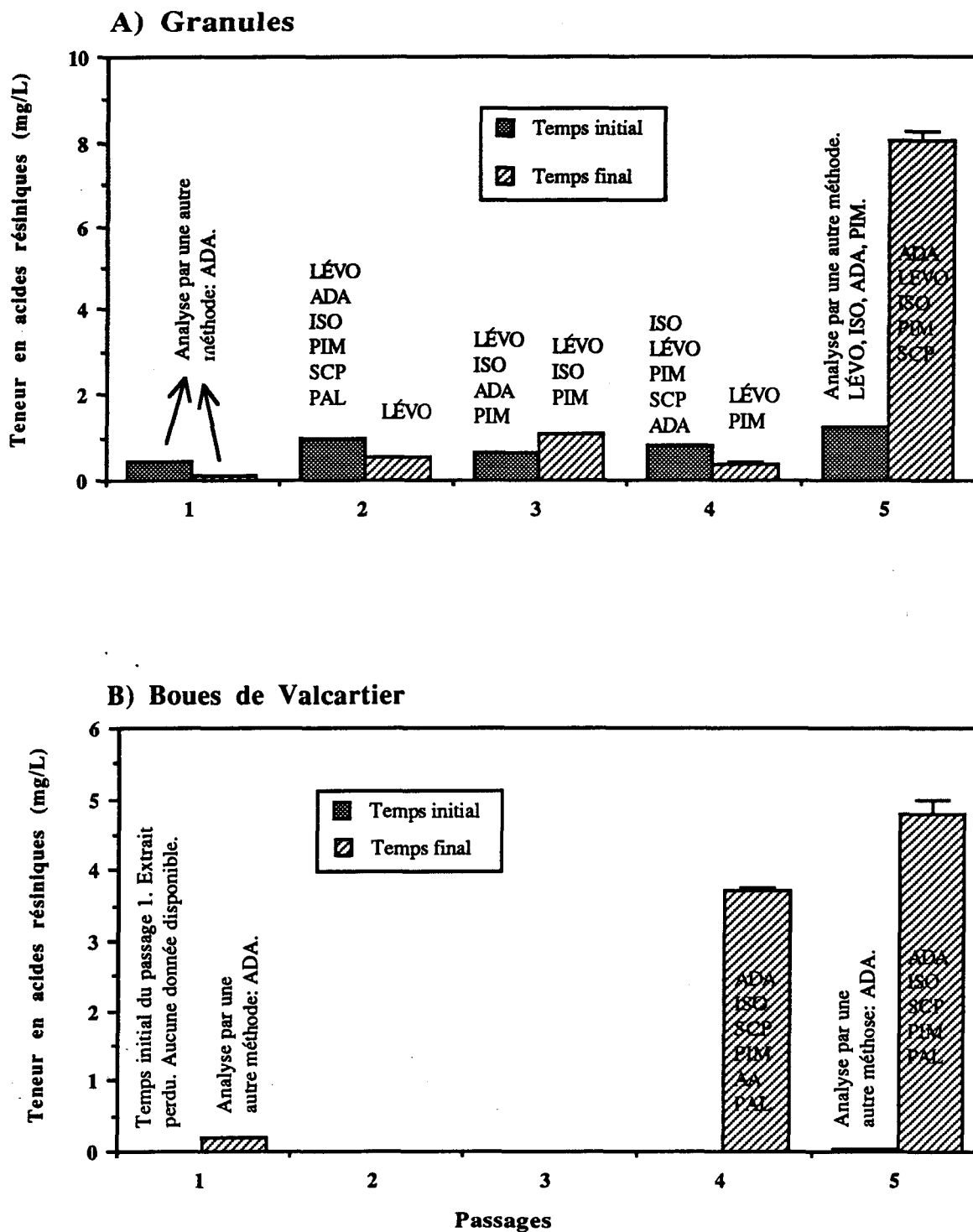


Figure 6. Variations temporelles des solides volatils en suspension lors des sixièmes passages expérimentaux.



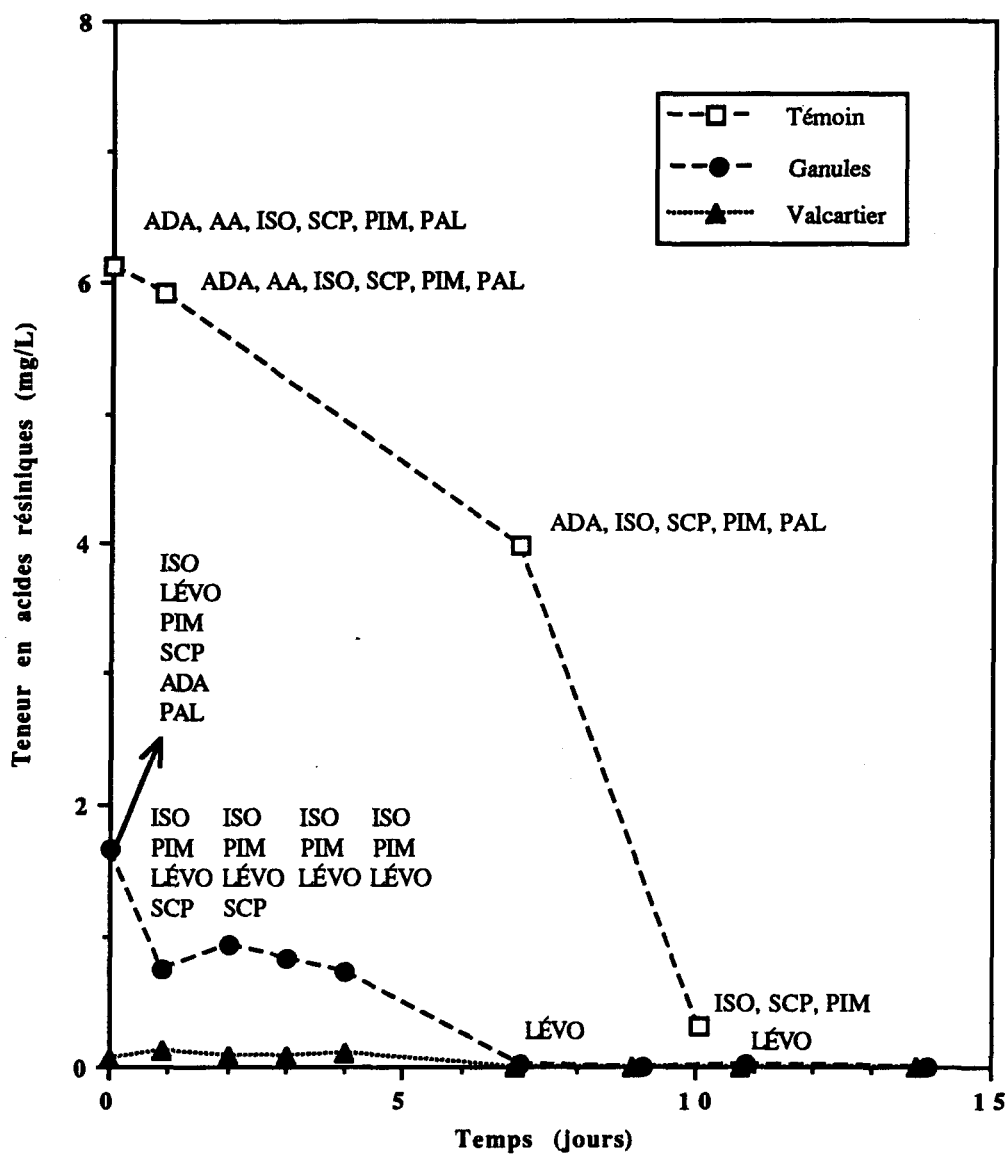


Figure 8. Variations temporelles de la teneur totale en acides résiniques lors des sixièmes passages expérimentaux et lors du traitement témoin. Acides résiniques présentés par ordre décroissant d'importance pour le traitement témoin et le traitement avec granules. Seul l'acide déshydroabiétique est présent lors du traitement avec les boues de Valcartier.

jour, alors que les acides palustrique (PAL) et déshydroabiétique (ADA) ne sont présents qu'au temps initial.

3.2.5.2 Boues de Valcartier

Lors de l'acclimatation des boues de Valcartier, la teneur en acides résiniques est nulle pour les passages 2 et 3 ainsi qu'au temps initial du passage 4 (figure 7B). À la fin des passages 4 et 5, nous retrouvons une teneur totale en acides résiniques se rapprochant de celle de l'effluent filtré avec, par ordre décroissant de concentration, les acides déshydroabiétique (ADA), isopimarique (ISO), sandaracopimarique (SCP), pimarique (PIM), abiétique (AA, passage 4 seulement) et palustrique (PAL), soit un ordre semblable à celui de l'effluent, hormis les acides abiétique et palustrique, qui viennent ici en dernière position. Lors du sixième passage (figure 8), seul l'acide déshydroabiétique est détecté, à des concentrations frisant la limite de détection (0,05 mg/L).

3.2.5.3 Traitement témoin

Lors du traitement témoin (figure 8), l'ordre des acides résiniques présents au temps initial est le même que celui de l'effluent, exception faite de l'acide palustrique qui, ici, vient en dernière position. L'acide abiétique (AA) est le premier dont on perd la trace, suivi des acides déshydroabiétique (ADA) et palustrique (PAL). La teneur totale diminue graduellement pendant les dix jours de traitement.

3.2.6 Toxicité

La figure 9A montre les variations de la toxicité lors de l'acclimatation des granules. Celle-ci varie peu lors des passages 2, 3 et 4, mais montre une importante augmentation lors des passages 1 et 5. Lors du sixième passage (figure 10A), la toxicité augmente pendant les quatre premiers jours, puis diminue pour devenir nulle au septième jour de traitement. Par la suite, la toxicité augmente légèrement pour atteindre des valeurs semblables à celle du temps initial.

Lors de l'acclimatation des boues de Valcartier (figure 9B), il y a augmentation de la toxicité entre les divers passages. La toxicité initiale est nulle lors des trois premiers passages. La plus importante augmentation de la toxicité se produit au cinquième passage. La figure 10B nous montre que la toxicité, lors du sixième passage, est nulle au départ et atteint un maximum au troisième jour, pour ensuite diminuer à une valeur non toxique au septième jour. Une dernière augmentation se produit au neuvième jour, après quoi la toxicité demeure nulle.

Le traitement témoin (figure 10C), montre d'importantes fluctuations de la toxicité pendant les dix jours de traitement, mais n'arrive en aucun moment à une toxicité nulle.

3.3 Traitement de l'effluent en bouteilles sérologiques

Lors du traitement de l'effluent en bouteilles sérologiques, la production de biogaz chez les granules est immédiate, plus rapide et plus élevée que chez les boues de Valcartier

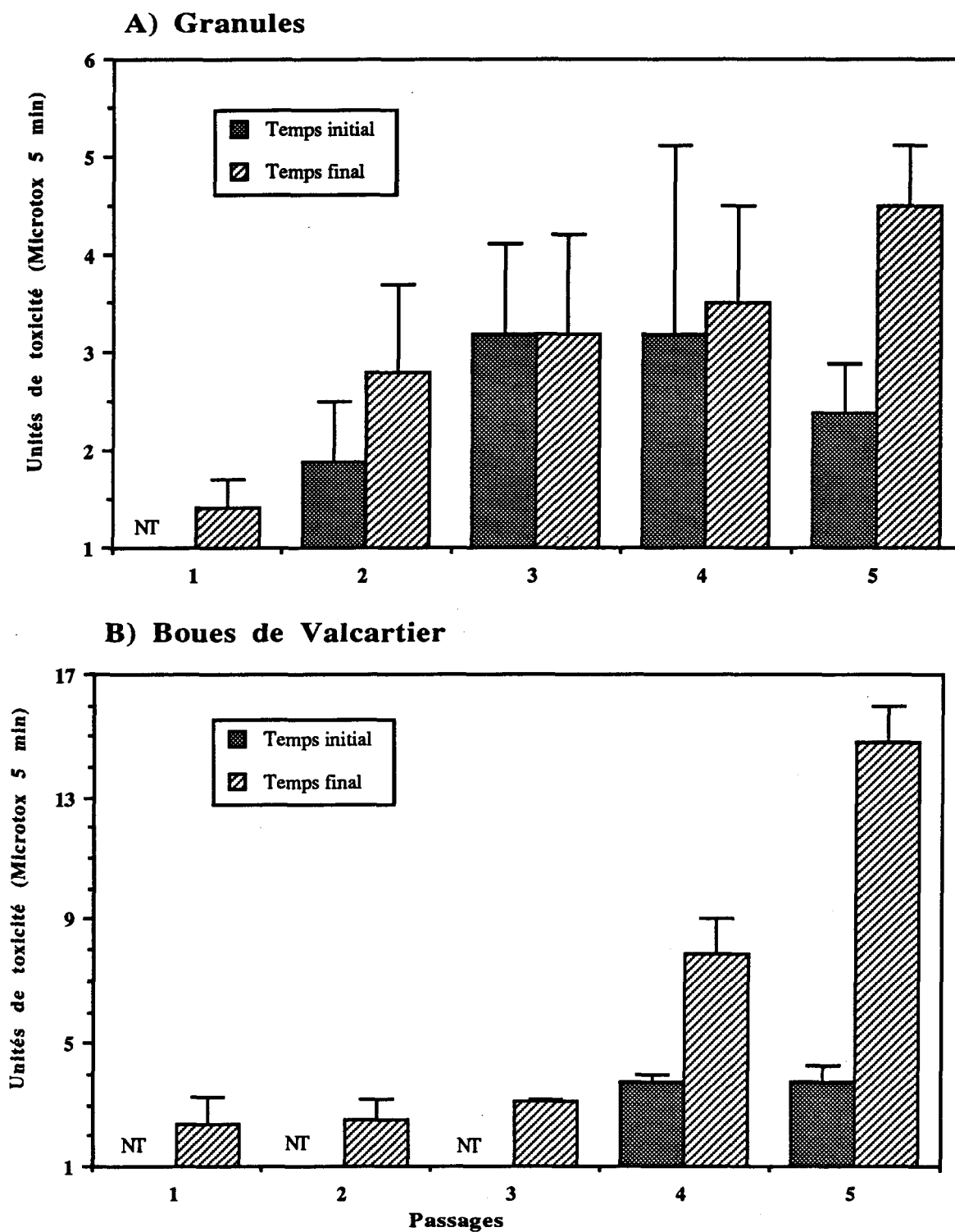


Figure 9. Variations de la toxicité lors des passages 1 à 5: A) Granules; B) Boues de Valcartier. (NT: non toxique).

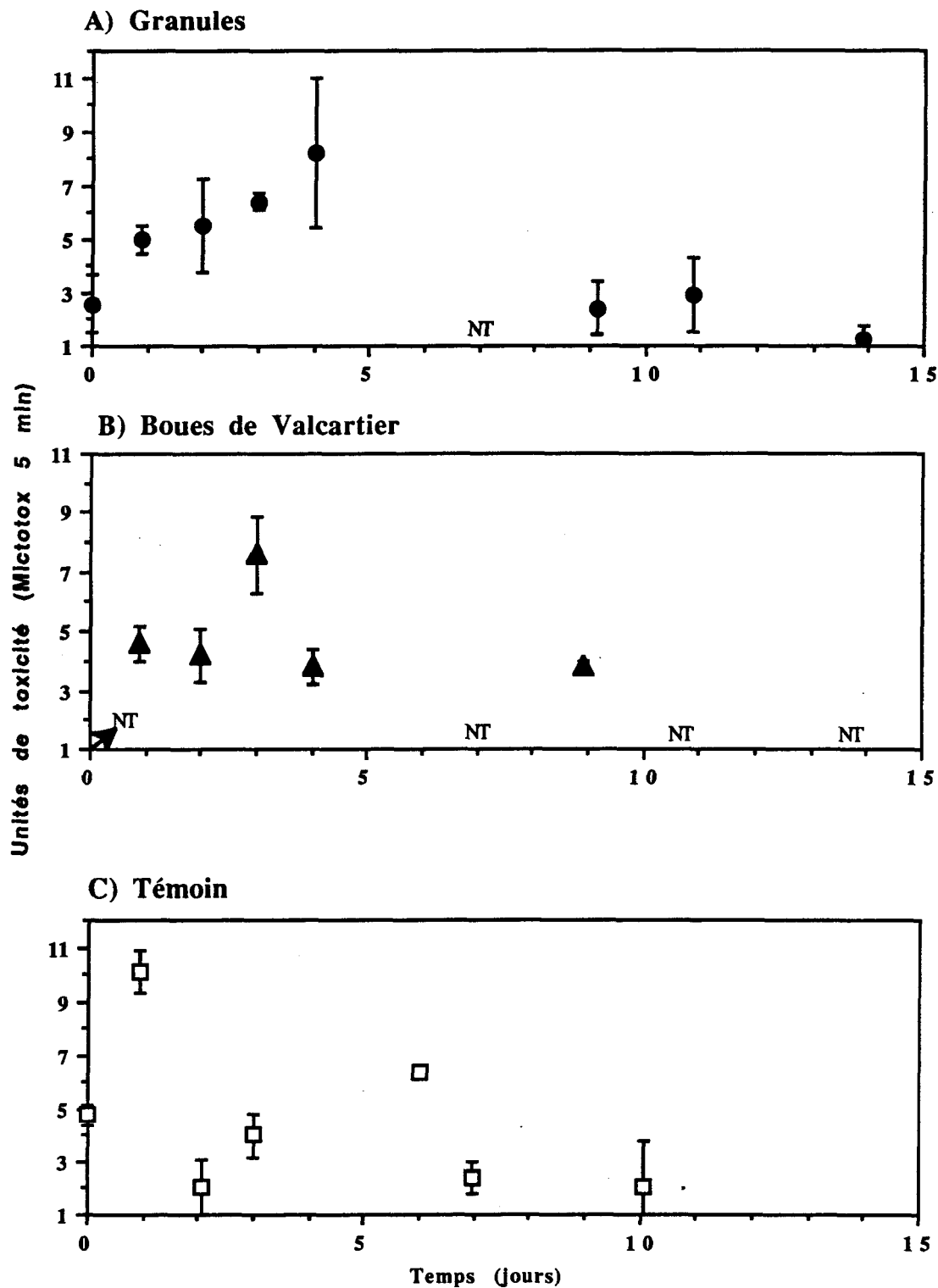


Figure 10. Variations temporelles de la toxicité lors des sixièmes passages expérimentaux et lors du traitement témoin: A) Granules; B) Boues de Valcartier; C) Témoin. (NT: non toxique).

(figure 11). La teneur en méthane est également plus élevée chez les granules. Le traitement témoin ne montre aucune production de biogaz.

Les variations des teneurs en sucres, illustrées à la figure 12, montrent que tous les traitements, incluant les traitements témoins, subissent une diminution significative de la teneur en sucres.

3.4 Traitement d'une solution de glucose 4 g/L en bouteilles sérologiques

Seuls les traitements expérimentaux (avec ajout de boues) résultent en une production de biogaz (tableau 7). Notons l'absence de méthane chez les traitements avec les boues de Valcartier. Seuls les traitements expérimentaux montrent une diminution de la teneur en sucres (figure 13).

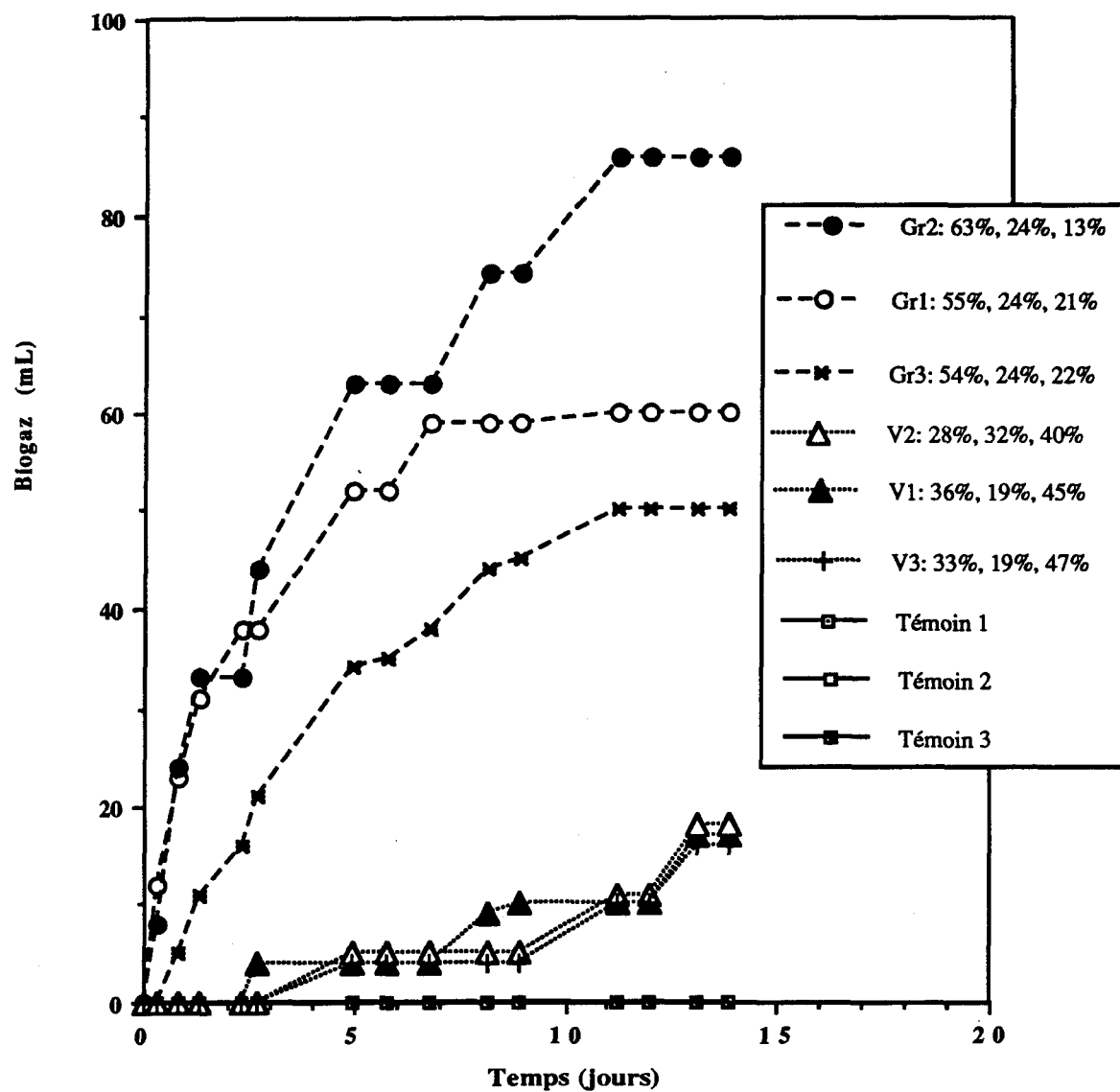


Figure 11. Variations temporelles de la production de biogaz et sa composition (% de méthane, % de dioxyde de carbone, % d'air) lors du traitement de l'effluent en bouteilles sérologiques: Gr: Granules; V: boues de Valcartier.

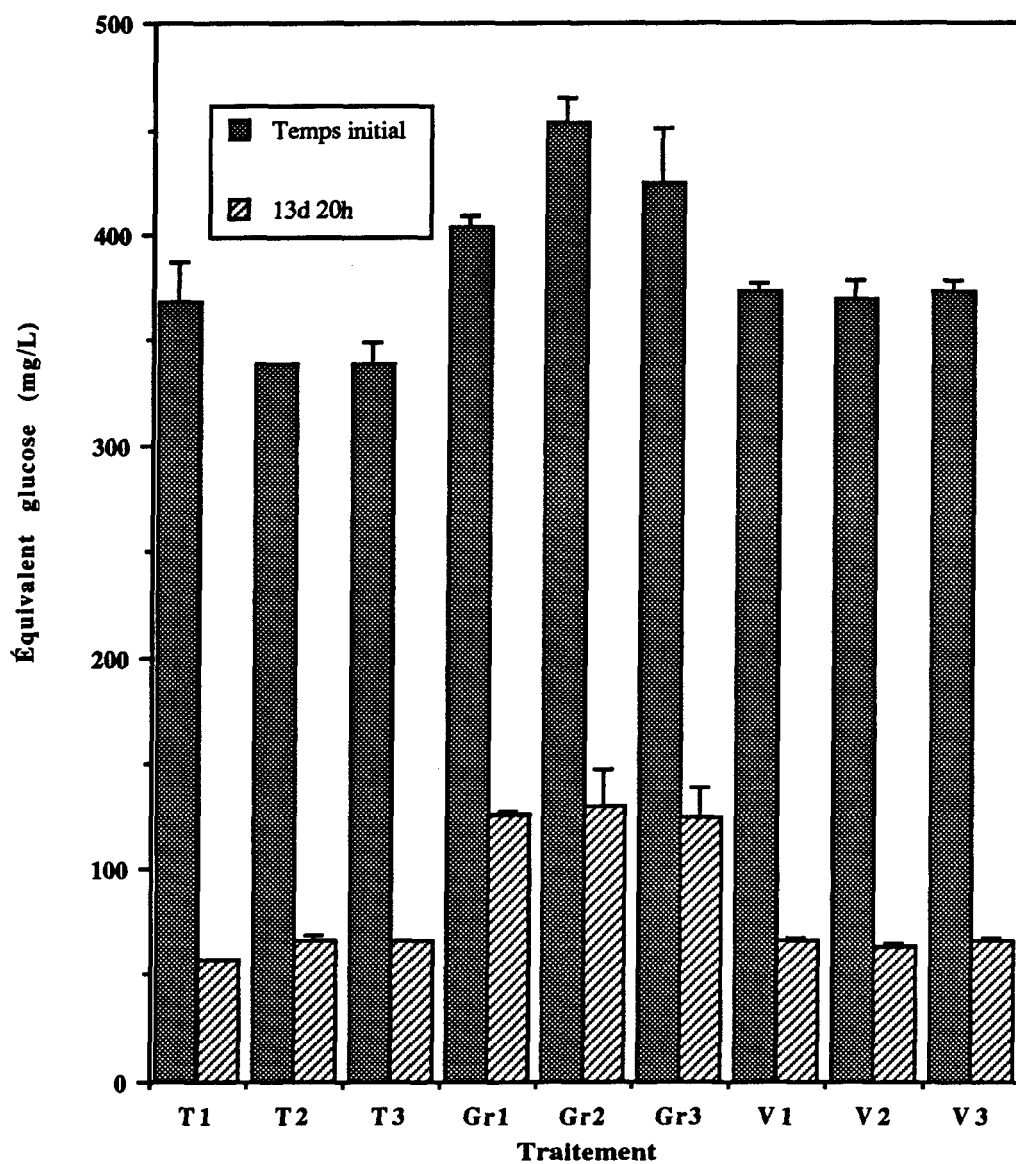


Figure 12. Variations de la teneur en sucres lors du traitement de l'effluent en bouteilles sérologiques (T: témoin; Gr: granules; V: boues de Valcartier).

Tableau 7. Accumulation et composition du biogaz lors du traitement de 2d 14h d'une solution de glucose de 4 g/L en bouteilles sérologiques.

	Volume (mL)	Méthane	Dioxyde de carbone	Air ⁽²⁾
Témoin 1	0	SO	SO	SO
Témoin 2	0	SO	SO	SO
Témoin 3	0	SO	SO	SO
Granules 1	69	27%	35%	38%
Granules 2	>60 ⁽¹⁾	12%	17%	71%
Granules 3	>60 ⁽¹⁾	20%	24%	56%
Valcartier 1	>60 ⁽¹⁾	ND	17%	83%
Valcartier 2	>60 ⁽¹⁾	ND	15%	85%
Valcartier 3	>60 ⁽¹⁾	ND	17%	83%

SO: sans objet.

ND: non détecté.

(1): le piston de la seringue de 60 mL a atteint le bout de sa course avant qu'il n'ait été possible de le rajuster à une graduation inférieure.

(2): l'azote et l'oxygène qui composent l'air ont les mêmes temps de rétention.

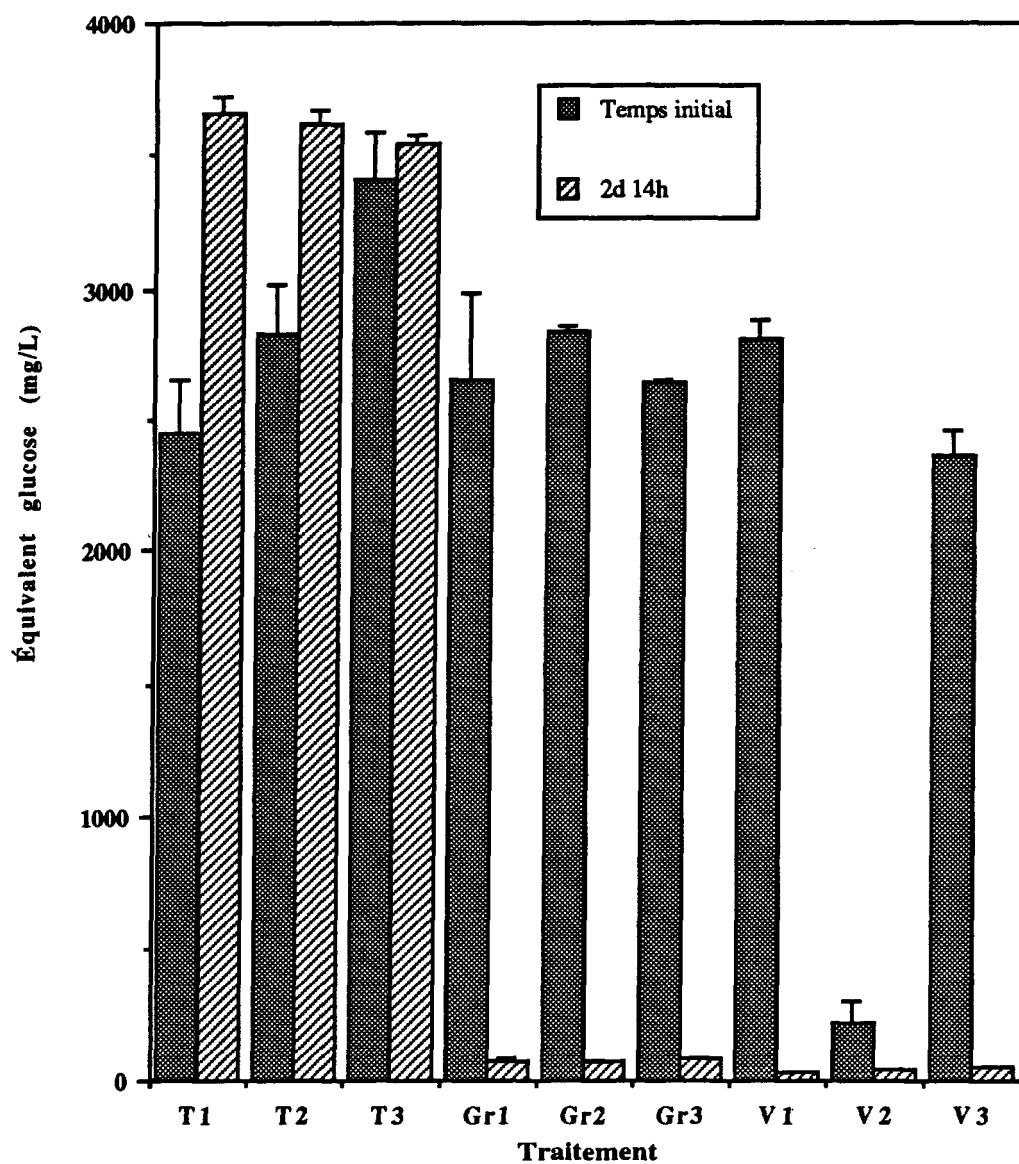


Figure 13. Variations de la teneur en sucres lors du traitement d'une solution de glucose 4 g/L en bouteilles sérologiques (T: témoin; Gr: granules; V: boues de Valcartier).

CHAPITRE IV
DISCUSSION

4.1 Effluent

Lorsque décanté, l'effluent que nous avons utilisé présente des caractéristiques similaires aux effluents PCTM décrits dans d'autres travaux (AIFQ 1991; Cornacchio et Hall 1988; Junna et Rintala 1990; McCarthy *et al.* 1990). La DCO est deux fois plus élevée que la DBO et indique la présence de composés non dégradables par voie biologique aérobie. La demande biologique en oxygène (DBO) de l'effluent brut est moindre que celle de l'effluent décanté, probablement à cause d'une teneur trop élevée en composés toxiques, inhibant ainsi l'activité bactérienne aérobie. La pulpe constitue la quasi totalité de la matière en suspension, comme l'indique la quasi égalité entre les solides en suspension et les solides volatils en suspension (tableau 4).

4.2 Acclimatation des communautés bactériennes

4.2.1 pH

Lors des traitements, les variations de pH ne sont pas assez grandes pour que l'on puisse conclure à la présence d'une importante activité acidogène. Pourtant, la diminution de la teneur en sucres chez les traitements expérimentaux et le traitement témoin, incite à penser qu'il y a eu fermentation des sucres, devant théoriquement produire des acides pyruvique ou lactique, ou des acides gras volatils, tels les acides acétique, propionique ou butyrique. La stabilité du pH serait alors attribuable à la présence de bicarbonate de soude.

4.2.2 Biogaz

Les courbes de production de biogaz, lors des passages avec les granules (figure 3A) montrent qu'il y a diminution de l'inhibition des méthanogènes au fur et à mesure que le nombre de contacts avec l'effluent frais augmente. La faible différence de production de biogaz entre le cinquième et le sixième passages indique que la population s'est acclimatée à l'effluent dès le cinquième passage, et qu'un septième passage aurait été superflu. Les courbes de production de biogaz, lors de l'acclimatation des boues de Valcartier (figure 3B), suggèrent une inhibition continue de l'activité méthanogène. L'absence de biogaz du traitement témoin suggère l'absence d'une flore méthanogène.

Après 14 jours, la production de biogaz par les granules, suite au traitement de l'effluent en bouteilles sérologiques, est de 3,8 fois supérieure à celle des boues de Valcartier (figure 11). De plus, nous observons une période de latence d'environ deux jours, lors du traitement avec les boues de Valcartier, durant laquelle il y a absence de production de biogaz. Cette différence est partiellement attribuable à la différence des solides volatils en suspension (SVS): les granules présentent, au temps zéro du traitement, une teneur en SVS six fois plus élevée que les boues de Valcartier, ce qui suggère une plus grande biomasse de départ pour les granules. De plus, les granules proviennent d'un milieu contenant des résidus papetiers, et il n'est pas surprenant de constater qu'ils sont moins inhibés que les boues de Valcartier. Par ailleurs, nous voyons que le traitement en bouteilles sérologiques est mieux conçu pour faire le suivi de la production de biogaz puisque, pour des durées de traitements comparables, aucune accumulation de biogaz n'a été observée lors du premier passage en ballon de 2 L, ni pour les granules, ni pour les boues de Valcartier (figures 11 et 3). La présence de méthane, chez les deux traitements

expérimentaux (figure 11), confirme la présence de bactéries méthanogènes, essentielles à tout processus de digestion anaérobie.

Lors des traitements en bouteilles sérologiques, la charge organique de départ est de 104 mg DCO (c'est-à-dire $1\,440 \text{ mg DCO/L} \times 0,072 \text{ L}$, le volume du liquide mixte après échantillon e 20 mL au temps initial). En supposant une minéralisation complète de cette charge organique, nous devrions nous attendre à une production de 36 mL de CH_4 (c'est-à-dire $0,104 \text{ g DCO} \times 350 \text{ mL CH}_4/\text{g DCO}$). En tenant compte de la composition du biogaz, les granules ont produit en moyenne 37 mL CH_4 ($65 \text{ mL biogaz} \times 57\% \text{ CH}_4$) alors que les boues de Valcartier en ont produit 5 mL ($17 \text{ mL biogaz} \times 32\% \text{ CH}_4$). En supposant une absence de biogaz issu d'un métabolisme endogène, nous sommes à même de constater que les granules arrivent à une minéralisation presque idéale de l'effluent. Vipat et Branion (1990) rapportent une production de moins de 10 mL de biogaz (dont 29% CH_4), suite au traitement en bouteilles sérologiques d'un effluent PCTM d'une durée de ca. 35 jours dans des conditions comparables à celles de la présente étude. La production de méthane observée dans l'étude de Vipat et Branion (1990) est cependant moindre que celle observée dans la présente étude, et peut être attribuée à une charge toxique plus importante, qui se reflète dans la DCO de l'effluent qui est deux fois plus élevée que celle de la présente étude (2 500 vs. 1 440 mg DCO/L).

4.2.3 Sucres

La diminution de la teneur en sucres lors des traitements en ballons de 2 L (figure 4) et en bouteilles sérologiques (figure 12) indique l'absence d'inhibition pour les deux populations examinées, quant à l'hydrolyse de la cellulose et à la fermentation du glucose

qui en résulte. Le suivi de la teneur en sucres, lors du sixième passage (figure 5), permet de constater que l'utilisation des sucres se fait surtout pendant le premier jour de traitement. L'augmentation de la teneur en sucres au quatorzième jour peut être attribuée à une lyse des bactéries, suggestion conforme à la notion de phase de déclin qui succède à la phase de croissance des micro-organismes (Roques, 1979). La diminution de la teneur en sucres chez le traitement témoin (figure 5) suggère une activité biotique dérivée d'une contamination par l'air ambiant ou par la présence de bactéries indigènes à l'effluent. L'hypothèse d'une contamination par l'air ambiant, pour rendre compte de la baisse de la teneur en sucres du traitement témoin, prévoit également la contamination et la baisse de la teneur en sucres d'un traitement témoin effectué avec une solution de glucose. Or, ce n'est pas ce qui est observé lors d'un tel traitement effectué en bouteilles sérologiques (figure 13). Il semblerait que ce soit l'effluent même qui contienne des bactéries. Bien que le procédé de mise en pâte nécessite des températures proches de 100°C, ce qui empêcherait toute prolifération de bactéries, une contamination de l'effluent demeure possible lors de son acheminement dans la tuyauterie. La diminution de la teneur en sucres et l'absence de biogaz des traitements témoins de l'effluent (en ballon de 2 L et en bouteilles sérologiques) suggèrent que seule une fermentation a eu lieu, que le CO₂ issu de la fermentation est resté dissous dans l'eau, et que le bicarbonate de soude contenu dans le liquide mixte a su tamponner la tendance à l'acidification normalement observée suite à une dissolution de CO₂. Notons que Hall et Cornacchio (1988) mentionnent l'existence de phénomènes selon lesquels il peut y avoir diminution de la DCO sans production concomitante de méthane lors de traitements anaérobies, une situation qui s'apparente à ce que nous avons observé chez le traitement témoin, où il y a diminution de la teneur en sucres sans production de méthane.

L'augmentation de la teneur en sucres observée lors des traitements témoins d'une solution de glucose (figure 13) n'est qu'en partie explicable par l'imprécision inhérente aux deux dilutions effectuées sur l'échantillon pour que la concentration de celui-ci se situe à l'intérieur de la plage d'étalonnage (10 à 100 mg/L). Par ailleurs, nous avons remarqué que, selon la dilution apportée à l'échantillon, différentes valeurs d'équivalents glucose (mg/L) seront obtenues pour un même échantillon. Dans le cas des traitements témoins de solutions de glucose, nous ne pouvons ni invoquer un phénomène d'absorption de la lumière à 490 nm, qui serait dû à la couleur de l'échantillon, puisque celui-ci n'en a pas, ni invoquer un phénomène d'hydrolyse incomplète de la cellulose, puisqu'il s'agit de solutions de glucose. Même la date d'analyse ne suffit pas à expliquer ces inconsistances puisque nous procédons à un nouvel étalonnage pour chaque série d'analyse.

L'absence de méthane dans le biogaz issu des traitements de la solution de glucose par les boues de Valcartier (tableau 7), pourrait être le résultat d'une faible population de bactéries méthanogènes, combinée à la faible durée du traitement. La présence de méthane chez les traitements avec granules serait attribuable à une population de bactéries méthanogènes plus élevée que celle des boues de Valcartier.

Puisque l'effluent filtré montre une teneur en sucres de 282 mg/L (tableau 4), nous nous attendons à ce que, une fois dilué à 80% par l'ajout de boues, la teneur au temps initial des passages soit de 227 mg/L. La figure 4 montre que la teneur en sucres, aux temps initiaux des passages, est deux fois supérieure à la valeur attendue de 227 mg/L. Cet apport de sucres provient probablement des boues, ou d'une mise en solution de polysaccharides particuliers (non dissous, e.g. pulpe) lors des centrifugations entre les passages.

4.2.4 Solides volatils en suspension (SVS)

La teneur en sucres plus élevée qu'attendue dont il est question au paragraphe précédent peut être mise en parallèle avec la teneur initiale de SVS plus faible qu'attendue (tableau 6). Ces deux observations pointent vers une remise en solution de substances qui étaient auparavant sous forme particulaire. Il peut s'agir de bactéries ou de pulpe qui, sous l'effet de la pression lors de la centrifugation, passent en solution. Ainsi, au début du passage qui suit, la teneur en SVS est plus faible qu'attendue, alors que la teneur en sucres est plus élevée qu'attendue.

Malgré quelques inconsistances, les variations des SVS, lors du traitement avec les granules, montrent un parallèle avec la production de biogaz. Les faibles productions de biogaz des passages 1 et 2 (figure 3 A) sont associées aux plus faibles augmentations de SVS (tableau 6), tandis que les plus fortes productions de biogaz (passages 4, 5 et 6) sont associées à d'importantes augmentations de SVS. Seul le troisième passage présente une faible production de biogaz concomitante à une importante augmentation de SVS. Rappelons-nous que la mesure des SVS est un indice de la biomasse totale du réacteur, et ne peut donc pas différencier entre la croissance des acidogènes, dont la production de CO₂ peut rester dissoute dans l'eau, de la croissance des méthanogènes, qui sont les principales productrices de biogaz. En d'autres termes, il peut y avoir une forte croissance des acidogènes, contribuant à la forte augmentation des SVS lors du passage 3, en même temps qu'une inhibition des méthanogènes, expliquant la faible production de biogaz lors de ce même passage. Cette explication est d'autant plus probante lorsque l'on sait que les méthanogènes ont un taux de croissance neuf fois plus faible que les acidogènes (Pichon, 1984). Les mêmes remarques tiennent pour le traitement réalisé avec les boues de

Valcartier, quoique les petites différences de volume de biogaz entre chaque passage ne permettent pas de tirer de conclusions solides (figure 3B).

Le suivi de ces paramètres nous permet d'affirmer que cinq passages ont suffi aux granules pour développer la flore fermentative et méthanogène; que cinq passages ont été insuffisants pour que les microorganismes méthanogènes des boues de Valcartier se développent; que l'effluent seul semble contenir une flore bactérienne suffisante pour entraîner une lente diminution de la teneur en sucres (activité fermentative) sans production concomitante de biogaz (absence d'activité méthanogène).

4.2.5 Acides résiniques et toxicité

4.2.5.1 Granules

Lors de l'acclimatation des granules, il est surprenant de voir les acides déshydroabiétique et abiétique, les deux plus abondants dans l'effluent (tableau 4), être relegués à des rangs de moindre importance dans le cas de l'acide déshydroabiétique, ou tout simplement absent dans le cas de l'acide abiétique (figure 7A). De plus, nous observons la présence de l'acide lévopimarique à tous les moments de tous les passages, alors que ce même acide est absent de l'effluent. Puisque les granules proviennent d'un réacteur à boue granulaire traitant un effluent de pâte SCSN, il est possible qu'ils aient apporté à l'effluent examiné ici, les acides résiniques de leur lieu d'origine, expliquant le changement dans l'ordre d'importance des acides résiniques retrouvés lors des traitements. L'absence d'acide lévopimarique lors des traitements avec les boues de Valcartier, boues qui n'ont jamais été en contact avec un effluent papetier, milite en faveur de cette

explication. À cet effet, Kennedy *et al.* (1991) rapportent une concentration en acides résiniques de 1 500 mg/L dans la boue issue d'un réacteur à boue granulaire traitant un effluent PCTM.

Puisque l'effluent est dilué à 80% par l'ajout de boues lors des traitements, nous nous attendons à retrouver, au temps initial, une teneur en acides résiniques qui soit de 80% de la teneur de l'effluent filtré, soit $0,8 \times 5,48$ mg/L, c'est-à-dire 4,38 mg/L. Les teneurs mesurées sont de deux à quatre fois moindres (figure 7A et 8) et suggèrent une adsorption des acides résiniques aux parois bactériennes. (Rappelons ici que les mesures portent sur des échantillons filtrés jusqu'à 0,45 μ m, et que les substances adsorbées à des particules excédant cette dimension, sont exclues des analyses.) Voss et Rapsomatiotis (1985) rapportent l'augmentation du caractère hydrophobe de la lignine et des acides résiniques à mesure que décroît le pH, facilitant ainsi l'adsorption de l'un sur l'autre. Par ailleurs, il est reconnu que le traitement biologique des eaux usées consiste souvent en une adsorption des substances indésirables à la matière biologique vivante (Dobbs *et al.* 1986).

Si la diminution des teneurs en acides résiniques, lors des passages 1, 2 et 4, peut être attribuée à une dégradation ou à une adsorption, les augmentations observées aux passages 3 et 5 pourraient être le fait d'une remise en solution des acides résiniques qui ont été adsorbés au moment de l'inoculation. La teneur en acides résiniques dissous au temps final du cinquième passage, qui est plus élevée que celle de l'effluent filtré, suppose que les bactéries ont transporté une certaine quantité d'acide résinique d'un passage à l'autre, et les ont relâchés pendant le cinquième passage. La remise en solution des acides résiniques, lors des passages 3 et 5, peut être le fait d'une diminution de la quantité de matière adsorbante. En prenant la mesure des SVS comme indice de la quantité de matière adsorbante, soit sous forme de biomasse ou de pulpe, nous constatons qu'il y a

augmentation des solides volatils en suspension lors de ces passages (tableau 6), affaiblissant l'hypothèse d'une diminution de la quantité de matière adsorbante pour expliquer l'augmentation de la teneur en acides résiniques dissous. Une croissance en agrégat, caractéristique des granules bactériens, pourrait entraîner une augmentation des solides volatils en suspension tout en diminuant la surface d'adsorption, et ainsi remettre en solution une partie des acides résiniques. Toute quantification du phénomène d'adsorption demeure impossible dans le cadre des présents travaux. Notons toutefois que McFarlane et Clark (1988) ont observé un phénomène semblable d'accumulation des acides résiniques sur des boues granulaires. Richardson *et al.* (1991) ont noté, en plus du même phénomène d'accumulation des acides résiniques sur des boues granulaires, une remise en solution des acides, entraînant des teneurs plus élevées à la sortie du réacteur qu'à son entrée. Notons qu'à cette augmentation de la teneur en acides résiniques, au temps final du cinquième passage (figure 7A), correspond une augmentation de la toxicité qui est plus importante qu'à tout autre passage (figure 9A), suggérant une contribution des acides résiniques à la toxicité du liquide mixte.

Lors des passages 2, 3, 4 et 6, l'acide déshydroabiétique n'est présent qu'au temps initial (figures 7A et 8). Ceci est surprenant, compte tenu de l'abondance des travaux rapportant la récalcitrance de cet acide lors de dégradations anaérobies (Bisaillon *et al.*, 1991; McFarlane et Clark 1988; Richardson *et al.* 1991; Sierra-Alvarez *et al.* 1990). Encore une fois, il n'est pas possible de dire si l'absence d'acide déshydroabiétique, aux temps finaux des passages en question, est le fait d'une dégradation ou d'une adsorption.

Lorsque nous comparons les variations des teneurs en acides résiniques, lors du sixième passage des granules (figure 8) avec celui de la toxicité (figure 10A), nous constatons une coïncidence au septième jour de la quasi-absence d'acides résiniques et de la

toxicité. L'augmentation de la toxicité, après le septième jour de traitement, peut être attribuée à une accumulation de déchets métaboliques, comme en font foi le plafonnement de production de biogaz (figure 3A), l'épuisement des sucres et la supposée lyse des bactéries (figure 5). L'augmentation de la toxicité entre le temps initial et le quatrième jour peut être le résultat de la transformation des acides résiniques en composés de structures similaires, dont la toxicité est plus élevée que celle des composés initiaux. Ces composés seraient par la suite dégradés à leur tour. Une telle augmentation de la toxicité a déjà été observée lors du traitement anaérobie d'un effluent PTM par cultures acclimatées (Bisaillon *et al.* 1991).

4.2.5.2 Boues de Valcartier

Les variations des teneurs en acides résiniques, lors de l'acclimatation des boues de Valcartier (figure 7B), suggèrent aussi un phénomène d'adsorption. L'absence d'acides résiniques, pendant les trois premiers passages, suggère une adsorption complète. Malgré une teneur en SVS six fois plus faible que les granules, les boues de Valcartier n'ont jamais été en contact avec un effluent papetier préalablement à cette expérience, et nous pouvons supposer qu'elles offrent ainsi une plus grande capacité d'adsorption des acides résiniques. Comme lors de l'acclimatation des granules, nous observons une remise en solution des acides résiniques, qui se produit ici lors des passages 4 et 5. Une fois de plus, la seule explication que nous pouvons fournir, sur la base des données disponibles, pour expliquer cette soudaine désorption (s'il s'agit bien, en fait, d'une désorption), est celle d'une diminution de la matière adsorbante suite, par exemple, à une lyse des bactéries, lyse qui se refléterait dans la faible augmentation des SVS observés lors des passages 4 et 5 (tableau 6). Bien qu'une diminution des SVS, lors des passages 4 et 5, serait plus convainquante

qu'une <<faible augmentation>>, pour soutenir l'idée du rôle que joueraient les SVS dans l'adsorption des acides résiniques, nous constatons que les importantes augmentations des SVS aux passages 2 et 3, sont associées à une absence d'acides résiniques au début et à la fin de ces mêmes passages, comme quoi une importante augmentation des SVS empêcherait toute désorption des acides résiniques.

Bien que le pH ait sûrement un effet déterminant sur l'adsorption des acides résiniques aux bactéries, les variations de pH lors des traitements sont trop faibles pour tirer quelque conclusion que ce soit, quant aux variations des teneurs en acides résiniques dissous (Annexes 4, 5, et 6). D'autres paramètres, qui n'ont pas été mesurés dans le cadre de la présente étude, tel le potentiel d'oxydo-réduction, ont peut-être un effet déterminant sur la répartition des acides résiniques entre les phases solubles (<0,45 μm , phases sur lesquelles sont effectuées les mesures) et non solubles. L'analyse des acides résiniques sur des échantillons filtrés à 0,45 μm confond les phénomènes suivants: dégradation des acides résiniques dissous (<0,45 μm) par les bactéries (le sujet du présent travail); adsorption des acides résiniques aux parois bactériennes; désorption des acides résiniques adsorbés aux bactéries; désorption des acides résiniques adsorbés à la pulpe; solubilisation des acides résiniques qui se trouvent sous forme de particules (pulpe).

À cette étape, nous pouvons affirmer qu'il aurait été préférable de procéder à la mesure des acides résiniques sur des échantillons non filtrés, et ainsi, faire le suivi de la totalité des acides résiniques: une diminution de la teneur en acides résiniques aurait alors été un signe plus sûr d'une dégradation bactérienne. Mais comme nous tenions à faire un parallèle entre la teneur en acides résiniques et la toxicité, et que cette dernière requiert des échantillons relativement limpides pour en permettre la mesure, nous devons procéder à la filtration des échantillons. Pour vérifier l'hypothèse selon laquelle la filtration élimine une

partie importante des acides résiniques, nous avons procédé à l'analyse d'un échantillon non filtré. L'analyse de l'échantillon non filtré issu du traitement de l'effluent avec les boues de Valcartier (troisième passage, temps final) montre une teneur totale en acides résiniques de 1,66 mg/L. Ceci démontre, d'une part, que la filtration effectuée pour enlever les bactéries, élimine en même temps une partie (la totalité dans ce cas, voir la figure 7B) des acides résiniques. D'autre part, nous voyons que, même en considérant la totalité des acides résiniques, c'est-à-dire dissous et adsorbés, la teneur en acides résiniques diminue: dilué à 80% par l'ajout de boues, la teneur en acides résiniques du mélange en l'absence de dégradation devrait être de $12,21 \text{ mg/L} \times 0,8$, soit 9,77 mg/L. La différence de 8,11 mg/L ($9,77 \text{ mg/L} - 1,66 \text{ mg/L}$) est donc attribuable à une dégradation bactérienne. Vu la quasi-absence de biogaz produit lors du traitement réalisé avec les boues de Valcartier (figure 3B), nous devons attribuer à un groupe autre que les méthanogènes, cette dégradation des acides résiniques, et mettre de côté la possibilité d'une minéralisation (transformation en méthane et dioxyde de carbone) des acides résiniques. La possibilité qu'il y ait eu une telle minéralisation des acides résiniques dans le cas du traitement avec les granules peut être retenue, mais demeure invérifiable dans le cadre de la présente étude.

Aux soudaines augmentations de la teneur en acides résiniques, lors des passages 4 et 5 (figure 7B), correspondent des valeurs de toxicité qui sont plus élevées qu'à tout autre moment (figure 9B), suggérant que les acides résiniques sont responsables de la toxicité, du moins, en partie.

Lors du sixième passage (figure 8), tous les acides résiniques seraient adsorbés, et par le fait même exclus de l'analyse, sauf pour l'acide déshydroabiétique, qui est l'acide le plus abondant dans l'effluent et qui, pour cette raison, ne serait pas entièrement adsorbé. Notons que les concentrations mesurées d'acide déshydroabiétique frisent la limite de

détection, et nous pouvons ainsi dire d'elles qu'elles sont négligeables. La toxicité nulle au temps initial du sixième passage, réalisé avec les boues de Valcartier (figure 10B), peut s'expliquer par l'effet combiné d'une forte adsorption des acides résiniques aux bactéries ainsi que par l'apport du milieu nutritif frais aux bactéries bioluminescentes du test Microtox. L'idée d'un apport bénéfique du milieu nutritif frais aux bactéries du test Microtox n'est pas supportée par les résultats présentés au tableau 5: lorsque l'effluent est dégazé, comme c'est le cas lors de la préparation du liquide mixte, l'ajout du milieu nutritif a pour effet d'augmenter la toxicité. Par conséquent, nous devons nous en remettre à la quasi-absence d'acides résiniques dissous pour rendre compte de la non-toxicité du liquide mixte au temps initial du sixième passage. Par la suite, la relation entre teneur en acides résiniques et toxicité ne tient plus: alors que les acides résiniques sont presque absents durant toute la durée du sixième passage (figure 8), nous observons des valeurs de toxicité aussi élevées que celles du traitement réalisé avec les granules (figures 10A et 10B). Étant donné que nous avons travaillé avec un effluent réel, par opposition à un effluent synthétique, dont la composition est connue, nous ne pouvons faire le suivi de chacune des substances présentes. La toxicité, telle que mesurée par le système Microtox, est une mesure globale, c'est-à-dire qui tient compte de l'ensemble des substances présentes et des diverses interactions entre ces substances (antagonisme, synergie), et il n'est pas surprenant d'observer une absence de relation quantitative significative entre la teneur en acides résiniques et la toxicité. À titre d'exemple, la transformation des juvabionnes -un groupe de substances qui retardent le développement des larves d'insectes, que l'on retrouve en petites quantités dans les effluents papetiers (Leach et Thakore, 1976; Walden 1976)- en composés de toxicité accrue, pourrait rendre compte des fluctuations de la toxicité observées lors du traitement réalisé avec les boues de Valcartier.

Notons que les variations de la toxicité des deux traitements expérimentaux se ressemblent: il y a augmentation de la toxicité pendant les trois premiers jours de traitement, puis absence au septième jour (figures 10A et 10B). Cette constatation nous amène à penser que les deux sources de bactéries examinées ont des capacités équivalentes de détoxification de l'effluent, quoique les deux y parviennent différemment puisque l'une (les boues de Valcartier) ne présente pas de phase de méthanogénèse.

4.2.5.3 Traitement témoin

Puisqu'aucune boue ou substance adsorbante n'est ajoutée au traitement témoin (voir page 13), la totalité des acides résiniques dissous ($<0,45 \mu\text{m}$) n'est pas adsorbée, et se retrouve donc analysée. Ainsi, la teneur initiale mesurée du traitement témoin, est plus élevée que celles des traitements expérimentaux (figure 8). La diminution de la teneur en acides résiniques est plus lente que celle observée lors des traitements expérimentaux, comme le montre la teneur de 4,0 mg/L après 6,96 jours, une teneur proche de celle attendue, considérant une dilution de 80% de l'effluent (figure 8). L'élimination, après sept jours, des acides abiétique, déshydroabiétique et palustrique, ainsi que la diminution de la teneur de chacun des autres acides, suggèrent une dégradation par des bactéries indigènes à l'effluent, ou une dégradation abiotique. Contrairement aux traitements expérimentaux, cette diminution des teneurs en acides résiniques n'est pas associée à une élimination de la toxicité (figure 10C). Ceci démontre que les acides résiniques ne sont pas les seules substances responsables de la toxicité.

Le traitement témoin ne représente en fait qu'un premier passage. Une série de passages aurait permis de vérifier l'hypothèse de la présence de bactéries dans l'effluent au

moment de l'échantillonnage à l'usine: une augmentation de la vitesse d'utilisation des sucres ou de la production de biogaz aurait été un indice du développement d'une biomasse dont nous pourrions supposer la plus grande résistance face aux substances qui s'avèrent ici toxiques aux sources de bactéries examinées (granules et boues de Valcratier), vu que cette biomasse se serait naturellement développée à même l'effluent. À cet effet, Al-Harazin *et al.* (1991) démontrent la possibilité d'acclimater et d'augmenter la biomasse bactérienne qui est présente naturellement dans un résidu phénolique, comme quoi le recours aux boues d'ensemencement pour traiter une eau usée n'est pas toujours nécessaire.

Est-il possible que les variations des paramètres mesurés lors des traitements expérimentaux soient le fait des bactéries indigènes à l'effluent, plutôt que des populations examinées (granules et boues de Valcartier)? Y a-t-il eu une sélection en faveur des bactéries indigènes à l'effluent, et augmentation de leur biomasse grâce aux cinq passages? Cette hypothèse trouve un appui partiel dans la ressemblance, entre les deux traitements expérimentaux, des variations de certains des paramètres mesurés: rapide utilisation des sucres (figure 5); faibles teneurs en acides résiniques lors des premiers passages (figure 7); augmentation de la teneur en acides résiniques lors des derniers passages (figure 7), qui est concomitante à une augmentation de la toxicité (figure 9); disparition de la toxicité au septième jour lors des sixièmes passages (figure 10). Toutefois, le traitement réalisé avec les granules se distingue du traitement témoin et du traitement réalisé avec les boues de Valcartier par une importante production de biogaz. Cette constatation affaiblit l'hypothèse selon laquelle il aurait pu y avoir une acclimatation des bactéries indigènes à l'effluent lors des cinq repiquages réalisés avec les granules. Du moins, nous pouvons conclure à l'absence de méthanogènes dans l'effluent.

Les travaux de Ferguson et Dalentoft (1991) nous sont utiles à titre de comparaison puisque ces auteurs ont également effectué des mesures sur des échantillons filtrés. Lors du traitement anaérobie en bouteilles sérologiques d'un effluent de pâte kraft blanchie, les auteurs notent une diminution des composés organohalogènes adsorbables (COA) chez le traitement expérimental (inoculé) ainsi qu'une diminution, moins marquée, chez le traitement témoin (non inoculé). Les auteurs suggèrent une dégradation abiotique ou un phénomène de coagulation pour rendre compte de la diminution des COA chez le traitement témoin, mais ne mentionnent pas la possibilité de la présence de bactéries indigènes à l'effluent examiné. En analysant les phases solubles et particulaires, les auteurs démontrent qu'après 28 jours de traitement, la teneur en COA en solution passe de 40 à 21 mg/L, alors que la teneur en COA passe de 2,3 mg/L (propre à la boue utilisée) à 5 mg/L. Ce phénomène d'adsorption est faible comparé à celui supposément observé dans la présente étude. Notons toutefois que les boues utilisées par Ferguson et Dalentoft (1991) présentent une teneur en solides en suspension de 1 840 mg/L, soit de 10 à 100 fois moindre que les boues utilisées dans la présente étude, suggérant la plus faible capacité d'adsorption de leurs boues. En dernier lieu, les mêmes auteurs remarquent, dans certains traitements, une utilisation du substrat (hydrogène), accompagnée d'une diminution des COA et d'une quasi-absence de production de biogaz, une situation qui n'est pas sans rappeler celle du traitement témoin et celle du traitement réalisé avec les boues de Valcartier, où nous observons une diminution du substrat (la cellulose rapportée en termes d'équivalents glucose), une diminution des acides résiniques, et une quasi-absence de biogaz.

CHAPITRE V
CONCLUSION

Deux phénomènes inattendus sont venus compliquer l'interprétation des résultats concernant les capacités respectives de deux sources de bactéries à dégrader les acides résiniques d'un effluent PCTM. D'une part, un supposé phénomène d'adsorption des acides résiniques aux bactéries nous empêche d'affirmer quoi que ce soit, quant à la diminution observée des acides résiniques solubles: s'agit-il d'une dégradation ou d'une adsorption? D'autre part, la diminution observée des teneurs en sucres et en acides résiniques chez le traitement témoin laisse entrevoir, soit un phénomène de dégradation abiotique, soit la présence de bactéries indigènes à l'effluent. S'il s'agit d'une dégradation abiotique, le phénomène peut être considéré marginal étant donné la vitesse nettement supérieure à laquelle le traitement avec granules parvient à diminuer les teneurs en sucres, les teneurs en acides résiniques et la toxicité. S'il s'agit de bactéries indigènes à l'effluent, alors il devient impossible de différencier la contribution des souches de bactéries examinées de celle des bactéries indigènes à l'effluent dans le processus de diminution des acides résiniques contenus dans l'effluent.

L'analyse d'un échantillon non filtré nous permet cependant de constater qu'il y a dégradation des acides résiniques, mais comme l'ensemble des résultats porte sur des échantillons filtrés, le phénomène d'adsorption demeure indiscernable de celui de la dégradation.

Bien qu'une augmentation de la teneur en acides résiniques soit souvent associée à une augmentation de la toxicité, nous avons pu constater qu'une absence d'acides résiniques ne conduit nullement à une diminution de la toxicité. D'autres substances toxiques, et les interactions entre elles, empêchent toute estimation de la toxicité du liquide mixte à partir de la concentration en acides résiniques.

D'autres travaux sont nécessaires pour évaluer l'importance du phénomène d'adsorption des acides résiniques aux bactéries, ainsi que pour vérifier la possibilité d'augmenter la supposée biomasse des bactéries indigènes à un effluent papetier.

RÉRÉRENCES

- Al-Harazin, I. M., Nakhla, G. F. et Farooq, S. 1991. Start-up of sequencing batch reactors for toxic wastewater treatment. *J. Environ. Sci. Health A26*: 673-687.
- American Public Health Association (APHA), American Water Works Association et Water Pollution Control Federation. 1989. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 17e éd. APHA, Washington, D.C.
- Association des industries forestières du Québec (AIFQ) Limitée. 1991. *Caractérisation des effluents des papetières québécoises, Rapport synthèse. Campagne réalisée dans le cadre du Plan d'action Saint-Laurent et du Programme de réduction des rejets industriels.*
- Barnes, D. et Fitzgerald, P. A. 1987. Anaerobic wastewater treatment processes. *In Environmental Biotechnology, édité par Forster, C. F. et John Wase, D. A.* John Wiley & Sons, Toronto, pp. 57-113.
- Bechac, J.-P., Boutin, P. Mercier, B. et Nuer, P. 1984. *Traitements des eaux usées.* Eyrolles, Paris. 281 p.
- Bisaillon, J.-G., Perron, J., Paquet, M., Paquette, G., Lépine, F., et Beaudet, R. 1991. Effet d'un traitement anaérobie sur la charge organique et la toxicité d'un effluent thermomécanique. *Sciences et techniques de l'eau* 24: 137-142.
- Campbell, A.G., Bennett, D.H., Michael Falter, C., Resser, D.M., Johnson, W.H. et Gibson, L. 1990. CTMP effluent BOD, toxicity reduced with carousel-type oxidation ditch. *Pulp and Paper* 64: 81-86.
- Chung, L.T.K., Meier, H.P. et Leach, J.M. 1979. Can pulp mill effluent toxicity be estimated from chemical analyses? *Tappi* 62: 71-74.
- Cornacchio, L., Hall, E. R. et Trevors, J. T. 1986. Modified serum bottle testing procedures for industrial wastewaters. *In Technology Transfer Workshop on Laboratory Scale Anaerobic Treatability Testing Techniques.* Burlington, Ontario.
- Cornacchio, L.-A. et Hall, E. R. 1988. Characteristics of CTMP wastewaters. *In Traitement des effluents de la fabrication de la pâte thermo-chimico-mécanique. Prétirage, Transfert de la technologie, Vancouver, 27 octobre 1988.*
- Dobbs, R. A., Jelus, M. et Cheng, K.-Y. 1986. Partitioning of toxic organic compounds on municipal wastewater treatment plant solids. *In Biotechnology for Degradation of Toxic Chemicals in Hazardous Wastes. Édité par Scholze, Jr., R. J., Smith, E.D., Bandy, J. T., Wu, Y. C. et Basilico J. V.* Noyes Data Corporation, New Jersey.
- Dubois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A. et Smith, F. 1956. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry* 28: 350-356.

- Ferguson, J. F. et Dalentoft, E. 1991. Investigation of anaerobic removal and degradation of organic chlorine from kraft bleaching wastewaters. *Wat. Sci. Tech.* 24: 241-250.
- Galvao F^o, J. B., Grieco, V. W., Araújo, R. P. A., Ortolano, M. R. , Bertoletti, E. et Ramos, M. L. L. C. 1988. Treatability studies and toxicity reductions in pulp and paper mill effluents. *Wat. Sci. Tech.* 20: 149-160.
- Gazette officielle du Québec, 4 septembre 1991. Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers. p. 4338-4965.
- Habets, L. H. A. et Knelissen, J. H. 1985. Application of the UASB-reactor for anaerobic treatment of paper and board mill effluent. *Wat. Sci. Tech.* 17: 61-75.
- Hall, E. R., et Cornacchio, L.-A. 1988. Anaerobic treatability of Canadian pulp and paper mill wastewaters. *Pulp and Paper Canada* 89: T188-192.
- Horák, J. et Pasek, J. 1981. Conception des réacteurs chimiques industriels sur la base des données de laboratoires. Eyrolles, Paris. pp 155-160.
- Howard, T. E. et Walden, C. C. 1975. Effluent characteristics and treatment of mechanical pulping effluents. *In International Mechanical Pulping Conference Preprints.* Tappi, Georgia. pp. 197-201.
- Junna, J. et Rintala, J. 1990. Evaluation of purification efficiency of activated sludge treatment plants for pulp and paper industry wastewaters in Finland. *Wat. Sci. Tech.* 9: 199-206.
- Kantardjieff, A., Jones, J.P., Zaloum, R. et Lisandro, L. 1990. Degradation of toxic compounds in TMP mill effluents by biological aerated filter. *In Tappi Environmental Conference, Seattle, Washington.* pp. 251-259.
- Kennedy, K. J., Andras, E., Elliott, C. K. et Methven, B. 1991. Effect of intermittent feeding on anaerobic chemithermomechanical pulp wastewater treatment. *Environmental Technology* 12: 291-296.
- Latola, P. K. 1985. Treatment of different wastewaters from pulp and paper industry in methane reactors. *Wat. Sci. Tech.* 17: 223-230.
- Leach, J. M. et Thakore, A.N. 1976. Toxic constituents in mechanical pulping effluents. *Tappi* 52: 129-132.
- Lee Jr., J. W., Peterson, D. L. et Ray Stickney, A. 1989. Anaerobic treatment of pulp and paper mill wastewaters. *Environmental Progress* 8: 73-87.
- Maat, D.Z., Ferguson, A.M.D. et Habets, L.A. 1987. Anaerobic treatment of pulp and paper effluents. *In Proceedings of the Canadian Pulp and Paper Association,* B295-299.

- McAllen, V.E. 1988. Treatment of chemi-thermomechanical pulping effluents. p. 47-77. *In* Traitement des effluents de la fabrication de la pâte thermo-chimico-mécanique. Prétirage, Transfert de la technologie, Vancouver, 27 octobre 1988.
- McCarthy, P. J., Kennedy, K. J. et Droste, R. L. 1990. Role of resin acids in the anaerobic toxicity of chemithermomechanical pulp wastewater. *Wat. Res.* 24: 1401-1405.
- McFarlane, P. N. et Clark, T. A. 1988. Metabolism of resin acids in anaerobic systems. *Wat. Sci. Tech.* 20: 273-276.
- Ministère de l'environnement du Québec. 1988. Pâtes et papiers-Détermination des acides gras et résiniques, dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse après dérivation avec BSTFA. MENVIQ. 88.01/414 - Aci. R. 1.3.
- Neave, S. L. et Buswell, A. M. 1930. The anaerobic oxidation of fatty acids. *The Journal of the American Chemical Society* 52: 3308-3314.
- Pichon, M. 1984. L'épuration biologique anaérobie. *Revue A.T.I.P.* 38: 417-429.
- Richardson, D. A., Andras, E. et Kennedy, K. J. 1991. Anaerobic toxicity of fines in chemi-thermomechanical pulp wastewaters: a batch assay-reactor study comparison. *Wat. Sci. Tech.* 24: 103-112.
- Richardson, D. E. et Bloom, H. 1983. Chemical composition of treated thermomechanical pulp effluent from an activated sludge plant. *Appita* 36: 456-460.
- Roques, H. 1979. Fondements théoriques du traitement biologique des eaux, volume I. Techniques et documentations, Paris. p. 183.
- Salkinoja-Salonen, Hakulinen, R., Silakoski, L., Apajalahti, J., Backström, V. et Nurmiaho-Lassila, E.-L. 1985. Fluidized bed technology in the anaerobic treatment of forest industry wastewaters. *Wat. Sci. Tech.* 17: 77-88.
- Sierra-Alvarez, R. et Lettinga, G. 1990. The methanogenic toxicity of wood resin constituents. *Biological Wastes* 33: 211-226.
- Sierra-Alvarez, R., Kato, M. et Lettinga, G. 1990. The anaerobic biodegradability of paper mill wastewater constituents. *Environmental Technology* 11: 891-898.
- Sinclair, W.F. 1990. La lutte contre la pollution découlant de la fabrication de pâtes et papiers au Canada: perspectives fédérales. Conservation et protection, Environnement Canada. 392 p.
- Smook, G.A. et Kocurek, M.J. 1982. Handbook for pulp and paper technologists. Tappi, Atlanta, É.U. et Canadian Pulp and Paper Association, Montréal, Québec.
- Speece, R. E. 1983. Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.* 17: 416A-427A

- Stronach, S. M., Rudd, T. et Lester, J. N. 1986. Anaerobic digestion processes in industrial wastewater treatment. Springer-Verlag, New-York. 184 p.
- Turk, S. 1988. Options for treatment of CTMP effluents. *In* Traitement des effluents de la fabrication de la pâte thermo-chimico-mécanique. Prétirage, Transfert de la technologie, Vancouver, 27 octobre 1988.
- Vipat, V. et Branion, R. 1990. Evaluating the anaerobic treatability of thermomechanical pulping wastewater. Pulp and Paper 91:T94-104.
- Voss, R. H. et Rapsomatiotis, A. 1985. An improved solvent-extraction based procedure for the gas chromatographic analysis of resin and fatty acids in pulp mill effluents. Journal of Chromatography 346: 205-214.
- Walden C.C. 1976. The toxicity of pulp and paper mill effluents and corresponding measurements procedures. Wat. Res. 10: 639-664.

ANNEXE 1

**TEMPS DE RÉTENTION RELATIFS ET FACTEURS DE RÉPONSE DES
ACIDES RÉSINIQUES À L'HÉNÉICOSANOATE DE MÉTHYL**

Annexe 1. Temps de rétention relatifs et facteurs de réponse à l'hénéicosanoate de méthyl

Substance	Temps de rétention relatifs ¹	Facteurs de réponse ²
Acide linoléique	0,763	1,022
Acides oléique et linoléique	0,770	0,984
Acide pimarique	0,871	1,141
Acide sandaracopimarique	0,888	1,041
Acide isopimarique	0,902	0,975
Acide palustrique	0,926	0,997
Acide lévopimarique	0,949	1,195
Acide déshydroabiétique	0,959	1,162
Acide méthyl-podocarpique	0,971	0,937
Acide abiétique	0,992	1,750
Hénéicosanoate de méthyl	1,000	1,000
Acide néoabiétique	1,103	1,141
Acide tricosanoïque	1,385	1,299

1: Moyenne établie à partir de neuf silylations de la même solution.

2: Moyenne établie à partir de sept silylations de la même solution.

ANNEXE 2

EXEMPLE DE CALCUL DE LA CONCENTRATION D'UN ACIDE RÉSINIQUE À PARTIR DES AIRES D'INTÉGRATION

Annexe 2. Exemple de calcul de la concentration d'un acide résinique à partir des aires d'intégration.

Suite à une extraction de 80 mL de liquide mixte selon la démarche décrite à la section Matériel et méthodes, nous obtenons les aires d'intégration suivantes (cinquième colonne).

Substance	Concentration (mg/L)	Volume ajouté (µL)	Quantité ajoutée (mg)	Aire
Acide déshydroabiétique (ADA)				39310
Acide o-méthyl podocarpique (AMP)	1110	50	0,0555	93444
Hénéicosanoate de méthyl (HCM)	32	100	0,0032	68035
Acide tricosanoïque (ATC)	22	100	0,0022	38041

La concentration d'une substance Z se calcule comme suit:

$$\frac{\text{mg étalon (HCM)} \times \text{aire Z} \times \text{facteur de réponse} \times (\text{fraction de l'extrait dérivée})^{-1}}{\text{aire étalon (HCM)} \times \text{volume de l'échantillon}}$$

La teneur en acide déshydroabiétique se calcule donc ainsi:

$$\frac{0,0032 \text{ mg HCM} \times 39310 \times 1,162 \times 10}{68035 \times 0,08 \text{ L}} = 0,269 \text{ mg/L}$$

Le rendement de la dérivation se calcule ainsi:

$$\frac{0,0032 \text{ mg HCM} \times 38041 \times 1,299}{68035} = 0,002324 \text{ mg ATC}$$

soit 106% de la quantité ajoutée à l'extrait.

Note: dans le cas du calcul de la concentration d'ATC, on ne multiplie pas par 10, vu que la totalité de la quantité ajoutée est dérivée.

Le rendement de la procédure se calcule ainsi:

$$\frac{0,0032 \text{ mg HCM} \times 93444 \times 0,937 \times 10}{68035} = 0,041 \text{ mg AMP}$$

soit 74% de la quantité ajoutée aux 80 mL.

Nous corrigeons les données en fonction du pourcentage de récupération du jalon (AMP). Ainsi, pour l'ADA, nous rapportons 0,364 mg/L (0,269 mg/L / 0,74).

Un rendement de dérivation supérieur à 100% s'explique par l'erreur expérimentale associée au facteur de réponse.

ANNEXE 3

**CALCUL DE LA TENEUR ATTENDUE DE SOLIDES VOLATILS EN
SUSPENSION**

Annexe 3. Calculs de la teneur attendue en solides volatils en suspension (SVS) au début de chaque passage.

La teneur en SVS au temps initial du premier passage, réalisé avec les boues, se calcule en additionnant les SVS des boues à ceux de l'effluent, tout en pondérant pour les volumes respectifs utilisés. Ainsi, nous avons

$$(105\,591 \text{ mg/L} \times 0,2 \text{ L}) + (72 \text{ mg/L} \times 0,8) = 21\,176 \text{ mg/L pour les granules}$$

et

$$(17\,017 \text{ mg/L} \times 0,2) + (72 \text{ mg/L} \times 0,8) = 3\,461 \text{ mg/L pour les boues de Valcartier.}$$

Par la suite, il nous suffit de multiplier les SVS mesurés au temps final par la quantité de liquide mixte centrifugé (voir tableau 2), le tout divisé par le volume dans lequel cette quantité se retrouve au temps initial du passage qui suit. Ainsi, nous avons, dans le cas du traitement avec les granules:

$$\frac{25\,683 \text{ mg}}{1\,000 \text{ mL}} \times 560 \text{ mL} \times \frac{1}{1,8 \text{ L}} = 7\,990 \text{ mg/L au passage 2,}$$

$$\frac{4\,302 \text{ mg}}{1\,000 \text{ mL}} \times 560 \text{ mL} \times \frac{1}{1,8 \text{ L}} = 1\,338 \text{ mg/L au passage 3,}$$

$$\frac{1\,218 \text{ mg}}{1\,000 \text{ mL}} \times 1\,000 \text{ mL} \times \frac{1}{1,8 \text{ L}} = 677 \text{ mg/L au passage 4,}$$

$$\frac{643 \text{ mg}}{1\,000 \text{ mL}} \times 1\,400 \text{ mL} \times \frac{1}{1,8 \text{ L}} = 500 \text{ mg/L au passage 5,}$$

$$\frac{561 \text{ mg}}{1\,000 \text{ mL}} \times 1\,400 \text{ mL} \times \frac{1}{1,8 \text{ L}} = 436 \text{ mg/L au passage 6.}$$

Et pour les traitements réalisés avec les boues de Valcartier, nous avons:

$$\frac{3\,600\text{ mg}}{1\,000\text{ mL}} \times 560\text{ mL} \times \frac{1}{1,8\text{ L}} = 1\,120\text{ mg/L au passage 2,}$$

$$\frac{1\,238\text{ mg}}{1\,000\text{ mL}} \times 675\text{ mL} \times \frac{1}{1,8\text{ L}} = 464\text{ mg/L au passage 3,}$$

$$\frac{550\text{ mg}}{1\,000\text{ mL}} \times 1\,000\text{ mL} \times \frac{1}{1,8\text{ L}} = 306\text{ mg/L au passage 4,}$$

$$\frac{355\text{ mg}}{1\,000\text{ mL}} \times 1\,400\text{ mL} \times \frac{1}{1,8\text{ L}} = 276\text{ mg/L au passage 5,}$$

$$\frac{329\text{ mg}}{1\,000\text{ mL}} \times 1\,400\text{ mL} \times \frac{1}{1,8\text{ L}} = 259\text{ mg/L au passage 6.}$$

ANNEXE 4

VARIATIONS DU pH LORS DES TRAITEMENTS AVEC LES GRANULES

Annexe 4. Variations du pH lors des traitements avec les granules.

Date	Nom du réacteur	Passage	Temps (jours)	pH	pH après ajustement
91/10/31	RA20	1	0,00	6,1	6,9
91/12/31	RA20	1	0,42	6,4	6,7
91/11/1	RA20	1	1,17	6,6	6,6
91/11/2	RA20	1	2,33	6,8	6,8
91/11/3	RA20	1	3,29	6,9	6,9
91/11/4	RA20	1	3,92	6,8	6,8
91/11/5	RA20	1	4,88	6,8	6,8
91/11/7	RA20	1	7,29	6,8	6,8
91/11/8	RA20	1	7,88	6,75	6,75
91/11/8	RA21	2	0	6,7	6,7
91/11/9	RA21	2	1,04	6,5	6,8
91/11/10	RA21	2	2,00	6,7	6,7
91/11/11	RA21	2	3,08	6,7	6,7
91/11/12	RA21	2	4,17	6,75	6,75
91/11/13	RA21	2	5,17	6,8	6,8
91/11/14	RA21	2	5,75	6,8	6,8
91/11/14	RA22	3	0,00	6,4	6,8
91/11/15	RA22	3	0,79	6,4	6,7
91/11/17	RA22	3	3,13	6,7	6,7
91/11/19	RA22	3	4,88	6,75	6,75
91/11/21	RA22	3	6,88	6,9	6,9
91/11/21	RA23	4	0,00	6,5	6,8
91/11/21	RA23	4	0,29	6,6	6,95
91/11/22	RA23	4	0,79	6,7	6,7
91/11/22	RA23	4	1,04	6,7	6,7
91/11/23	RA23	4	1,67	6,6	7
91/11/25	RA23	4	3,88	6,95	6,95
91/11/26	RA23	4	5,04	6,85	6,85
91/11/28	RA23	4	6,71	6,9	6,9
91/11/28	RA24	5	0,00	6,5	6,9
91/11/29	RA24	5	0,92	6,5	6,8
91/11/29	RA24	5	1,08		
91/11/30	RA24	5	2,00	6,7	6,7
91/12/1	RA24	5	3,25	6,8	6,8
91/12/2	RA24	5	3,92	6,8	6,8
91/12/3	RA24	5	5,08	6,8	6,8
91/12/4	RA24	5	6,38	6,9	6,9
91/12/5	RA24	5	6,79	6,8	6,8
91/12/5	RA25	6	0,00	6,6	6,8
91/12/5	RA25	6	0,21	6,7	6,7
91/12/6	RA25	6	0,88	6,5	7
91/12/7	RA25	6	2,00	6,9	6,9
91/12/8	RA25	6	3,00	6,85	6,85
91/12/9	RA25	6	4,00	6,8	6,8
91/12/10	RA25	6	5,08	6,9	6,9
91/12/11	RA25	6	6,13		
91/12/12	RA25	6	7,00	6,8	6,8
91/12/13	RA25	6	8,00		
91/12/14	RA25	6	9,13	6,75	6,75
91/12/15	RA25	6	10,21	6,9	6,9
91/12/16	RA25	6	10,88	6,9	6,9
91/12/17	RA25	6	12,13	6,9	6,9
91/12/18	RA25	6	13,08		
91/12/19	RA25	6	13,92	6,8	6,8

ANNEXE 5

**VARIATIONS DU pH LORS DES TRAITEMENTS AVEC LES BOUES DE
VALCARTIER**

Annexe 5. Variations du pH lors des traitements avec les boues de Valcartier.

Date	Nom du réacteur	Passage	Temps (jours)	pH	pH après ajustement
91/10/31	RB20	1	0,00	6,4	6,9
91/10/31	RB20	1	0,42	6,8	6,8
91/11/1	RB20	1	1,17	6,6	6,6
91/11/2	RB20	1	2,33	6,7	6,7
91/11/3	RB20	1	3,29	6,8	6,8
91/11/4	RB20	1	3,92	6,7	6,7
91/11/5	RB20	1	4,88	6,7	6,7
91/11/7	RB20	1	7,29	6,65	6,65
91/11/8	RB20	1	7,88	6,7	6,7
91/11/8	RB21	2	0,00	6,7	6,7
91/11/8	RB21	2	0,07		
91/11/9	RB21	2	0,92	6,4	6,75
91/11/10	RB21	2	1,83	6,6	6,6
91/11/11	RB21	2	2,92	6,5	6,7
91/11/12	RB21	2	4,04	6,8	6,8
91/11/13	RB21	2	5,00	6,75	6,75
91/11/14	RB21	2	5,58	6,75	6,75
91/11/15	RB21	2	6,63	6,7	6,7
91/11/15	RB22	3	0,00	6,7	6,7
91/11/17	RB22	3	2,13	6,4	7,05
91/11/19	RB22	3	3,88	7	7
91/11/21	RB22	3	5,88	7	7
91/11/22	RB22	3	6,88	6,9	6,9
91/11/22	RB23	4	0,00	6,4	6,8
91/11/22	RB23	4	0,07		
91/11/23	RB23	4	0,67	6,6	7
91/11/25	RB23	4	2,88	6,75	6,75
91/11/26	RB23	4	4,04	6,6	6,75
91/11/28	RB23	4	5,71	6,8	6,8
91/11/28	RB24	5	0,00	6,6	6,9
91/11/29	RB24	5	0,75	6,6	6,8
91/11/30	RB24	5	1,83	6,75	6,75
91/12/1	RB24	5	3,08	6,7	6,7
91/12/2	RB24	5	3,75	6,8	6,8
91/12/3	RB24	5	4,92	6,7	6,7
91/12/4	RB24	5	6,21	6,8	6,8
91/12/5	RB24	5	6,63	6,7	6,7
91/12/5	RB25	6	0,00	6,6	6,8
91/12/5	RB25	6	0,08	6,75	6,75
91/12/6	RB25	6	0,88	6,4	6,9
91/12/7	RB25	6	2,00	6,7	6,7
91/12/8	RB25	6	3,00	6,7	6,7
91/12/9	RB25	6	4,00	6,6	7,05
91/12/10	RB25	6	5,00	7	7
91/12/11	RB25	6	6,00		
91/12/12	RB25	6	6,92	6,9	6,9
91/12/13	RB25	6	7,92		
91/12/14	RB25	6	8,92	6,9	6,9
91/12/15	RB25	6	10,08	6,95	6,95
91/12/16	RB25	6	10,75	7,1	7,1
91/12/17	RB25	6	12,00	6,9	6,9
91/12/18	RB25	6	13,00		
91/12/19	RB25	6	13,79	7,05	7,05

ANNEXE 6

VARIATIONS DU pH LORS DU TRAITEMENT TÉMOIN

Annexe 6. Variations du pH lors du traitement témoin.

Date	Nom du réacteur	Passage	Temps (jours)	pH	pH après ajustement
92/06/5	RC22	1	0,00	7,00	7,00
92/06/6	RC22	1	0,91	6,8	6,8
92/06/7	RC22	1	2,08	6,6	6,7
92/06/8	RC22	1	3,00	6,4	6,8
92/06/11	RC22	1	6,00	6,6	6,6
92/06/12	RC22	1	6,96	6,4	6,7
92/06/15	RC22	1	10,04	6,8	6,8
92/06/19	RC22	1	14,00		