

MEMOIRE

présenté

à

L'UNIVERSITE DU QUEBEC A CHICOUTIMI

pour l'obtention du grade de

Maître ès Sciences Appliquées

(M.Sc. A.)

par

CHAFIQ BELOUADI

Bachelier ès Sciences

de l'Université Laval

**TRAITEMENT ANAEROBIE D'UNE EAU RESIDUAIRE
SYNTHETIQUE SIMULANT LES EFFLUENTS D'UNE FABRIQUE
DE PATE THERMOMECANIQUE**



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.

RESUME

Le procédé papetier thermomécanique (PTM) est de plus en plus utilisé dans la fabrication du papier journal. Bien que sa participation à la pollution des cours d'eaux soit relativement faible comparativement aux procédés chimiques et mi-chimiques, le procédé PTM génère des polluants pour les eaux réceptrices, particulièrement certaines substances toxiques, telles les acides résiniques.

Au cours de cette étude, un traitement anaérobie a été utilisé à cause des nombreux avantages qu'il présente par rapport à un traitement aérobie. Dans un premier temps, une eau résiduaire synthétique, composée de xylane et d'acide déshydroabiétique, a été choisie pour simuler l'effluent réel d'une fabrique de pâte thermomécanique, ces deux substances représentant respectivement la fraction biodégradable et toxique d'un tel effluent réel.

L'étude a démontré que ce type d'effluent synthétique est traitable par voie anaérobie et que l'acide déshydroabiétique est une substance inhibitrice pour ces bactéries.

Après avoir acclimaté une culture mixte de bactéries à diverses solutions, différentes mesures ont été effectuées en fonction de la durée du traitement: demande chimique en oxygène, composition du biogaz, concentrations de xylane, d'acide déshydroabiétique et de biomasse.

Deux équations sont proposées pour représenter la vitesse spécifique de biodégradation de la xylane et la vitesse spécifique de croissance bactérienne en fonction de la concentration de xylane. Celles-ci sont des équations modifiées de Michaelis-Menten et de Monod.

Marcel Paquet

Marcel Paquet

Directeur de thèse

Chafiq Belouadi

Chafiq Belouadi

Etudiant post grade

Denis Couillard

Denis Couillard

Co-directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier très sincèrement mon directeur de thèse, Monsieur Marcel Paquet, D.Sc., pour le support financier et ses précieux conseils qui m'ont permis de mener à bien cette recherche.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur Denis Couillard, co-directeur de thèse et professeur à l'INRS-Eau, pour ses commentaires judicieux.

Ma reconnaissance s'adresse aussi aux professeurs Michel J. Gagnon et André Charette de l'Université du Québec à Chicoutimi qui m'ont permis d'utiliser leurs appareils d'analyses chimiques et qui m'ont permis, avec leur aide, de mener à bien certaines analyses.

TABLE DES MATIERES

	<u>PAGES</u>
RESUME.....	ii
REMERCIEMENTS.....	iv
TABLES DES MATIERES.....	v
LISTE DES FIGURES.....	viii
LISTE DES TABLEAUX.....	xi
CHAPITRE I - INTRODUCTION.....	1
1.1- Impacts de l'industrie des pâtes et papiers.....	1
1.1.1- Impact économique.....	1
1.1.2- Impact environnemental.....	1
1.2- Traitement des eaux résiduaires.....	4
1.2.1- Etapes de traitement des eaux résiduaires	4
1.2.2- Traitements biologiques secondaires.....	6
1.3- But de l'étude.....	11
CHAPITRE II - THEORIE DE LA DIGESTION ANAEROBIE ET MODELES CINETIQUES.....	12
2.1- Digestion anaérobie.....	12
2.1.1- Historique.....	12
2.1.2- Etapes de la digestion anaérobie.....	13
2.1.3- Facteurs affectant la digestion anaérobie	17
2.1.3.1- Rapport carbone/azote.....	17
2.1.3.2- Température d'opération.....	18
2.1.3.3- pH.....	18
2.1.3.4- Nature du substrat.....	18
2.1.3.5- Métaux lourds.....	19
2.1.3.6- Nutriments.....	19

	<u>PAGE</u>
2.2- Modèles cinétiques.....	20
2.2.1- Cinétique de la biodégradation d'un substrat.....	20
2.2.2- Inhibition des réactions enzymatiques.....	23
2.2.3- Croissance bactérienne.....	25
2.2.4- Cinétique de la croissance bactérienne....	27
2.2.5- Rendement en biomasse.....	29
CHAPITRE III - CARACTERISATION DES EFFLUENTS D'UNE USINE DE PATES ET PAPIERS THERMOMECHANIQUES ET CHOIX DE L'EAU RESIDUAIRE SYNTHETIQUE.....	30
3.1- Caractérisation de l'effluent thermomécanique...	30
3.2- Choix de l'eau résiduaire synthétique.....	40
CHAPITRE IV - MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES.....	42
4.1- Préparation des eaux résiduaires synthétiques...	42
4.2- Inoculation.....	44
4.3- Demande chimique en oxygène.....	49
4.4- pH.....	50
4.5- Volume du biogaz.....	50
4.6- Analyse du biogaz.....	51
4.7- Concentration bactérienne.....	53
4.8- Analyse des hydrates de carbone.....	54
4.9- Analyse de l'acide déshydroabiétique.....	55
CHAPITRE V - RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	57
5.1- Traitabilité.....	57
5.2- Acclimatation.....	69

	<u>PAGE</u>
5.3- Cinétique de la digestion anaérobie.....	82
5.4- Rendement en biomasse.....	113
CHAPITRE VI - CONCLUSION.....	117
ANNEXES.....	120
Annexe A: Composition du bois.....	120
Annexe B: Procédé thermomécanique.....	123
BIBLIOGRAPHIE.....	127

LISTE DES FIGURES

	<u>PAGE</u>
FIGURE 1: Etapes de traitement des eaux résiduaires.....	5
FIGURE 2: Digestion anaérobie de la matière organique.....	14
FIGURE 3: Graphique de Lineweaver - Burk pour le modèle de Michaelis-Menten.....	21
FIGURE 4: Croissance bactérienne en fonction du temps.....	26
FIGURE 5: Chaîne de cellulose.....	34
FIGURE 6: Principaux constituants des hémicelluloses.....	34
FIGURE 7: Structure des hémicelluloses.....	35
FIGURE 8: Structure de la lignine.....	36
FIGURE 9: Structure des acides résiniques.....	38
FIGURE 10: Schéma de l'inoculation anaérobie.....	47
FIGURE 11: Volume cumulatif de biogaz produit en fonction du temps lors des essais de traitabilité des solutions X_1 , X_2 , X_3 et le témoin.....	62
FIGURE 12: Volume cumulatif de biogaz produit en fonction du temps lors des essais de traitabilité des solutions A, B, C, D, E, et F.....	66
FIGURE 13: Volume cumulatif de biogaz produit en fonction du temps lors des essais de traitabilité des solutions A, G, H, I, J et K.....	67
FIGURE 14: Volume cumulatif de biogaz produit en fonction du temps lors de l'acclimatation des bactéries anaérobies à la solution B.....	71
FIGURE 15: Volume cumulatif de biogaz produit en fonction du temps lors de l'acclimatation des bactéries anaérobies à la solution D.....	73
FIGURE 16: Volume cumulatif de biogaz produit en fonction du temps lors de l'acclimatation des bactéries anaérobies à la solution E.....	75

FIGURE 17: Volume cumulatif de biogaz produit en fonction du temps lors de l'acclimatation des bactéries anaérobies à la solution G.....	77
FIGURE 18: Volume cumulatif de biogaz produit en fonction du temps lors de l'acclimatation des bactéries anaérobies à la solution I.....	79
FIGURE 19: Volume cumulatif de biogaz produit en fonction du temps lors de l'acclimatation des bactéries anaérobies à la solution J.....	81
FIGURE 20: Variation de la DCO en fonction du temps lors de la digestion anaérobie des solutions B, D, E, G, I et J.....	89
FIGURE 21: Variation de la concentration de xylane en fonction du temps pour les solutions B et G.....	90
FIGURE 22: Variation de la concentration de xylane en fonction du temps pour les solutions D et I.....	91
FIGURE 23: Variation de la concentration de xylane en fonction du temps pour les solutions E et J.....	92
FIGURE 24: Variation de la concentration de la biomasse en fonction du temps pour les solutions B, D, E, G, I et J.....	94
FIGURE 25: Graphique de Lineweaver-Burk, pour les solutions B et G ($I_0=0$ mg/L), à partir de l'équation 5.1....	103
FIGURE 26: Graphique de Lineweaver-Burk, pour les solutions D et I ($I_0=40$ mg/L), à partir de l'équation 5.1...	104
FIGURE 27: Graphique de Lineweaver-Burk, pour les solutions E et J ($I_0=100$ mg/L), à partir de l'équation 5.1..	105
FIGURE 28: Graphique de Lineweaver-Burk, pour les solutions B et G ($I_0=0$ mg/L), à partir de l'équation 5.3....	108
FIGURE 29: Graphique de Lineweaver-Burk, pour les solutions D et I ($I_0=40$ mg/L), à partir de l'équation 5.3...	109
FIGURE 30: Graphique de Lineweaver-Burk, pour les solutions E et J ($I_0=100$ mg/L), à partir de l'équation 5.3..	110

PAGE

FIGURE 31: Composés chimiques du bois..... 122

FIGURE 32: Procédé thermomécanique classique..... 125

LISTE DES TABLEAUX

	<u>PAGE</u>
TABLEAU I: Toxicité et concentration des acides résiniques dans les effluents non traités du procédé papetier thermomécanique.....	39
TABLEAU II: Echantillons à traiter par anaérobiose, leurs compositions et leurs DCO initiales mesurées expérimentalement.....	43
TABLEAU III: Solutions concentrées pour la préparation du milieu de croissance des bactéries anaérobies.	45
TABLEAU IV: Composition du milieu nutritif.....	46
TABLEAU V: Conditions expérimentales du biogaz par chromatographie gazeuse.....	52
TABLEAU VI: Conditions expérimentales d'analyse de l'acide déshydroabiétique par chromatographie liquide à haute performance (HPLC).....	58
TABLEAU VII: Pourcentage de réduction de la DCO, de la concentration en xylane et de l'acide déshydroabiétique en fonction de la durée du traitement pour des solutions synthétiques lors des essais de traitabilité	59
TABLEAU VIII: Volume cumulatif de biogaz, sa composition moyenne en méthane ainsi que le rendement en CH ₄ obtenus lors des essais de traitabilité par anaérobiose des différentes solutions synthétiques.....	60
TABLEAU IX: Volume cumulatif de biogaz produit pendant les essais de biodégradabilité par voie anaérobie des solutions X ₁ , X ₂ , X ₃ et le témoin (eau)..	61
TABLEAU X: Volume cumulatif de biogaz produit lors des essais de biodégradabilité par voie anaérobie des solutions A, B, C, D, E, F, G, H, I, J et K.....	64
TABLEAU XI: Volume cumulatif de biogaz produit lors de l'acclimatation des bactéries anaérobies à la solution B.....	70

TABLEAU XII:	Volume cumulatif de biogaz produit lors de l'acclimatation des bactéries anaérobies à la solution D.....	72
TABLEAU XIII:	Volume cumulatif de biogaz produit lors de l'acclimatation des bactéries anaérobies à la solution E.....	74
TABLEAU XIV:	Volume cumulatif de biogaz produit lors de l'acclimatation des bactéries anaérobies à la solution G.....	76
TABLEAU XV:	Volume cumulatif de biogaz produit lors de l'acclimatation des bactéries anaérobies à la solution I.....	78
TABLEAU XVI:	Volume cumulatif de biogaz produit lors de l'acclimatation des bactéries anaérobies à la la solution J.....	80
TABLEAU XVII:	Pourcentage de réduction de la DCO, de la concentration en xylane et de l'acide déshydroabiétique en fonction de la durée du traitement pour des eaux résiduaires synthétiques en utilisant des bactéries acclimatées à celles-ci.....	83
TABLEAU XVIII:	Volume cumulatif de biogaz, sa composition moyenne en méthane ainsi que le rendement en CH ₄ obtenus par digestion anaérobie des différentes solutions synthétiques par des bactéries acclimatées à ces solutions.....	84
TABLEAU XIX:	Valeurs de la DCO, de la concentration de xylane, d'acide déshydroabiétique et de biomasse en fonction du temps pour les solutions B et G.....	85
TABLEAU XX:	Valeurs de la DCO. de la concentration de xylane, d'acide déshydroabiétique et de biomasse en fonction du temps pour les solutions D et I.....	86
TABLEAU XXI:	Valeurs de la DCO, de la concentration de xylane, d'acide déshydroabiétique et de biomasse en fonction du temps pour les solutions E et J.....	87

TABLEAU XXII:	Concentration moyenne en méthane dans le biogaz, en % en volume, produit en fonction du temps lors de la digestion anaérobie des solutions synthétiques.....	96
TABLEAU XXIII:	Valeurs calculées de V' , V , dx/dt et μ en fonction du temps pour les solutions B et G..	97
TABLEAU XXIV:	Valeurs calculées de V' , V , dx/dt et μ en fonction du temps pour les solutions D et I..	98
TABLEAU XXV:	Valeurs calculées de V' , V , dx/dt et μ en fonction du temps pour les solutions E et J..	99
TABLEAU XXVI:	Valeurs utilisées pour tracer les diagrammes Lineweaver-Burk dans le cas de la vitesse de biodégradation de la xylane.....	102
TABLEAU XXVII:	Valeurs utilisées pour tracer les diagrammes Lineweaver-Burk dans le cas de la vitesse de biodégradation de la croissance bactérienne.....	107
TABLEAU XXVIII:	Valeurs des constantes cinétiques V_m et K_1 , en fonction de la concentration initiale de l'acide déshydroabiétique	112
TABLEAU XXVIX:	Valeurs des constantes μ_m et K_2 en fonction de la concentration initiale de l'acide déshydroabiétique.....	112

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1.1 - Impacts de l'industrie des pâtes et papiers

1.1.1 - Impact économique

L'industrie des pâtes et papiers constitue un secteur d'activités important de l'économie canadienne. Elle compte 143 usines, dont 57 au Québec, et emploie directement près de 77 500 personnes (Association canadienne des producteurs de pâtes et papiers - ACPPP, 1988). Une très grande partie des pâtes et papiers produite au Canada est destinée à l'étranger, ce qui représente près de 9.4% - dont 5% pour le papier journal - de la valeur des exportations canadiennes, soit plus que les ventes de pétrole, de blé et des produits d'aluminium et d'alliages réunis (ACPPP, 1988).

1.1.2 - Impact environnemental

Malgré les progrès effectués au cours des dernières années pour diminuer la charge polluante rejetée par les usines de pâtes et papiers dans les cours d'eau (Betts, 1984), ce type d'industrie demeure l'un des plus polluants (Couillard et Trudel, 1981; Luonsi *et al.*, 1986) au Canada.

Au cours des dernières années, le changement le plus remarqué dans la fabrication des pâtes, a sans doute été le remplacement, dans certaines usines de fabrication de papier journal, des procédés au sulfite à bas rendement par des

procédés thermomécaniques à haut rendement (McCubbin, 1984a). Ce remplacement a eu pour effet de diminuer la quantité de rejets des matières organiques dans les cours d'eau récepteurs (Couillard, 1980). L'utilisation des procédés thermomécaniques (PTM) qui ont un rendement moyen de 90 à 95%, comparativement à 55 - 65% pour les procédés au sulfite (McCubbin, 1984b), diminue la charge polluante de 30 à 35%. Un autre avantage important de cette substitution est la réduction de la consommation de bois. La majorité des usines de pâtes mécaniques construites au Canada depuis 1973, fabriquent de la pâte thermomécanique (McCubbin, 1984b). Cette tendance se poursuivra vraisemblablement durant les prochaines années (McCubbin, 1984a), où une très grande partie de l'expansion portera sur la production des pâtes thermomécaniques (PTM) pour la fabrication du papier journal. En raison de l'utilisation de plus en plus répandue de ce procédé, il est nécessaire de trouver des moyens efficaces et non dispendieux pour traiter les eaux résiduaires PTM.

Malgré sa participation relativement faible à la pollution des cours d'eau, comparativement aux procédés chimiques et mi-chimiques (Couillard, 1979), le procédé PTM génère des polluants pour les eaux réceptrices. Ces polluants peuvent être classés en deux catégories principales, soit les matières en suspension (MES) et les matières dissoutes (MD). Les matières en suspension sont majoritairement composées de fibres de bois qui peuvent être retenues par décantation au

cours d'un traitement primaire (McCubbin, 1984c; Couillard, 1980). Les matières dissoutes proviennent des principaux constituants du bois, qui sont l'hemicellulose, la cellulose ainsi que la lignine de faibles poids moléculaires. Les eaux résiduairees PTM contiennent aussi, en quantité moindre, des extraits toxiques du bois, tels des acides résiniques et des acides gras (Ferguson *et al.*, 1985). Les matières dissoutes représentent la majeure partie de la demande biochimique en oxygène après cinq jours d'incubation (DBQ₅) et de la demande chimique en oxygène (DCO). Si ces matières dissoutes contenant de grandes quantités de composés biodégradables sont rejetées sans traitement biologique secondaire, elles diminuent grandement la disponibilité en oxygène dissout (OD) des cours d'eau récepteurs (Couillard et Trudel, 1981) et affectent la faune et la flore aquatiques (Couillard, 1980). Des produits toxiques pour les poissons sont présents dans les eaux résiduairees du procédé thermomécanique (Leach et Thakore, 1975). Ces produits toxiques originent principalement de la fraction acide de l'effluent. Les produits toxiques majeurs sont les acides résiniques, et à un degré moindre, les acides gras. Des études (Oikari *et al.*, 1980) ont montré que l'acide déshydroabiétique et d'autres acides résiniques peuvent s'accumuler de façon notable dans les poissons (plasma sanguin, foie, reins, cerveau) exposés à ces produits. D'autres études (Howard et Munteith, 1977) portant sur l'assimilation de l'acide linoléique chez la jeune truite arc-

en-ciel, ont montré que cet acide gras se retrouve dans les branchies, et à des niveaux moindres, dans le sang et les viscères.

1.2 - Traitement des eaux résiduaires

1.2.1 - Étapes de traitement des eaux résiduaires

Les effluents thermomécaniques rejetés par les usines de pâtes et papiers, nécessitent un traitement avant leur déversement dans le milieu récepteur. Il existe un grand nombre de procédés de traitement des eaux résiduaires. L'application de ces traitements dépend, à la fois des caractéristiques des eaux et du degré de traitement désiré. Les divers traitements possibles sont indiqués à la figure 1 (Eckenfelder, 1982).

Le pré-traitement et le traitement primaire sont utilisés pour éliminer les débris de bois et les matières solides en suspension. Le traitement primaire des eaux résiduaires de l'industrie papetière peut éliminer 80 à 95% des matières solides en suspension, ainsi qu'une partie de la demande biochimique en oxygène représentant environ 10% de la DBO_5 totale (McCubbin, 1984c). Un deuxième procédé important durant le traitement primaire, est la neutralisation du pH des effluents. Le pH des effluents thermomécaniques varie entre 4 et 4.5 (Ferguson *et al.* 1985). Si ce pH n'est pas neutralisé, il peut nuire aux traitements biologiques secondaires et provoquer la corrosion de la tuyauterie (McCubbin, 1984c). Les traitements secondaires ont pour but

Prétraitement	Traitement primaire		Traitement secondaire		Traitement tertiaire	Traitement des boues	Destruction des boues	Rejets liquides
	Chimique	Liquide	Matières organiques dissoutes	élimination mat. en suspension				

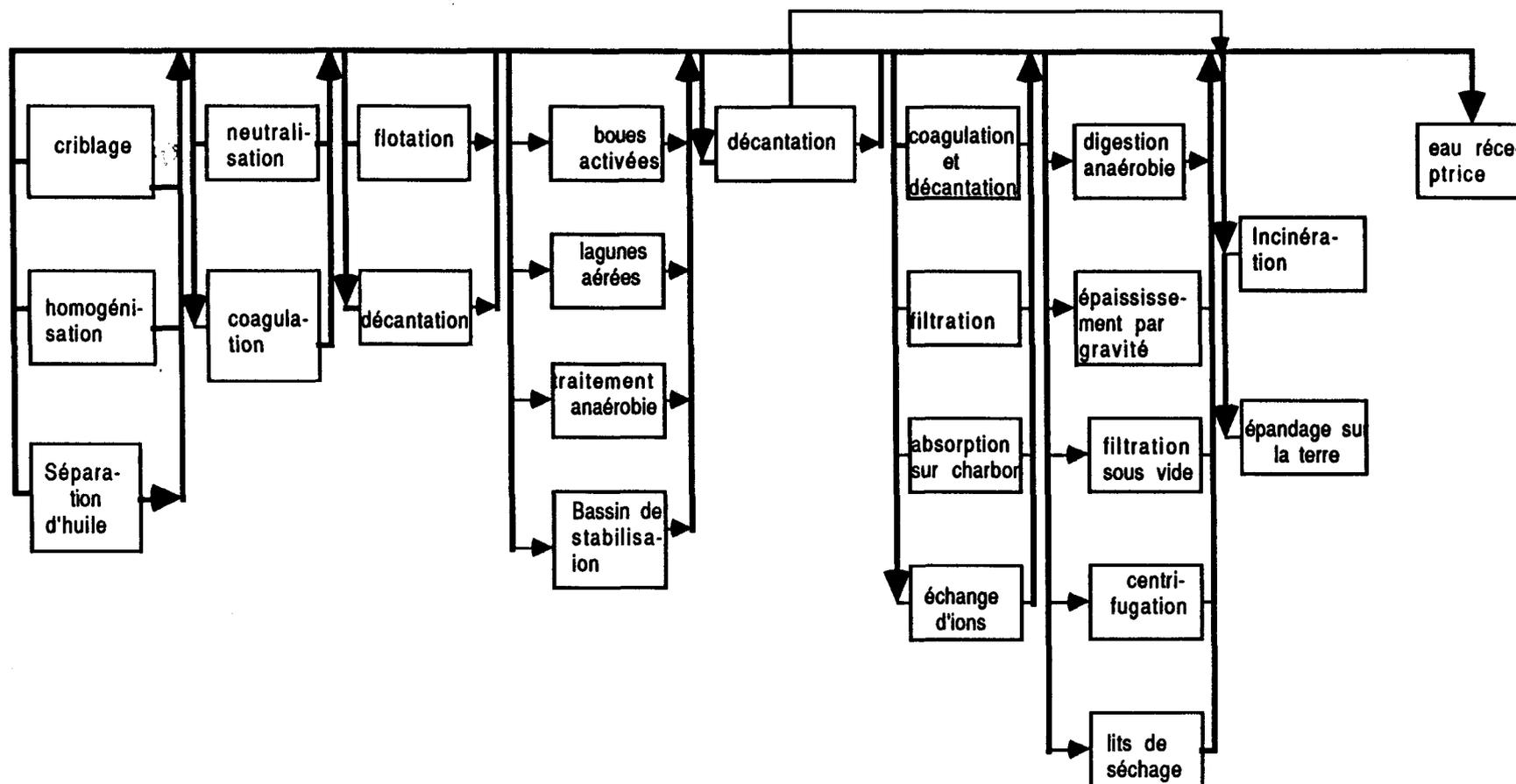


Figure 1: Étapes de traitement des eaux résiduaires.

(Eckenfelder, 1982)

d'abaisser la demande biochimique en oxygène provoquée par les matières biogradables, ainsi que de réduire la toxicité causée par certaines substances telles que les acides résiniques et les acides gras.

Les traitements tertiaires qui sont le dernier stade des traitements des eaux résiduaires sont encore très peu utilisés dans l'industrie papetière (McCubbin, 1984c). Leur rôle est d'éliminer d'autres facteurs nuisibles pour les eaux réceptrices telles la couleur et l'odeur des effluents papetiers.

Au cours de cette étude, l'intérêt sera porté sur les traitements secondaires et plus particulièrement sur la voie anaérobie.

1.2.2 - Traitements biologiques secondaires

Les traitements biologiques secondaires disponibles actuellement pour traiter les matières organiques dissoutes dans les eaux résiduaires d'un procédé PTM se divisent en deux catégories, soit aérobie ou anaérobie. Ces deux traitements biologiques ont pour but de réduire la toxicité et la demande biochimique en oxygène des eaux résiduaires. Auparavant, le traitement anaérobie était utilisé uniquement pour la stabilisation des boues municipales et le traitement des eaux usées fortement chargées en matières organiques, comme c'est le cas des eaux résiduaires de l'industrie alimentaire (Olthof et Oleszkiewicz, 1982; Salkinoja - Salonen *et al.*, 1984). Les

principales raisons pour cette faible utilisation de la digestion biologique anaérobie pour le traitement des eaux résiduaires de l'industrie papetière sont: (Salkimoja-Solomen *et al.*, 1984):

- l'industrie papetière utilise de très grands volumes d'eau, diluant la charge polluante;
- les eaux résiduaires papetières - surtout celles des procédés chimiques - ont un faible rapport DBO_5/DCO , ce qui signifie qu'elles sont peu chargées en matières facilement biodégradables;
- les effluents contiennent une grande quantité de matières toxiques envers lesquelles les bactéries anaérobies, et particulièrement les bactéries méthanogènes, sont très sensibles.

Au cours des dernières années, des nouveaux procédés ont permis aux traitements biologiques anaérobies de concurrencer les traitements biologiques aérobies pour l'épuration des eaux résiduaires des fabriques de pâtes et papiers. En effet, des études ont montré que les bactéries anaérobies fixées sur un support (matériaux granulaires) sont moins vulnérables que les bactéries en suspension, à la toxicité des produits chimiques et aux variations de pH (Suidan *et al.*, 1981; Tiedje *et al.*, 1986). Salkinoja-Salomen *et al.* (1984) rapportent que le traitement d'un effluent d'une fabrique de pâte Kraft blanchie dans un lit fluidisé anaérobie, réduit la concentration des chlorophénols d'environ 80 à 90%. Le même effluent traité

par boues activées montre une réduction des chlorophénols de l'ordre de 30 à 50%.

Les effluents d'un procédé thermomécanique (PTM) peuvent être traités par digestion anaérobie car ils contiennent de grandes quantités de matières facilement biodégradables (Ferguson *et al.*, 1985; Hakulinen et Salkinoja-Salonen, 1982). L'épuration anaérobie des eaux résiduaires PTM a le potentiel de produire des effluents de qualité comparable et à coût moindre que ceux produits par aérobie (Olthof et Oleszkiewicz, 1982). En effet, certains auteurs préconisent que l'épuration biologique anaérobie est plus économique que celle aérobie pour les eaux résiduaires qui ont une demande chimique en oxygène supérieure à 2 000 mg/L (Anderson et Seneratne, 1985), ce qui est le cas des effluents thermomécaniques.

L'épuration anaérobie présente les avantages suivants par rapport aux traitements aérobies (Anderson *et al.*, 1982; Anderson et Seneratne, 1985; Cocci *et al.* 1982; Gunnerson et Stuckey, 1986c; Webb, 1984):

- production de gaz combustible récupérable qui peut être utilisé pour couvrir les besoins énergétiques du traitement;
- très faible production de biomasse, près de 1/8 de celle produite par épuration aérobie (Blum *et al.*, 1985), signifiant une réduction des coûts pour la stabilisation et l'élimination de cette biomasse;
- besoin nul en oxygène diminuant les coûts du traitement;

- faible besoin en nutriments;
- capacité d'utilisation périodique (les bactéries survivent en absence de substrat);
- moins de nuisances environnementales, car la digestion s'effectue dans des réacteurs hermétiques;
- diminution d'environ 90% des microorganismes pathogènes.

Les principaux désavantages de l'épuration anaérobie comparativement à celle aérobie (Olthof et Oleszkiewics, 1982) sont:

- requiert des eaux résiduaires contenant de grandes concentrations de matières organiques facilement biodégradables;
- faible vitesse de biodégradation de matières organiques nécessitant un long temps de retention ou un grand volume de réacteur.

Les hydrates de carbone (cellulose et hémicellulose) sont facilement biodégradés par digestion anaérobie. Une réduction supérieure à 80% des hydrates de carbone est obtenue par anaérobiose (Ferguson *et al.*, 1985). Environ 90% de la cellulose biodégradée est transformée en méthane (Khan *et al.*, 1983). L'hémicellulose est facilement biodégradable par anaérobiose sous sa forme pure, mais insoluble et peu biodégradable lorsqu'elle est liée à la lignine (Gunnerson et Stuckey, 1986b). Contrairement à la cellulose et l'hémicellulose, la lignine est réfractaire à la digestion anaérobie en raison de son grand poids moléculaire et

l'incapacité des bactéries anaérobies de l'hydrolyser. Zeikus *et al.*, (1982) ont observé une biodégradation anaérobie partielle des molécules de la lignine possédant un poids moléculaire supérieur à 300, et aucune biodégradation pour celles dont le poids moléculaire est supérieur à 850.

Très peu d'études ont été faites jusqu'à présent sur la biodégradation anaérobie des acides résiniques et des acides gras. L'épuration par boues activées des acides résiniques, qui sont les principaux composés toxiques des eaux résiduaires du procédé thermomécanique, ont permis de réduire la concentration de l'acide déshydroabiétique de 81%, l'acide abiétique de 75% et l'acide primarique de 72% (Junna *et al.*, 1982). Une autre étude (Hemingway et Greaves, 1973) a montré qu'une solution contenant 40 mg/L de sel de sodium des différents acides résiniques, traitée par boues activées à une température de 27°C produit, après un temps de latence de 18 à 20 heures, une solution contenant une concentration des sels d'acides résiniques inférieure à la limite de détection qui était d'environ 2 mg/L. Le sel de sodium de l'acide déshydroabiétique a été biodégradé plus rapidement que celui de l'acide abiétique ou néoabiétique. Les sels de sodium des acides primarique et isoprimary sont les plus résistants à la biodégradation. D'autres études ont montré (Servizi *et al.*, 1986) que la digestion des acides résiniques par le champignon *Mortierella isobellina* produit d'autres acides stables et moins toxiques. Dans le cas de l'acide

déshydroabiétique, les métabolites finaux produits sont: l'acide dihydroxy - 2,15 déshydroabiétique et l'acide dihydroxy -2,16 déshydroabiétique. L'hydroxylation du carbone α participe grandement à la réduction de la toxicité de l'acide déshydroabiétique.

Les acides gras sont facilement biodégradables par digestion anaérobie (Ferguson *et al.*, 1985). Ils se dégradent rapidement au cours des essais biologiques au point de nuire aux essais de toxicité (Leach et Thakore, 1977). Le taux de réduction des composés toxiques par lagune aérée suit l'ordre suivant: acides gras insaturés > acide résinique > juvabione > acides résiniques chlorés (Leach et Thakore, 1977).

1.3 But de l'étude

Le but de cette étude est d'abord de préparer une solution synthétique simple, contenant à la fois un composé organique représentant la partie toxique ainsi qu'un composé organique représentant la partie biodégradable des eaux résiduaires d'un procédé thermomécanique. Cette solution synthétique est soumise à une digestion anaérobie en fournée (batch), pour vérifier la traitabilité et déterminer le taux de dégradation de chacun des constituants, ainsi que leur toxicité sur les diverses populations bactériennes. Cette étude a pour but aussi de mesurer les constantes cinétiques de la digestion anaérobie de la solution synthétique après acclimatation des bactéries anaérobies à cette solution, et de déduire l'effet de la concentration de l'acide déshydroabiétique sur ces constantes.

CHAPITRE II

Théorie de la digestion anaérobie et modèles cinétiques

2.1 - Digestion anaérobie

2.1.1 - Historique

Les faits marquants concernant la digestion anaérobie sont les suivants (Gunnerson et Stuckey, 1986c).

En 1630, Van Helmont observa un gaz se dégageant de la surface des marécages. Pour cette raison, ce gaz fut communément appelé "gaz des marais". En 1776, Volta conclua que le volume de ce gaz dépendait de la quantité de matière organique des plantes en décomposition se trouvant dans les sédiments. En 1804, Dalton établit, pour la première fois, la formule chimique du méthane. En 1868, Bechamp, un étudiant de Pasteur, a évoqué l'existence d'un lien entre la production du biogaz et des microorganismes. En 1875, Popoff fut le premier chercheur à produire du biogaz à partir de différents substrats. Il a trouvé que la digestion anaérobie de la cellulose produit un biogaz composé de méthane (CH_4), de bioxyde de carbone (CO_2) et à un degré moindre, d'hydrogène (H_2). La première utilisation commerciale du biogaz était mise au point par Donald Cameron qui, en 1895, a réussi à éclairer des rues avec l'énergie produite à partir du biogaz. En 1947, Schnellen fut le premier à isoler deux bactéries

productrices de méthane: *Methanosarcina barkeri* et *Methanobacterium formicium*.

2.1.2 - Etapas de la digestion anaérobie

La digestion anaérobie des matières organiques pour produire du biogaz, se divise en trois étapes, (figure 2):

Etape 1: Hydrolyse et solubilisation

Au cours de cette phase, un premier groupe de bactéries, appelé bactéries hydrolytiques et fermentatives (Hawkes et Hawkes, 1987; Webb, 1984) agit sur les substrats complexes telles la cellulose et l'hémicellulose en les transformant en composés simples (monosaccharides) et solubles. La réaction est une hydrolyse enzymatique extracellulaire (Lester *et al.*, 1984). Dans le cas de l'hémicellulose, les enzymes responsables de cette hydrolyse sont appelées hémicellulases (Bisaria et Ghose, 1981; Dekker, 1985). Ces hémicellulases se divisent en deux groupes:

- les exo-hémicellulases qui attaquent les polysaccharides en enlevant successivement le dernier monosaccharide. Chaque attaque réduit le degré de polymérisation de la substance par un, jusqu'à obtenir un monosaccharide;
- les endo-hémicellulases qui attaquent les polysaccharides de manière aléatoire, causant aussi une diminution du degré de polymérisation. Le polymère est progressivement dégradé jusqu'à l'obtention d'un monosaccharide. L'enzyme endo-hémicellulase constitue le groupe le plus important des hémicellulases.

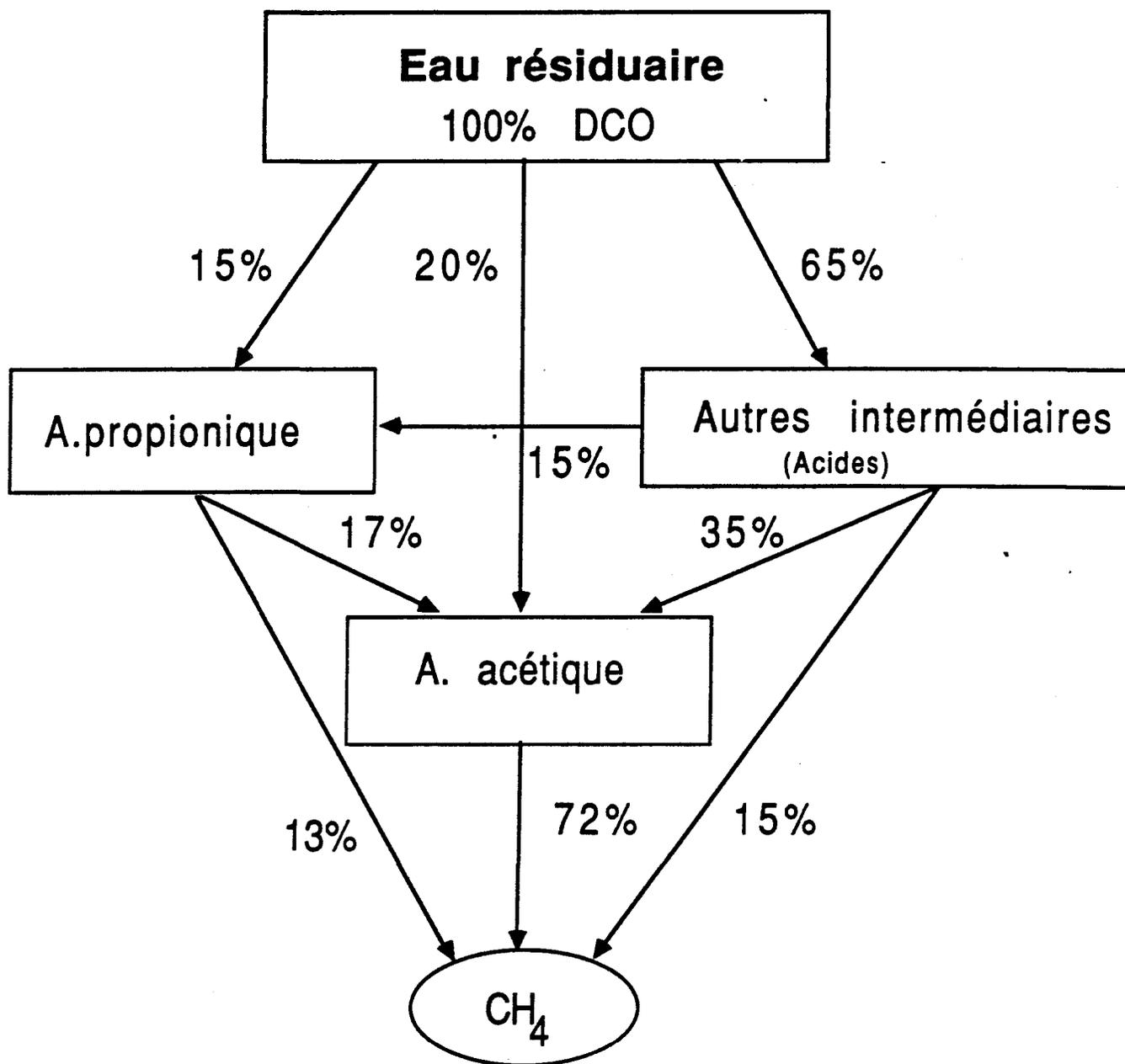


Figure 2: Digestion anaérobie de la matière organique (Cornacchio et al., 1986)

Les bactéries responsables de la phase d'hydrolyse et de solubilisation sont généralement anaérobies facultatives (Webb, 1984), leur action étant très lente. Noike *et al* (1985) ont démontré que la phase d'hydrolyse est l'étape la plus lente de la croissance bactérienne anaérobie dans un milieu composé de cellulose.

Etape 2: Acidification

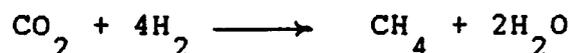
Au cours de cette deuxième phase, un autre groupe de bactéries appelées bactéries acidogènes s'activent. Ces bactéries transforment les composés hydrolysés et solubilisés en acides gras volatils. Ces derniers sont les acides acétique, propionique, butyrique, valérique et caproïque (Grady et Lim, 1980a). Les bactéries concernées dans cette phase sont encore mal connues; parmi elles, un groupe appelé bactéries acétogènes (Hawkes et Hawkes, 1987; Webb, 1984) produit l'acide acétique et l'hydrogène. Un autre groupe, appelé bactéries homoacétogènes, produit l'acide acétique uniquement (Hawkes et Hawkes, 1987; Webb, 1984). La phase de fermentation acide est rapide et le pH optimal de croissance est voisin de 7 (Grady et Lim, 1980a).

Etape 3: Formation de méthane

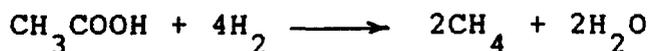
Sans cette étape, la digestion anaérobie se limiterait à une accumulation des acides volatils dans le réacteur. Les acides volatils formés pendant la seconde phase sont utilisés comme substrats par les bactéries méthanogènes (Grady et Lim, 1980a; Hawkes et Hawkes, 1987; Webb, 1984) pour produire

principalement du méthane (CH_4) et du bioxyde de carbone (CO_2). Le temps de génération de ces bactéries est très lent (Grady et Lim, 1980a). La production du méthane provient de deux sources (Grady et Lim, 1980a; Gunnerson et Stuckey, 1986b; Hawkes et Hawkes, 1987):

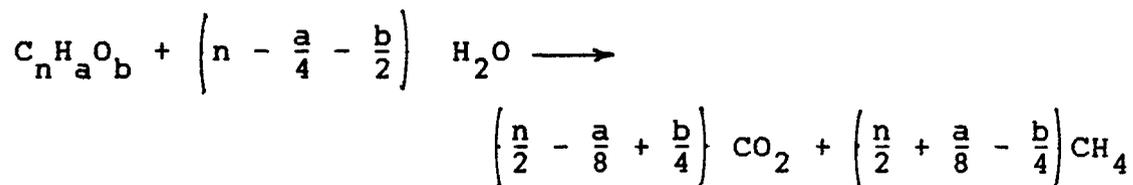
- La réduction du bioxyde de carbone par les bactéries utilisant l'hydrogène gazeux, selon l'équation:



- La transformation de l'acide acétique en méthane par les bactéries méthanogènes, selon les équations:



La composition du biogaz formé lors de cette phase dépend de la nature du substrat et peut être prédite par l'équation de Symons et Buswall (Gunnerson et Stuckey, 1986d; Stronach *et al.*, 1986):



La composition typique du gaz produit à partir d'hydrates de carbone est 50% de CH_4 et 50% de CO_2 , tandis que les acides gras peuvent produire un biogaz contenant jusqu'à 75% de méthane (Gunnerson et Stuckey, 1986b).

2.1.3 - Facteurs affectant la digestion anaérobie

Les différents groupes de bactéries travaillent en parallèle durant les trois phases de la digestion anaérobie. L'inhibition d'un groupe peut entraîner l'inhibition des autres groupes. Plusieurs facteurs peuvent affecter la performance d'un digesteur anaérobie; les plus importants sont:

- le rapport carbone/azote;
- la température d'opération;
- le pH;
- la nature du substrat;
- les métaux lourds;
- les nutriments.

2.1.3.1 - Rapport carbone/azote

Les bactéries anaérobies requièrent des sources de carbone et d'azote suffisantes pour se reproduire. Le rapport carbone/azote optimal est voisin de 30 (Gunnerson et Stuckey, 1986a). Le carbone a un rôle essentiel lors de la digestion anaérobie car il fournit l'énergie nécessaire à la croissance des bactéries. Ces bactéries, obtenant leur énergie de la biodégradation de la matière organique, sont appelées hétérotrophes (Grady et Lim, 1980b). L'azote, quant à lui, joue un rôle important dans la synthèse des protéines et des acides nucléiques (ADN et ARN) (Grady et Lim, 1980b).

2.1.3.2 - Température d'opération

L'activité bactérienne, lors de la digestion anaérobie augmente avec la température (Maly et Fadrus, 1971). Cependant, une très haute température peut entraîner une diminution du métabolisme bactérien en raison de la dénaturation des enzymes qui sont nécessaires à l'activité des cellules (Gunnerson et Stuckey, 1986a). La digestion anaérobie peut se produire dans trois gammes de températures, chacune reliée aux espèces de bactéries suivantes (Webb, 1984): psychrophiles (inférieure à 20°C), mésophiles (20 à 45°C) et thermophiles (45 à 60°C).

2.1.3.3 - pH

Les bactéries anaérobies, et particulièrement les méthanogènes sont très sensibles aux variations de pH. Le pH optimal de croissance des bactéries méthanogènes se situe entre 6.8 et 7.0 (Grady et Lim, 1980a). Les autres valeurs de pH peuvent nuire à l'activité bactérienne en affectant l'équilibre chimique des réactions enzymatiques, ou dans les cas extrêmes inhiber complètement les enzymes.

2.1.3.4 - Nature du substrat

L'efficacité de la digestion anaérobie d'un substrat dépend de la nature de ce dernier. Contrairement aux hydrates de carbone tels le glucose, la cellulose et l'hémicellulose qui sont facilement biodégradables, les

composés toxiques tels les phénols (Tiedje *et al.*, 1986) affectent la digestion anaérobie en diminuant le métabolisme à faible concentration ou en inhibant complètement ce métabolisme à haute concentration (Gunnerson et Stuckey, 1986a; Tiedje *et al.*, 1986).

2.1.3.5 - Métaux lourds

Les métaux lourds sont toxiques pour les populations bactériennes anaérobies même à de très faibles concentrations. L'ion Cu^{++} est toxique à une concentration de 10^{-16} mg/L, l'ion Zn^{++} à une concentration de 10^{-4} mg/L et l'ion Fe^{++} à une concentration de 1 à 10 mg/L. A ces concentrations, les ions Cu^{++} , Zn^{++} et Fe^{++} réduisent l'activité des bactéries anaérobies de 50% (Grady et Lim, 1980a).

Les effluents contenant des grandes concentrations de ces métaux lourds doivent être préalablement traités avec des sulfates pour former des complexes insolubles qui peuvent être éliminés par décantation (Gunnerson et Stuckey, 1986a).

2.1.3.6 - Nutriments

L'épuration anaérobie nécessite la présence de nutriments (phosphore, magnésium, sodium, calcium, manganèse, cobalt, potassium, etc...) pour favoriser la croissance bactérienne (Grady et Lim, 1980b). Le phosphore est nécessaire pour la synthèse des acides nucléiques et des phospholipides. Le potassium, le

manganèse et le magnésium activent les enzymes. Ce dernier favorise en plus, la stabilisation des ribosomes, des membranes cellulaires et des acides nucléiques. Le cobalt est nécessaire à la formation de la vitamine B₁₂ qui joue un rôle important dans les réactions de transfert de carbone (Grady et Lim, 1980b).

2.2 - Modèles cinétiques

2.2.1 - Cinétique de biodégradation d'un substrat

Pour exprimer la biodégradation enzymatique d'un substrat, Michaelis et Menten ont proposé l'équation suivante (Bailey et Ollis, 1977; Breezonik, 1972; Sundstrom et Klei, 1979):

$$v' = - \frac{ds}{dt} = v'_m \frac{S}{K'_s + S} \quad (2.1)$$

v' : vitesse de biodégradation du substrat, masse de substrat/volume-temps;

v'_m : vitesse maximale de biodégradation du substrat, masse de substrat/volume-temps;

S : concentration du substrat limitant, masse de substrat/volume;

K'_s : constante de saturation, masse de substrat/volume.

L'équation de Michaelis-Menten (2.1) peut s'écrire:

$$\frac{1}{v'} = \frac{1}{v'_m} + \frac{K'_s}{v'_m} \cdot \frac{1}{S} \quad (2.2)$$

Le graphique $\frac{1}{v'}$ en fonction de $\frac{1}{S}$ (figure 3) appelé graphique de Lineweaver-Burk (Bailey et Ollis, 1977;

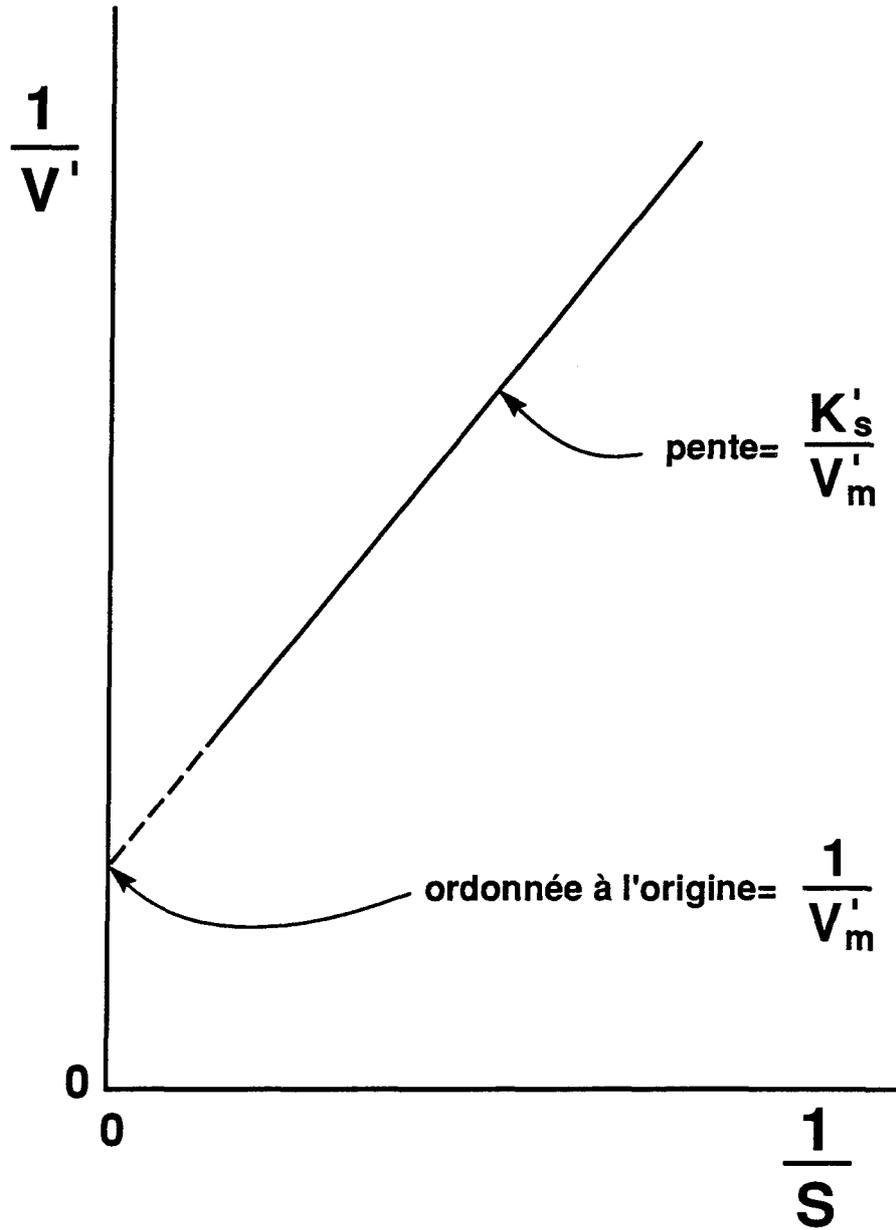


Figure 3: Graphique de Lineweaver - Burk pour le modèle de Michaelis-Menten

Breezonik, 1972; Couillard, 1987; Sundstrom et Klei, 1979)

donne $\frac{K'_S}{V'_m}$ comme pente et $\frac{1}{V'_m}$ comme ordonnée à l'origine.

A partir de ces valeurs, il est possible de déduire les constantes cinétiques K'_S et V'_m .

Plusieurs auteurs dont Lin *et al* (1987), Cohen *et al* (1982), ont introduit la concentration en biomasse (X) dans l'équation de Michaelis-Menten (équation (2.1)):

$$V' = - \frac{dS}{dt} = V'_m \frac{X \cdot S}{K_S + S} \quad (2.3)$$

ou

$$\frac{V'}{X} = V = V'_m \cdot \frac{S}{K_S + S} \quad (2.4)$$

X : concentration en biomasse, masse de bactéries/volume;

V : vitesse spécifique de biodégradation du substrat, masse de substrat/masse de bactéries-temps;

V'_m : vitesse spécifique maximale de biodégradation du substrat, masse de substrat/masse de bactéries-temps;

K_S : constante, masse de substrat/volume.

L'équation (2.4) peut s'écrire:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{(V'/X)} = \frac{1}{V'_m} + \frac{K_S}{V'_m} \cdot \frac{1}{S} \quad (2.5)$$

Le graphique de $\frac{1}{(V'/X)}$ ou $\frac{1}{V}$ en fonction de $\frac{1}{S}$

(Lineweaver-Burk) donne $\frac{K_S}{V'_m}$ comme pente et $\frac{1}{V'_m}$ comme ordonnée

à l'origine.

Noike *et al* (1985) ont proposé d'exprimer la vitesse spécifique de la biodégradation du substrat limitant, V , par une équation analogue à l'équation établie par Contois (1959) (équation (2.10)).

$$V = V_m \frac{(S/X)}{K_S'' + (S/X)} \quad (2.6)$$

V : vitesse spécifique maximale de la biodégradation du substrat, masse de substrat/masse de bactéries-temps;
 K_S'' : constante, masse de substrat/masse de bactéries.

L'équation (2.5) peut s'écrire:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_m} + \frac{K_S''}{V_m} \cdot \frac{1}{(S/X)} \quad (2.7)$$

Le graphique $\frac{1}{V}$ en fonction de $\frac{1}{(S/X)}$ donne $\frac{K_S''}{V_m}$ comme pente

et $\frac{1}{V_m}$ comme ordonnée à l'origine.

2.2.2 - Inhibition des réactions enzymatiques

L'activité enzymatique pour un substrat donné peut être inhibée par la présence de composés toxiques. Il existe 3 types principaux d'inhibitions (Aiba *et al.*, 1965; Bailey et Ollis, 1977; Breezonik, 1972; Scriban, 1984; Sundstrom et Klei, 1979).

a) Inhibition compétitive

Une inhibition est appelée compétitive lorsque la substance inhibitrice se loge sur le site actif de l'enzyme empêchant ainsi la fixation du substrat principal. La réaction où il y a absence d'inhibition s'écrit:



S'il y a inhibition compétitive, la réaction suivante s'ajoute:



où S : substrat;

E : enzyme;

ES: complexe actif;

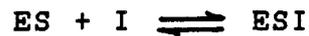
P : produit final de la réaction enzymatique;

EI: complexe inactif.

Si l'on adopte l'équation de Michaelis-Menten (équation (2.1)), pour la représentation de la vitesse de biodégradation d'un substrat, l'augmentation de la concentration d'un inhibiteur compétitif augmente la valeur de la constante K_S mais ne modifie pas la valeur de V_m (Breezonik, 1972; Sundstrom et Klei, 1979).

b) Inhibition incompétitive

C'est une inhibition qui empêche la formation du produit P de la réaction enzymatique, par blocage du complexe actif ES, pour former un nouveau complexe inactif ESI. C'est une inhibition où il y a compétition entre les deux réactions suivantes:



et,



Pour ce type d'inhibition, l'augmentation de la concentration d'un inhibiteur incompétitif diminue les valeurs des constantes V_m et K_S .

c) Inhibition non compétitive

L'inhibition non compétitive est à la fois une inhibition compétitive et incompétitive. C'est l'inhibition la plus commune (Breezonik, 1972). L'inhibiteur peut se loger sur le site actif de l'enzyme (E) et sur le complexe actif ES, empêchant ainsi la formation du produit P de la réaction enzymatique. Les réactions caractéristiques sont les suivantes:



et



L'augmentation de la concentration d'un inhibiteur non compétitif ne change pas la valeur de la constante K_S mais diminue la valeur de V_m (Breezonik, 1972; Sundstrom et Klei, 1979).

2.2.3 - Croissance bactérienne

D'après la figure 4 (Tchobanoglous, 1979), la croissance bactérienne en fournée (batch) se divise en plusieurs phases (Bailey et Ollis, 1977; Couillard, 1987). Tout d'abord, après

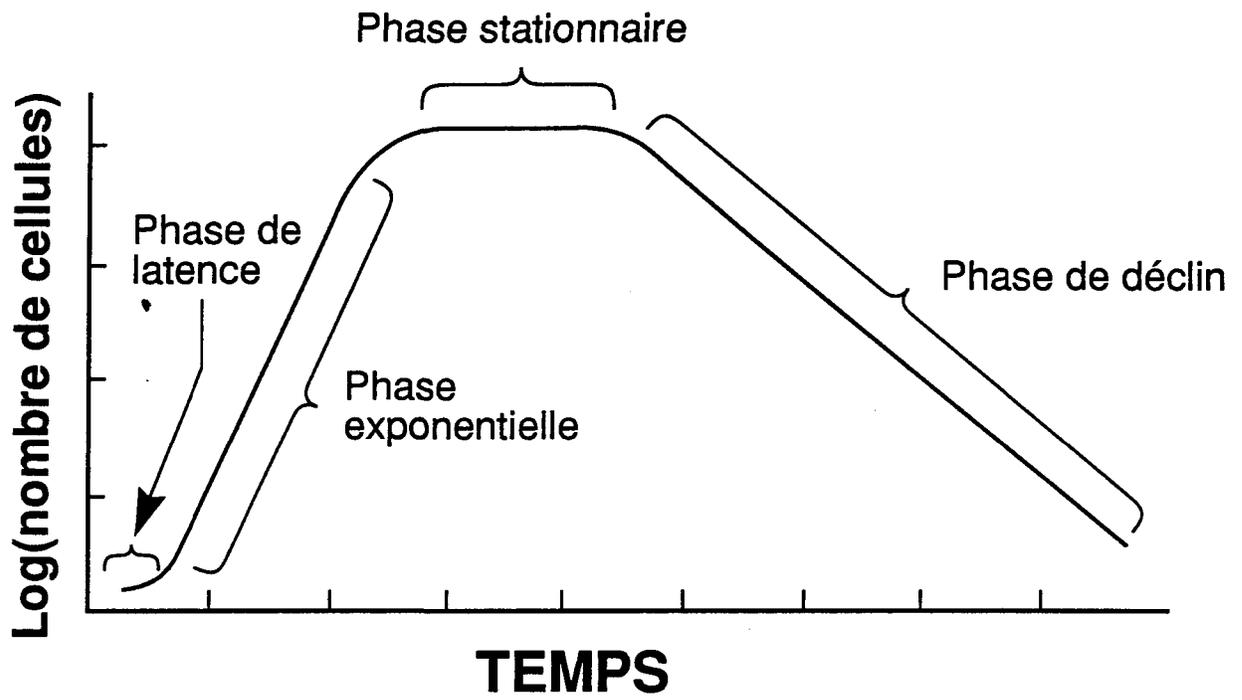


Figure 4: Croissance bactérienne en fonction du temps

l'ensemencement, il y a une phase, appelée phase de latence ou d'adaptation, dont la durée dépend à la fois de l'acclimatation des bactéries au substrat et de la nature de ce dernier. Au cours de cette première phase, les bactéries s'adaptent au milieu en synthétisant les enzymes nécessaires à leur développement. Pendant la phase de croissance exponentielle qui suit, la multiplication des bactéries se fait par division d'une cellule-mère en deux cellules-filles. Au cours de cette phase, la reproduction cellulaire atteint son maximum. Elle est suivie par une phase de ralentissement, puis d'une phase stationnaire pendant laquelle la reproduction des bactéries est égale à leur mortalité. La dernière phase est celle du déclin, durant laquelle le taux de mortalité des cellules excède celui de la reproduction.

2.2.4 - Cinétique de croissance bactérienne

Monod (1942) a proposé d'exprimer la vitesse spécifique de la croissance bactérienne μ , en fonction de la concentration du substrat S , par la relation empirique suivante, déduite par analogie avec l'équation (2.1) déjà proposée par Michaelis-Menten.

$$\frac{dX}{dt} \cdot \frac{1}{X} = \mu = \mu_m \frac{S}{K_m + S} \quad (2.8)$$

où μ : vitesse spécifique de croissance bactérienne, temps⁻¹;

μ_m : vitesse spécifique maximale de croissance bactérienne, temps⁻¹;

S : concentration du substrat limitant, masse de substrat/volume;

K_m : constante de Monod, masse de substrat/volume.

L'équation de Monod peut s'écrire:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_m} + \frac{K_m}{\mu_m} \cdot \frac{1}{S} \quad (2.9)$$

Le graphique $\frac{1}{\mu}$ en fonction de $\frac{1}{S}$ donne $\frac{K_m}{\mu_m}$ comme

pente et $\frac{1}{\mu_m}$ comme ordonnée à l'origine.

Contois (1959) a introduit la concentration en biomasse (X) dans l'équation de Monod (équation (2.8)):

$$\mu = \mu_m \frac{(S/X)}{K_C + (S/X)} \quad (2.10)$$

X : concentration en biomasse, masse de bactéries/volume;

K_C : constante de Contois, masse de substrat/masse de bactéries.

L'équation de Contois (2.10) peut s'écrire:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_m} + \frac{K_C}{\mu_m} \cdot \frac{1}{(S/X)} \quad (2.11)$$

Le graphique $\frac{1}{\mu}$ en fonction de $\frac{1}{(S/X)}$ donne $\frac{K_C}{\mu_m}$ comme pente

et $\frac{1}{\mu_m}$ comme ordonnée à l'origine.

2.2.5 - Rendement en biomasse

On définit le rendement en biomasse (Bailey et Ollis, 1977) par le rapport entre la masse de bactéries formées et par la masse de substrat consommé. Ce qui s'écrit:

$$Y = \frac{(\Delta X)}{(\Delta S)} \quad (2.12)$$

Sous forme différentielle, l'équation précédente peut s'écrire comme l'a fait Green et al. (1981):

$$Y = \frac{dx/dt}{-ds/dt} \quad (2.13)$$

Le rendement en biomasse n'est pas nécessairement constant puisque, chez les bactéries, la consommation de substrat sert à trois fonctions: assimilation pour production de biomasse, production d'énergie pour les synthèses et production d'énergie pour la survie des bactéries.

CHAPITRE III

CARACTERISATION DES EFFLUENTS D'UNE USINE DE PATES ET PAPIERS THERMOMECHANIQUES ET CHOIX DE L'EAU RESIDUAIRE SYNTHETIQUE

Le procédé papetier thermomécanique (PTM) peut être décrit sommairement de la manière suivante (Annexe B): les copeaux de bois sont conditionnés dans une chambre de préchauffage sous pression, afin de les ramollir et faciliter ainsi leur défibrage dans le raffineur. Contrairement aux procédés chimiques, le procédé thermomécanique ne fait appel à aucun agent chimique.

3.1 - Caractérisation de l'effluent thermomécanique

Pour comprendre l'origine des composés chimiques se trouvant dans les eaux résiduaires PTM, il est nécessaire de connaître à la fois la composition du bois et les procédés de défibrage.

Le bois est constitué principalement de trois groupes d'éléments chimiques (Annexe A), soient les hydrates de carbone (hémicellulose et cellulose), la lignine et les extraits de bois (McCubbin, 1984d). Ces composés se retrouvent dans les effluents d'usines papetières thermomécaniques. Les divers procédés de défibrage (mécanique, chimique et mi-chimique) produisent des effluents de composition différente (Couillard, 1979). Ainsi, la lignine et l'hémicellulose sont en plus grande concentration dans les effluents des procédés de défibrage chimique (faible rendement) que dans ceux des procédés de défibrage mécanique (haut rendement).

La principale raison est que dans les procédés de défibrage chimique, tel le procédé Kraft, la lignine et l'hémicellulose sont dissoutes par des réactifs chimiques, pour ne laisser que des fibres cellulosiques souples. Les procédés mécaniques sont, par contre, des procédés brutaux qui arrachent les composantes du bois; la majeure partie de la lignine et une bonne partie des hémicelluloses restent liées aux fibres (McCubbin, 1984b).

La composition chimique des eaux résiduaires PTM est identique à celle des effluents du procédé mécanique traditionnel. Cependant, la charge en terme de DBO_5 et de DCO est supérieure dans le cas du procédé PTM à cause de la plus grande solubilisation des composés du bois (Stenberg et Norberg, 1977). D'une manière générale, la charge polluante des effluents papetiers dépend du procédé de raffinage; elle est inversement proportionnelle au rendement en pâte du procédé. Les procédés chimiques qui ont un faible rendement ont une décharge en terme de DBO_5 supérieure à celle des procédés mécaniques à haut rendement (Couillard, 1979; Stenberg et Norberg, 1977). Le procédé mécanique, qui a un rendement de 91% à 95%, ne génère dans les eaux résiduaires que 5% à 9% du bois introduit dans le raffineur, alors que le procédé Kraft qui a un rendement de 43% à 48% (McCubbin, 1984b) génère dans l'effluent 53% à 57% du bois introduit dans le raffineur.

La charge polluante des effluents d'usines papetières thermomécaniques rapportée dans la littérature (Beak Consultants, 1988; Ferguson et al., 1985; Servizi et Gordon, 1986; Shere et Daly, 1982; Stenberg et Norberg, 1977; Thurley et Richardson, 1978;

Webb, 1984; Welander et Anderson, 1985; Wong, 1977) diffère selon les usines papetières et varie même à l'intérieur d'une même usine. Ceci est causé par plusieurs variables qui peuvent avoir un effet sur la variation de la charge polluante des effluents PTM. En effet, la consommation en eau influence grandement la DBO_5 et la DCO des effluents papetiers (Ferguson *et al.*, 1985). Une grande consommation en eau dilue considérablement la charge polluante des eaux résiduaires. Pour le procédé thermomécanique, la pression (Jansson et Back, 1975) et la température (Stenberg et Norberg, 1977) influencent la concentration en matières organiques des eaux résiduaires PTM. Les augmentations de la pression et de la température entraînent une diminution du rendement en pâte et, par conséquent, une augmentation de la charge polluante de l'effluent.

Pendant le procédé de défibrage thermomécanique (PTM), les fibres de bois et une partie de la lignine (Klason-lignine), sont résistantes à l'hydrolyse durant le raffinage (Jansson et Back, 1975). Ces matières organiques de haut poids moléculaire sont souvent sous forme de fibres en suspension qui peuvent être éliminées par décantation (McCubbin, 1984c). Contrairement aux fibres cellulosiques et à la lignine, l'hémicellulose est facilement hydrolysée et solubilisée sous l'effet de la température et de la pression, pendant le procédé de défibrage PTM (Jansson et Back, 1975). Les hydrates de carbone (cellulose et hémicellulose) qui sont composés de polysaccharides à différents degrés de polymérisation, constituent la majeure partie de la DBO_5

(Ferguson *et al.*, 1985). La cellulose (figure 5) est un polymère du glucose, de degré de polymérisation élevé. L'hémicellulose est composée principalement de deux groupes de polysaccharides (Jansson et Back, 1975), soit les xylanes et les glucomannanes (figures 6 et 7). La composition des xylanes et des glucomannanes dans le bois est respectivement de 40% et 60% dans le bois tendre et de 90% et 10% dans le bois dur (Jansson et Back, 1975). Les effluents PTM peuvent contenir des monosaccharides provenant directement du bois ou de l'hydrolyse de l'hémicellulose durant les procédés de raffinage. C'est principalement l'arabinose (monosaccharide) qui est présente dans les eaux résiduaires PTM à cause de la faible liaison latérale mannose-arabinose dans les xylanes (Jansson et Back, 1975). Les polysaccharides et les monosaccharides ne participent pas à la demande biochimique en oxygène de manière identique. En effet, la DBO_5 calculée par unité de masse est plus élevée pour les monosaccharides que pour les polymères correspondant (Larsson *et al.*, 1975). Durant le procédé de défibrage thermomécanique, 4 à 11 kg de lignine (figure 8) par tonne de pâte se dissolvent dans l'effluent causant une grande augmentation de la DCO et une très faible variation de la DBO_5 (Salkinoja-Salonen *et al.*, 1984).

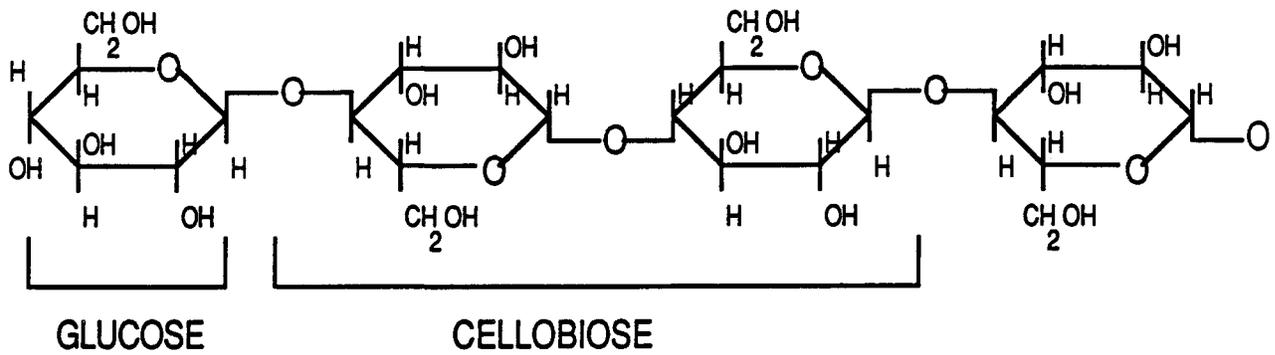


Figure 5 : Chaîne de cellulose

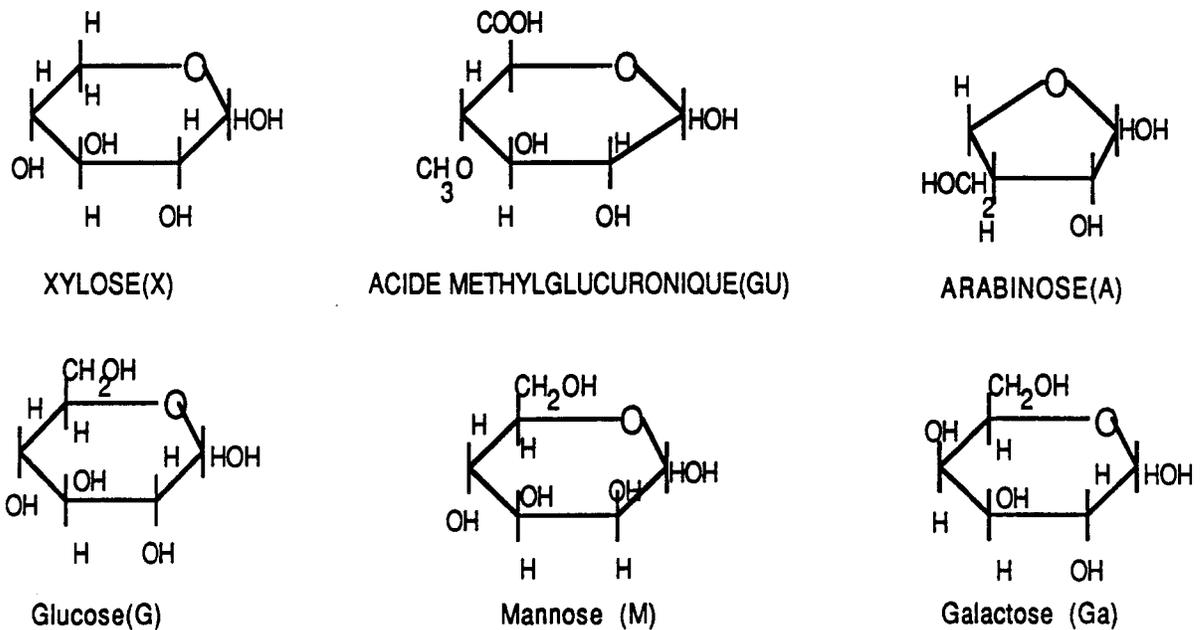


Figure 6 : Principaux constituants des hémicelluloses

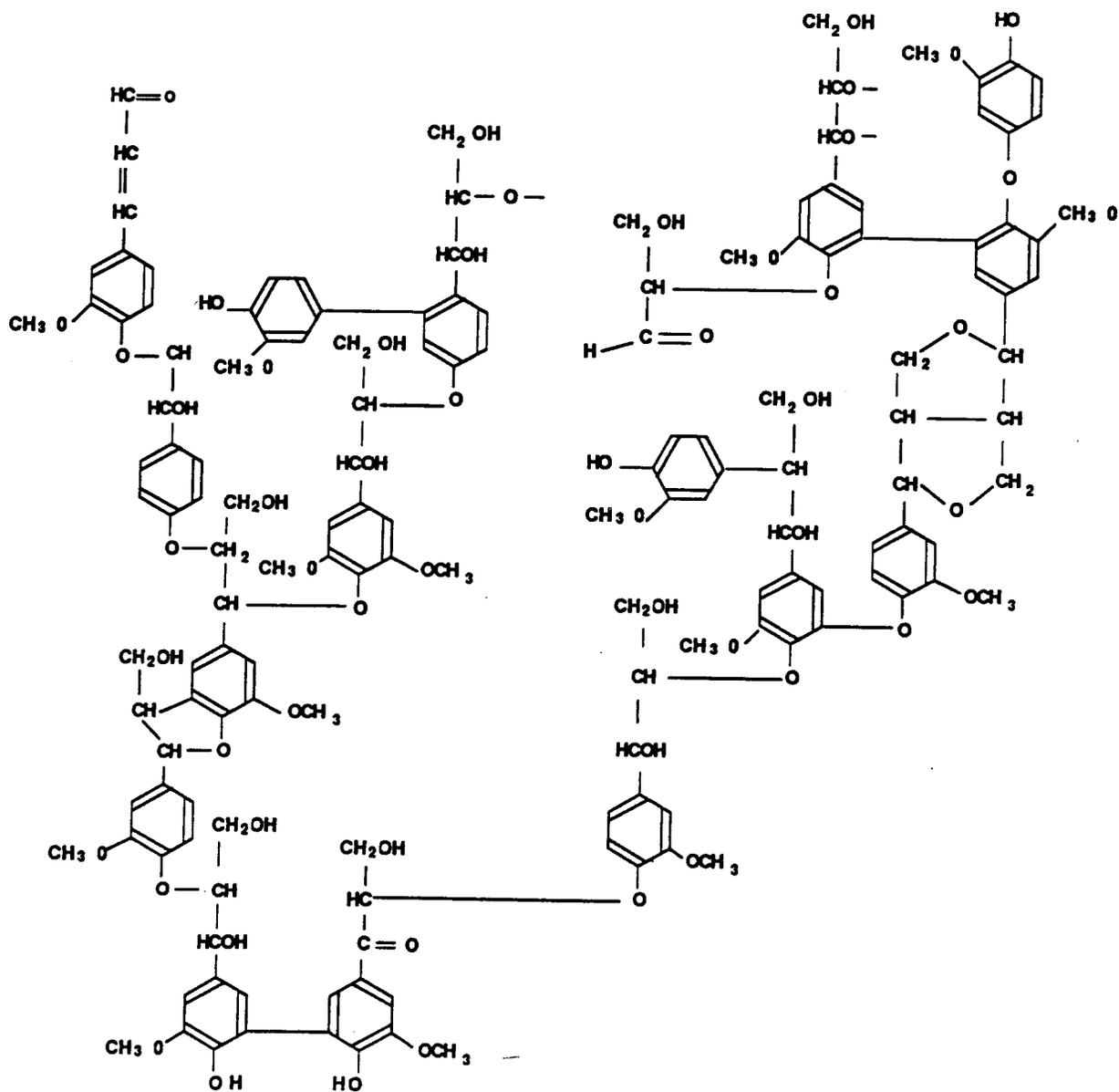
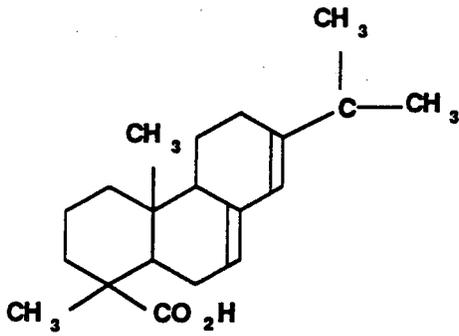


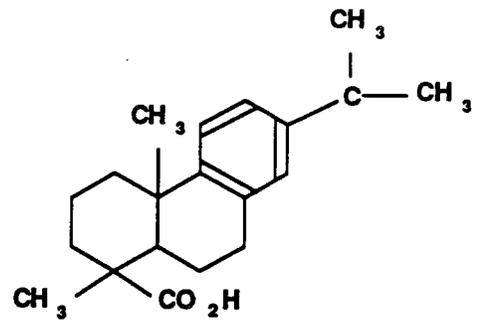
Figure 8: Structure de la lignine

Leach et Thakore (1975) ont identifié les produits toxiques des eaux résiduaires PTM. Ils ont trouvé que 60 à 90% de la toxicité est due à la fraction acide de l'effluent qui est constituée principalement des acides résiniques (figure 9) et à un degré moindre, des acides gras. Les acides résiniques se trouvent essentiellement dans le bois tendre (Junna *et al.*, 1982). Les acides résiniques ainsi que les autres extraits du bois, tels les acides gras, sont solubilisés durant le procédé de raffinage thermomécanique à cause de la haute température (McLeay, 1987). Dans les effluents PTM, les acides résiniques les plus présents sont les acides déshydroabiétique et abiétique (tableau I). D'après le tableau I, les acides résiniques dans les eaux résiduaires PTM sont souvent en concentration supérieure au CL_{50}^{-96H} (concentration de produit chimique capable de tuer 50% des poissons en 96 heures), ce qui requiert un traitement de ces eaux avant leur déversement dans le milieu récepteur.

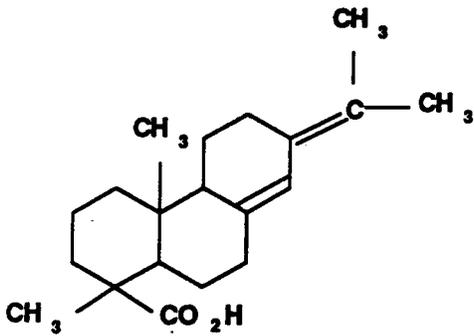
Les acides gras sont moins toxiques pour les poissons que les acides résiniques (Ferguson *et al.*, 1985). La plupart des acides gras sont saturés, chaque molécule contenant 16, 18, 20, 22 ou 24 atomes de carbone. Les symboles (premier chiffre équivaut au nombre de carbone et le deuxième au nombre d'insaturation) correspondants à ces différents acides gras saturés sont: 16:0 (acide palmitique), 18:0 (acide stéarique), 20:0 (acide arachidique), 22:0 (acide béhénique) et 24:0 (acide lignocétique). Les acides insaturés identifiés sont: l'acide oléique (18:1),



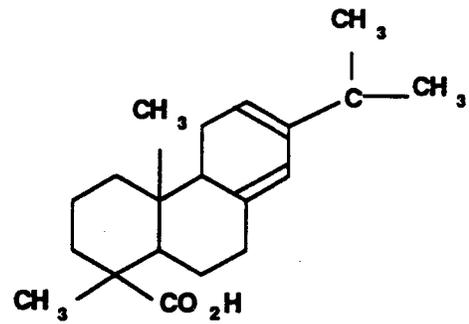
ACIDE ABIETIQUE



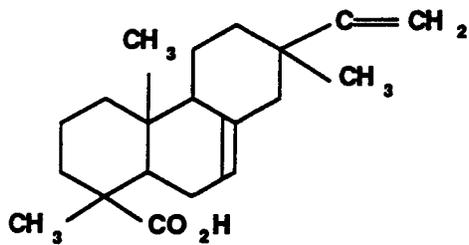
ACIDE DEHYDROABIETIQUE



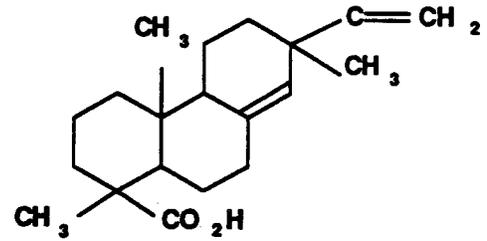
ACIDE NEOABIETIQUE



ACIDE LEVOPIMARIQUE



ACIDE ISOPIMARIQUE



ACIDE SANDARACOPIMARIQUE

Figure 9: Structure des acides résiniques (B.C. Reasearch, 1973)

Tableau I Toxicité et concentration des acides résiniques dans les effluents non traités du procédé papetier thermomécanique.

Acide	CL ₅₀ -96H ^{m, a} mg/L	PTM ^b mg/L
Abiétique	0.7 à 1.5	4.21
Déshydroabiétique	0.8 à 1.74	5.33
Isopimarique	0.4 à 1.0	2.41
Lévopimarique	0.7 à 1.0	2.24
Néoabiétique	0.61 à 0.73	----
Pimarique	0.7 à 1.2	2.23
Sandaracopimarique	0.36	0.65

m: Concentration létale médiane pour la truite arc-en-ciel dans un test biologique non renouvelé.

a: McLeay *et al.*, 1987

b: Servizi *et al.*, 1986

l'acide linoléique (18:2) et l'acide linoléique (18:3). Les acides gras insaturés sont plus toxiques que ceux saturés; leur toxicité (CL_{50} -96H) pouvant atteindre 8 à 9 mg/L comparativement à une CL_{50} -96H supérieure à 20 mg/L pour les acides gras saturés (Junna *et al.*, 1982).

La concentration en azote et en phosphore des effluents PTM est trop basse pour supporter une croissance optimale des bactéries lors des traitements biologiques secondaires (Ferguson *et al.*, 1985; Salkinoja-Solonen *et al.*, 1984).

3.2 - Choix de l'eau résiduaire synthétique

L'avantage d'utiliser une eau résiduaire synthétique est de pouvoir varier indépendamment les concentrations des diverses composantes de la solution. Une eau résiduaire synthétique facilite aussi l'analyse chimique et permet de vérifier l'effet de la variation de la concentration de chaque constituant sur la toxicité et la traitabilité de la solution.

L'eau résiduaire synthétique choisie est constituée de deux composés majeurs: le premier est la xylane qui représente la partie biodégradable des eaux résiduaires PTM, le second est l'acide déshydroabiétique, représentant la partie toxique. L'hémicellulose est le composé du bois qui se dissout facilement dans les eaux résiduaires du procédé papetier thermomécanique à cause de sa faible résistance à l'hydrolyse durant le procédé de raffinage PTM (paragraphe 3.1). L'hémicellulose, comme décrit au paragraphe 3.1, est composée principalement des xylanes et des glucomannanes. Etant donné que les glucomannanes ne sont pas

disponibles commercialement, les xylanes sont choisies pour la composition de l'eau résiduaire synthétique.

Les acides résiniques sont les composés chimiques du bois qui sont responsables de la majeure partie de la toxicité des eaux résiduaires du procédé papetier thermomécanique (paragraphe 3.1) L'acide déshydroabiétique est l'acide résinique qui se retrouve en plus grande concentration dans les effluents PTM, il est aussi très toxique (tableau I).

CHAPITRE IV

MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES

4.1 Préparation des eaux résiduaires synthétiques

Une solution concentrée de xylane est préparée, puis réfrigérée à 4°C jusqu'à son utilisation. Pour préparer cette solution, 12 g de xylane par litre d'eau sont traités dans un autoclave (autoclave Engineers Inc.). Les conditions de température et de pression de l'autoclave sont identiques à celles existantes lors du défibrage des copeaux de bois dans le procédé thermomécanique (Annexe B), soient 120°C et 150 kPa.

L'acide déshydroabiétique qui représente la partie toxique des eaux résiduaires du procédé papetier thermomécanique est très peu soluble dans l'eau; il est solubilisé dans le méthanol avant d'être introduit dans la solution de xylane. Les échantillons sont inoculés selon la méthode décrite dans le paragraphe 4.2. Les solutions finales d'eau usée synthétique et leurs concentrations sont décrites dans le tableau II. Des solutions d'eau usée synthétique de différentes concentrations de xylane (910, 2270 et 4550 mg/L) et d'acide déshydroabiétique (0, 5, 40, 100 et 200 mg/L) sont préparées (Tableau II) pour montrer l'effet de la variation de la concentration de ces produits sur la digestion anaérobie des solutions synthétiques traitées.

Tableau II Echantillons à traiter par anaérobiose, leurs compositions et leurs DCO initiales mesurées expérimentalement

Solution	Composition	DCO mg/L
X ₁	910 mg/L de xylane	1000
X ₂	2270 mg/L de xylane	2500
X ₃	4550 mg/L de xylane	5000
A	547 mg/L de méthanol	800
B	547 mg/L de méthanol et 2270 mg/L de xylane	3300
C	solution B + 5 mg/L d'acide déshydroabiétique	3315
D	solution B + 40 mg/L d'acide déshydroabiétique	3415
E	solution B + 100 mg/L d'acide déshydroabiétique	3570
F	solution B + 200 mg/L d'acide déshydroabiétique	3850
G	547 mg/L de méthanol et 4550 mg/L de xylane	5790
H	solution G + 5 mg/L d'acide déshydroabiétique	5800
I	solution G + 40 mg/L d'acide déshydroabiétique	5900
J	solution G + 100 mg/L d'acide déshydroabiétique	6070
K	solution G + 200 mg/L d'acide déshydroabiétique	6340

4.2 - Inoculation

La culture mixte de bactéries anaérobies a été prélevée de l'usine de digestion des boues municipales de la ville de Deux-Montagnes (Québec). Elle a été conservée à 4°C jusqu'à son utilisation.

L'inoculation des solutions d'eau usée synthétique à traiter par voie anaérobie est réalisée dans des bouteilles de sérum de 160 mL selon la méthode décrite par Cornacchio *et al.* (1986). Des solutions concentrées en nutriment sont utilisées pour la préparation du milieu nutritif des bactéries anaérobies (tableau III). Ces solutions sont conservées à 4°C. La journée même de l'inoculation, le milieu nutritif est préparé selon le tableau IV. La culture mixte de bactéries anaérobies, l'échantillon d'eau usée synthétique à traiter et le milieu nutritif sont amenés à 37°C. Avant de procéder aux essais de la digestion anaérobie, le pH des échantillons est ajusté à 6.7 à l'aide d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium. L'inoculation est réalisée sous atmosphère d'azote, afin de maintenir un milieu anaérobie (figure 10). Après barbotage d'azote pendant 10 min. dans les différentes solutions, nous avons mélangé dans chaque bouteille de sérum, 33 mL d'échantillon, 0.4 mL du milieu nutritif, 34 mg de bicarbonate de sodium, 0.5 mL de la solution de Na_2S et 8 mL de la culture mixte. Un bouchon de caoutchouc est inséré dans les bouteilles de sérum en même temps que le tube d'alimentation en azote est retiré. Les bouteilles sont ensuite encapsulées puis mises dans un bain

Tableau III Solutions concentrées pour la préparation du milieu de croissance des bactéries anaérobies

Solution	Composé chimique	Concentration dans l'eau distillée, g/L
S ₁	Résazurin	0.1
S ₂ ⁽¹⁾	KH ₂ PO ₄	50.0
S ₃ ⁽²⁾	2 - methyl acide butyrique	102.0
S ₄	Na ₂ S.9H ₂ O	25.0
S ₅ ⁽³⁾	NaCl	50.0
	CaCl ₂ .2H ₂ O	10.0
	NH ₄ Cl	189.4
	MgCl ₂ .6H ₂ O	10.0
S ₆	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	10.0
	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	10.0
	MnCl ₂ .4H ₂ O	0.03
	NiCl ₂ .6H ₂ O	0.03
	AlK(SO ₄) ₂ .12H ₂ O	0.1
S ₇	Acide nicotinique	0.1
	Cyanocobalamine	0.1
	Thiamine	0.05
	Acide aminobenzoïque	0.05
	Pyridoxine	0.25
	Acide pantothénique	0.025

- (1) Préparer en petite quantité dans l'eau bouillante juste avant son utilisation.
- (2) Ajusté à un pH = 6.5 à l'aide de NaOH 1N.
- (3) Dissout dans HCl 0.01M

Tableau IV: Composition du milieu nutritif

Solution	Volume mL
S ₁	15.0
S ₂	10.0
S ₃	1.0
S ₅	10.0
S ₆	1.0
S ₇	1.0

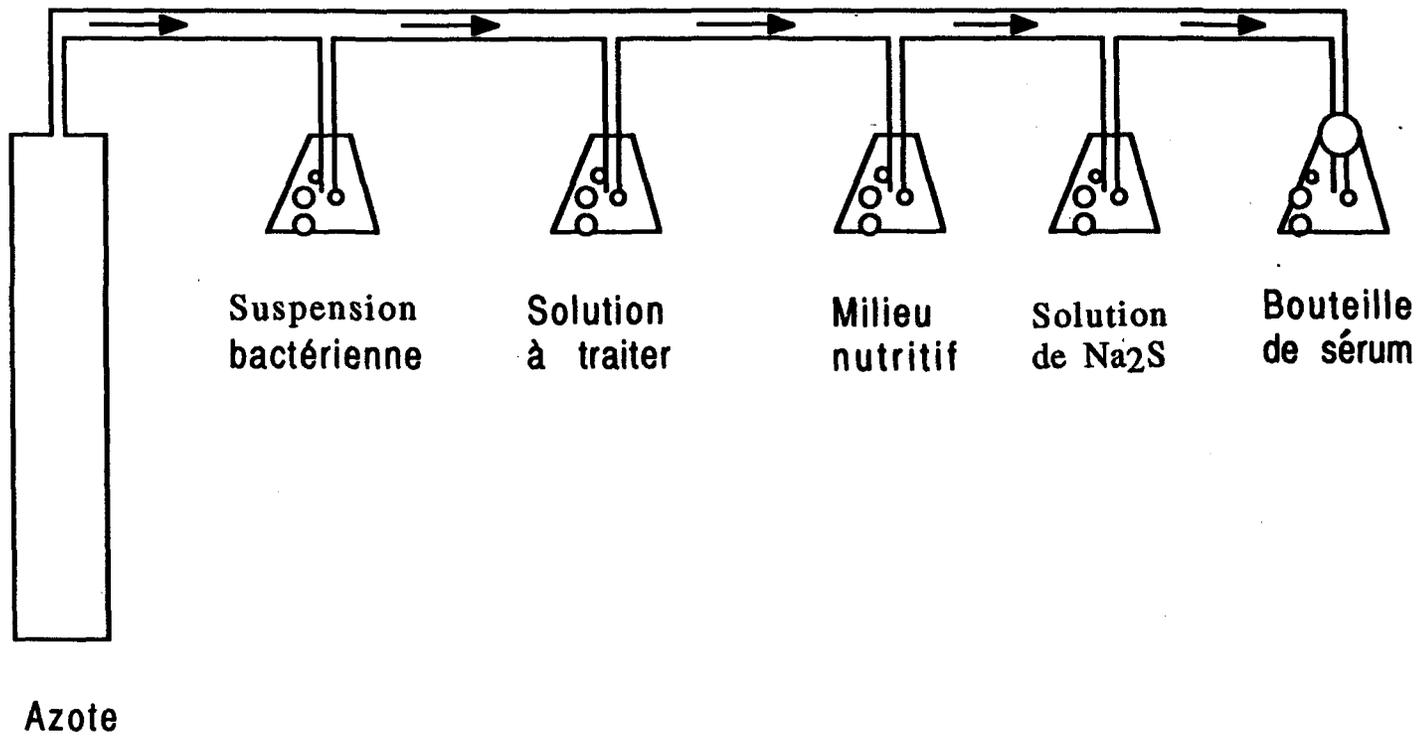


Figure 10 : Schéma de l'inoculation anaérobie

d'eau à 37°. Les bouteilles sont agitées mécaniquement (environ 20 rpm). Après 45 min. d'incubation, la pression dans les bouteilles est équilibrée avec la pression atmosphérique en introduisant l'aiguille d'une seringue à travers le bouchon de caoutchouc de chaque bouteille. Le surplus de pression est alors évacué.

Lors des essais de traitabilité des eaux résiduaires synthétiques, le volume cumulatif de biogaz produit est mesuré, selon la méthode décrite au paragraphe 4.5, chaque jour durant la première semaine de la digestion, puis de 2 à 3 fois par semaine jusqu'à la fin du traitement. Quand la production du biogaz cesse, la DCO est mesurée selon la méthode décrite dans le paragraphe 4.3.

Après un premier traitement (premier passage) d'environ 5 à 6 jours lors de l'acclimatation des bactéries anaérobies aux différentes solutions d'eau usée synthétique, la DCO, la concentration en xylane et en acide déshydroabiétique sont dosées selon les méthodes décrites aux paragraphes 4.3, 4.8 et 4.9 respectivement. La quantité de méthanol biodégradé est déterminée en mesurant la DCO, avant et après traitement, d'un témoin composé uniquement de méthanol. Le témoin a la même concentration initiale en méthanol que l'eau usée synthétique. Une partie des solutions synthétiques traitées est remplacée, sous atmosphère d'azote (figure 10), de manière à retrouver les concentrations initiales décrites au tableau II. De la même façon que pour le premier traitement (premier passage), 0.4 mL du milieu nutritif, 34 mg de bicarbonate de sodium et 0.5 mL de Na_2S sont ajoutés pendant le

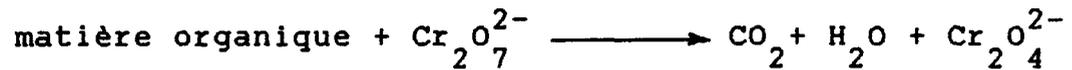
remplacement de la solution synthétique. Les bouteilles sont ensuite encapsulées et un deuxième traitement (2ième passage) débute. Après 45 min. d'incubation, la pression dans les bouteilles est équilibrée avec la pression atmosphérique. Avant chaque traitement (passage), et jusqu'à acclimatation des bactéries anaérobies aux différentes solutions, une partie des eaux résiduaires synthétiques est remplacée, de la même façon que pour le deuxième passage, de manière à retrouver les concentrations initiales décrites au tableau II.

A chaque traitement d'acclimatation (passage), deux bouteilles ne subissent pas de remplacement de solutions synthétiques. Les eaux résiduaires dans ces bouteilles sont traitées jusqu'à arrêt de production de biogaz (et non pendant 5 à 6 jours). Ces bouteilles serviront à composer le volume cumulatif de biogaz produit, pour chaque solution synthétique, lors de chaque passage d'acclimatation (figures 14 à 19). Lorsque le volume cumulatif de biogaz produit pendant le traitement des solutions synthétiques varie peu après 2 passages successifs, les bactéries sont acclimatées à ces solutions.

4.3 - Demande chimique en oxygène

La demande chimique en oxygène (DCO) représente les composés chimiques contenus dans l'échantillon d'eau usée synthétique à traiter qui sont susceptibles d'être oxydés. Le bichromate de potassium est utilisé lors de la mesure de la DCO; ce composé est préféré aux autres composés chimiques à cause de son grand pouvoir oxydant. Le principe de la mesure de la DCO est le suivant:

le dichromate de potassium qui contient initialement du chrome hexavalent (Cr^{6+}) est de couleur jaune. Lorsqu'il est en contact avec des produits chimiques oxydables, il y a formation d'ions trivalents Cr^{3+} selon la réaction:



Les ions trivalents correspondant à la forme réduite du bichromate de potassium, donnent une coloration verte à la solution. La quantité de chrome trivalent apparaissant, correspond à la quantité de bichromate de potassium consommée par l'oxydation des substances organiques et, par conséquent, à la demande chimique en oxygène (DCO). La quantité de bichromate de potassium consommée est calculée après dosage volumétrique à l'aide d'une solution de sulfate d'ammonium ferreux, en utilisant le phénanthroline comme indicateur de couleur. Toutes les mesures de la DCO ont été faites sur des échantillons filtrés (filtre Wathman approprié) et déterminées selon la méthode décrite dans le "Standard Methods", section 508A (APHA - AWWA - WPCF, 1980).

4.4 - pH

Toutes les mesures de pH ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre Fisher 320. La calibration du pH-mètre est faite à la température de la pièce en utilisant une solution tampon de pH=7, puis une autre solution tampon de pH=4.

4.5 - Volume du biogaz

La quantité de biogaz produite dans chaque bouteille de serum est mesurée en introduisant l'aiguille d'une seringue Becton-

Dikinson 10cc à travers le bouchon de caoutchouc. Lors de la mesure, la seringue est maintenue droite et le piston se déplace sous l'effet de l'évacuation du biogaz. La lecture est vérifiée en tirant le piston de la seringue jusqu'à dépasser le point d'équilibre: en lâchant le piston, ce dernier revient à la position d'équilibre.

4.6 - Analyse du biogaz

Le biogaz produit pendant la digestion anaérobie est analysé dans un chromatographe VARIAN 3400 muni d'un détecteur à conductivité thermique (TCD). Le détecteur est relié à un intégrateur VARIAN 4270. Les conditions expérimentales d'analyse du biogaz sont décrites au tableau V. Le principe du fonctionnement d'un détecteur à conductivité thermique peut être résumé comme suit: un courant de gaz porteur circule dans le filament du détecteur; le voltage est alors ajusté à environ 0mV par un pont potentiométrique, ce qui correspond à la ligne de base sur l'intégrateur; après injection de 500 µL de biogaz à l'aide d'une seringue Hamilton, le potentiomètre, relié au détecteur, enregistre une variation de voltage; cette variation est transmise à l'intégrateur qui la traduit par un pic dont la surface est proportionnelle à la concentration du gaz.

La méthode d'analyse choisie est celle du standard interne. La calibration consiste à injecter séparément des échantillons de méthane et de bioxyde de carbone de concentrations connues, permet-

Tableau V Conditions expérimentales du biogaz par chromatographie gazeuse.

Chromatographe	Varian 3400
Détecteur	Conductivité thermique (TCD)
Colonne *	Haye Sept
Volume d'injection	0.5 mL
Température d'injection	32°C
Température de la colonne	32°C
Température du détecteur	50°C
Gaz porteur	Hélium
Débit du gaz porteur	30 mL/min.
Atténuation	8

* Chromatographic Specialties

tant ainsi d'évaluer le facteur de réponse RF_i :

$$RF_i = \frac{A_i}{C_i} \quad (4.1)$$

RF_i : Facteur de réponse du gaz i

A_i : Surface sous le pic du gaz i

C_i : Quantité du gaz i (en pourcentage)

Après injection du biogaz de concentration inconnue, la quantité C_i de chaque composé de ce biogaz est trouvée par:

$$C_i = \frac{A_i}{RF_i} \quad (4.2)$$

La valeur de C_i est exprimée dans les mêmes unités que celles utilisées lors de la calibration (pourcentage). La valeur de C_i est donnée directement par l'intégrateur.

4.7 - Concentration bactérienne

La concentration bactérienne est calculée selon la méthode des solides suspendus, décrite dans le "Standard Methods" à la section 209 (APHA - WPCF, 1980). Un creuset contenant un volume connu (10 mL) d'échantillon est séché à 103°C dans un four Gallenkamp OV-160 pendant au moins une heure. Le creuset est ensuite refroidi dans un dessiccateur à la température de la pièce ($\approx 22^\circ\text{C}$). Il est ensuite pesé à l'aide d'une balance Gram-atic (Fisher), puis de nouveau mis dans le four à 103°C pendant environ 20 min. Ce cycle se répètera jusqu'à l'obtention d'une variation de masse entre deux pesées inférieure à 4%. Le creuset est ensuite mis dans un four Gallenkamp FR-520 à 550°C pendant environ 20 min., ensuite il est

refroidi et pesé de la même façon que plus haut, jusqu'à obtenir une variation de masse inférieure à 4%. La quantité de masse disparue entre le séchage à 103 et 550°C représente la matière organique viable, non-viable et inerte. Dans notre cas, la matière organique inerte se trouvant dans les échantillons, est composée de sucre et/ou d'acide déshydroabiétique et de ses métabolites. Le méthanol qui est évaporé à une température inférieure à 103°C, ne fait pas partie de la matière organique inerte disparue entre le séchage à 103°C et à 550°C. La quantité résiduelle de sucre et d'acide déshydroabiétique peut être dosée selon les méthodes décrites dans les paragraphes 4.8 et 4.9. Après soustraction de la masse résiduelle de xylanes et d'acide déshydroabiétique de la masse organique totale, trouvée après séchage à 550°C, on obtient une mesure de la matière organique viable et non-viable.

4.8 - Analyse des hydrates de carbone

Les hydrates de carbone sont dosés selon la méthode standard décrite par Herbert *et al.* (1971). La méthode est la suivante: 1 mL de phénol à 5% et 5 mL d'acide sulfurique concentré sont ajoutés à 1 mL de solutions standards contenant des quantités de glucose connues variant entre 0 et 100 µg. Les solutions sont mélangées vigoureusement pendant 10 min., puis placées dans un bain d'eau à 30°C pendant 20 min. L'absorption de la couleur jaune, qui est stable pour plusieurs heures, est mesurée sur un spectrophotomètre Coleman 124 (Perkin-Elmer) à une longueur d'onde de 488 nm. Les mesures effectuées permettent de tracer la courbe standard (concentration glucose vs absorption de lumière). Par la

suite, des échantillons de concentrations inconnues en hydrates de carbone sont dosés de la même façon que les solutions standards. La concentration en équivalent de glucose dans les échantillons est déterminée à partir de la courbe standard.

4.9 - Analyse de l'acide déshydroabiétique

Avant d'analyser l'acide déshydroabiétique, l'échantillon est soumis à une extraction à l'éther diéthylique selon la méthodologie de Holmbom (1980). L'échantillon est acidifié à un pH de 2 à l'aide d'une solution de HCl 0.1N. L'échantillon est ensuite extrait à l'éther diéthylique. L'extraction se fait en quatre étapes: une première avec un volume de 150 mL et les trois autres avec des volumes de 50 mL chacune d'éther diéthylique. Les phases organiques sont ensuite mélangées puis évaporées à 30°C dans un évaporateur rotatif. Quand le volume atteint environ 2 mL, la solution est transférée dans un vial, puis évaporée sous atmosphère d'azote. L'extrait est dissout dans 800 µL d'acétonitrile (grade HPLC) avant d'être analysé par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) Perkin-Elmer, série 4, relié à un détecteur UV-visible Perkin-Elmer LC-85 et à un intégrateur Perkin-Elmer sigma-15. La concentration d'acide déshydroabiétique est trouvée en comparant la surface sous le pic avec ceux des standards de concentration connus de cet acide. Les conditions expérimentales d'analyse de l'acide déshydroabiétique sont présentées au tableau VI (Richardson *et al.*, 1983).

Tableau VI Conditions expérimentales d'analyse de l'acide de déshydroabiétique par chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

Chromatographe	Perkin-Elmer série 4
Détecteur	Ultra-violet
Longueur d'onde	200 nm
Colonne *	MicroPak (15.0 x 040cm)
Composition de la phase mobile	65% acétonitrile 34.9% eau et 0.1% acide acétique
vitesse de la phase mobile	2.0 mL/min.

* Chromatographic Specialties.

CHAPITRE V

RESULTATS ET DISCUSSION

5.1 Traitabilité

Le test de traitabilité montre le taux de biodégradation d'une eau résiduaire ainsi que la concentration à laquelle cette eau est toxique pour la population bactérienne.

La méthode de la digestion anaérobie en fournée (batch) constitue un moyen simple et économique pour évaluer la biodégradabilité d'une eau résiduaire. Cette méthode utilise un faible volume d'eau résiduaire et plusieurs essais peuvent être faits en parallèle. La digestion en fournée est aussi très flexible, car les concentrations de l'eau usée à traiter, du milieu nutritif et de la culture mixte de bactéries peuvent être variées. A l'échelle industrielle, ces essais nécessiteraient plusieurs digesteurs en parallèle - ce qui serait excessivement coûteux - comparativement à quelques bouteilles de sérum dans le cas de la méthode en fournée.

Le tableau VII montre la réduction de la DCO, de la xylane et de l'acide déshydroabiétique par digestion anaérobie des solutions synthétiques. Le tableau VIII donne le volume cumulatif de biogaz, sa composition moyenne en méthane ainsi que le rendement en CH_4 obtenus lors des essais de traitabilité par anaérobiose des différentes solutions. La xylane est facilement biodégradée (tableau VII); elle n'est pas toxique pour les bactéries car

Tableau VII Pourcentage de réduction de la DCO, de la concentration en xylane et de l'acide déshydroabiétique en fonction de la durée du traitement pour des solutions synthétiques lors des essais de traitabilité.

Solution	Durée jour	DCO		Xylane		ADA ^a	
		(DCO) ₀ ^b mg/L	Réduc- tion %	S ₀ ^b mg/L	Réduc- tion %	I ₀ ^b mg/L	Réduc- tion %
X ₁	19.3	1000	96	910	97	---	--
X ₂	21.0	2500	96	2270	96	---	--
X ₃	23.0	5000	95	4550	95	---	--
A	21.0	800	88	----	--	---	--
B	21.0	3300	92	2270	95	---	--
C	21.0	3315	90	2270	93	5	60
D	21.0	3415	86	2270	90	40	55
E	21.0	3570	73	2270	78	100	35
F	21.0	3850	48	2270	55	200	20
G	23.0	5790	92	4550	95	---	--
H	23.0	5800	88	4550	91	5	60
I	23.0	5900	82	4550	86	40	53
J	23.0	6070	68	4550	73	100	32
K	23.0	6340	42	4550	50	200	18

a: ADA: acide déshydroabiétique

b: DCO₀, S₀ et I₀: concentration initiale

Tableau VIII Volume cumulatif de biogaz, sa composition moyenne en méthane ainsi que le rendement en CH_4 obtenus lors des essais de traitabilité par anaérobiose des différentes solutions synthétiques.

Solution	jour	Biogaz produit		Rendement en CH_4 m^3 de CH_4 /kg de DCO réduit
		Volume cumulatif mL	Composition moyenne en CH_4 %	
X ₁	19.3	23.1	60	0.35
X ₂	21.0	57.7	60	0.34
X ₃	23.0	106.5	60	0.32
A	21.0	17.1	78	0.45
B	21.0	73.1	65	0.37
C	21.0	72.1	65	0.37
D	21.0	71.9	65	0.38
E	21.0	64.2	65	0.38
F	21.0	43.6	65	0.37
G	23.0	124.9	63	0.35
H	23.0	123.4	63	0.36
I	23.0	120.9	63	0.38
J	23.0	110.4	63	0.40
K	23.0	64.6	63	0.37

l'augmentation de la concentration de 910 mg/L à 4550 mg/L n'a qu'un effet très négligeable sur le pourcentage de réduction de la DCO. Le tableau IX montre le volume cumulé du biogaz produit pendant la digestion anaérobie des solutions synthétiques composées de xylane (X_1 , X_2 , X_3) et du témoin. Le témoin contient, en plus du milieu nutritif et de la culture mixte de bactérie, de l'eau distillée au lieu des solutions résiduelles synthétiques. Le volume du biogaz produit par le témoin est dû à l'activité bactérienne dans le milieu nutritif. La figure 11 montre que la digestion de la xylane nécessite une période de latence d'environ 14 heures. Au cours de cette période, les bactéries s'acclimatent à leur milieu en faisant la synthèse des enzymes nécessaires à la digestion de la xylane. Pour une même période de traitement, le volume du biogaz produit lors de la digestion anaérobie est fonction de la concentration en xylane. La majeure partie du biogaz est produite durant les dix premiers jours. Ce biogaz est composé d'environ 60% de méthane (CH_4) et 40% de bioxyde de carbone (CO_2) (tableau VIII). La composition théorique du biogaz produit par fermentation anaérobie des hydrates de carbone trouvée à l'aide de l'équation de Symons et Buswall, est de 50% de CH_4 et 50% de CO_2 . Cette différence dans la composition du biogaz, déjà constatée auparavant (Gunnerson et Stuckey, 1986b; Webb, 1984), est due à la solubilité du bioxyde de carbone dans les solutions aqueuses. Le rendement en méthane de la digestion des

Tableau IX - Volume cumulé de biogaz produit pendant les essais de biodégradabilité par voie anaérobie des solutions X_1 , X_2 , X_3 , et le témoin (eau)

Temps jour	X_1 mL	X_2 mL	X_3 mL	Témoin mL
0.8	0.7	0.8	0.8	0
1.9	6.2	14.0	22.0	0
4.5	11.4	27.8	47.5	0
6.7	15.5	38.0	63.5	0.8
8.2	18.4	44.1	----	---
9.8	----	47.5	75.0	1.5
11.3	19.8	49.9	----	1.8
12.5	----	----	86.2	---
14.3	22.0	54.7	93.8	1.9
16.7	22.5	56.6	102.0	2.2
18.0	23.0	57.5	103.7	2.4
19.2	23.1	----	104.3	2.6
19.3	23.1	----	----	---
21.0	----	57.7	105.3	2.8
23.0	----	----	106.5	3.0

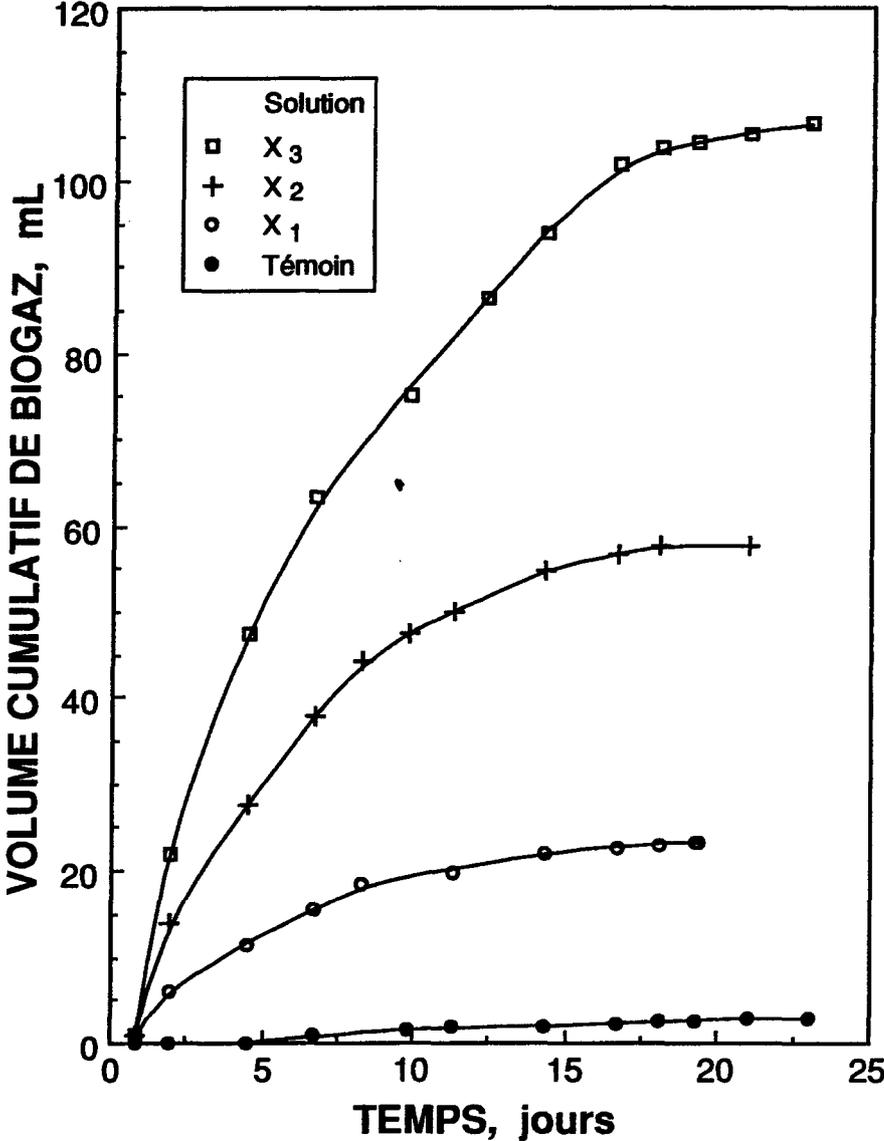


Figure 11: Volume cumulatif de biogaz produit en fonction du temps lors des essais de traitabilité des solutions X₁, X₂, X₃ et le témoin

solutions de xylane varie entre 0.32 et 0.35 m³ de CH₄ produit par kg de DCO réduit (tableau VIII). La valeur généralement rapportée dans la littérature (Anderson *et al.*, 1982; Beak Consultants Limited, 1988; Ferguson *et al.*, 1985; Owen *et al.* 1979) pour la digestion anaérobie des effluents des usines de pâte et papier est de 0.35 m³ de CH₄ par kg de DCO réduite.

Les réductions de la demande chimique en oxygène (DCO) diminuent avec l'augmentation de la concentration de l'acide déshydroabiétique (tableau VII). Les solutions B et G, où la concentration en acide déshydroabiétique est nulle, subissent une réduction de la DCO de 92%, alors que celle des solutions F et K, où la concentration en acide déshydroabiétique est de 200 mg/L, ne subissent qu'une réduction de 48 et 42% respectivement. La baisse de la performance des bactéries anaérobies est due à la toxicité de l'acide déshydroabiétique. La biodégradation de ce dernier diminue avec l'augmentation de sa concentration (tableau VII), elle passe de 60% pour les solutions C et H, où la concentration en acide déshydroabiétique est de 5 mg/L, à environ 20% pour les solutions F et K où la concentration en acide déshydroabiétique est de 200 mg/L.

Le tableau X et les figures 12 et 13 indiquent le volume cumulatif de biogaz produit pendant la digestion anaérobie des solutions synthétiques A, B, C, D, E, F, G, H, I, J et K. Le volume de biogaz produit peut être utilisé comme moyen pour

Tableau X Volume cumulatif de biogaz produit lors des essais de biodégradabilité par voie anaérobie des solutions A, B, C, D, E, F, G, H, I, J et K.

Temps jour	SOLUTION					
	A mL	B mL	C mL	D mL	E mL	F mL
0.8	0	0.8	0	0	0	0
1.5	0	14.9	8.0	4.0	0	0
2.0	1.7	----	----	----	6.2	0
4.3	7.5	37.3	36.8	34.4	29.2	10.0
5.2	9.1	----	----	----	----	----
6.7	11.1	51.1	51.0	48.7	45.3	23.9
8.9	12.8	58.1	57.9	57.4	53.9	29.4
12.0	14.4	65.0	65.1	64.7	59.4	36.9
15.1	16.5	69.1	69.3	68.9	61.9	41.4
16.2	17.0	72.2	71.5	71.3	63.4	42.8
19.1	17.1	73.0	72.0	71.7	64.0	43.3
21.0	17.1	73.1	72.1	71.9	64.2	43.6
23.0	----	----	----	----	----	----

suite page 65

Tableau X (suite)

Temps jour	SOLUTION				
	G mL	H mL	I mL	J mL	K mL
0.8	0.9	0	0	0	0
1.5	----	9.0	4.0	0	0
2.0	23.8	23.5	17.5	10.0	0
4.3	53.0	52.5	47.5	37.9	15.0
5.2	----	----	----	----	---
6.7	75.5	74.7	69.9	62.1	34.5
8.9	90.0	89.0	85.6	77.9	43.1
12.0	105.0	103.7	100.9	92.5	52.5
15.1	114.0	112.6	110.0	101.1	58.1
16.2	118.0	116.5	114.0	104.0	59.0
19.1	122.4	121.0	118.7	108.6	62.5
21.0	124.0	122.7	120.1	109.9	63.8
23.0	124.9	123.4	120.9	110.4	64.6

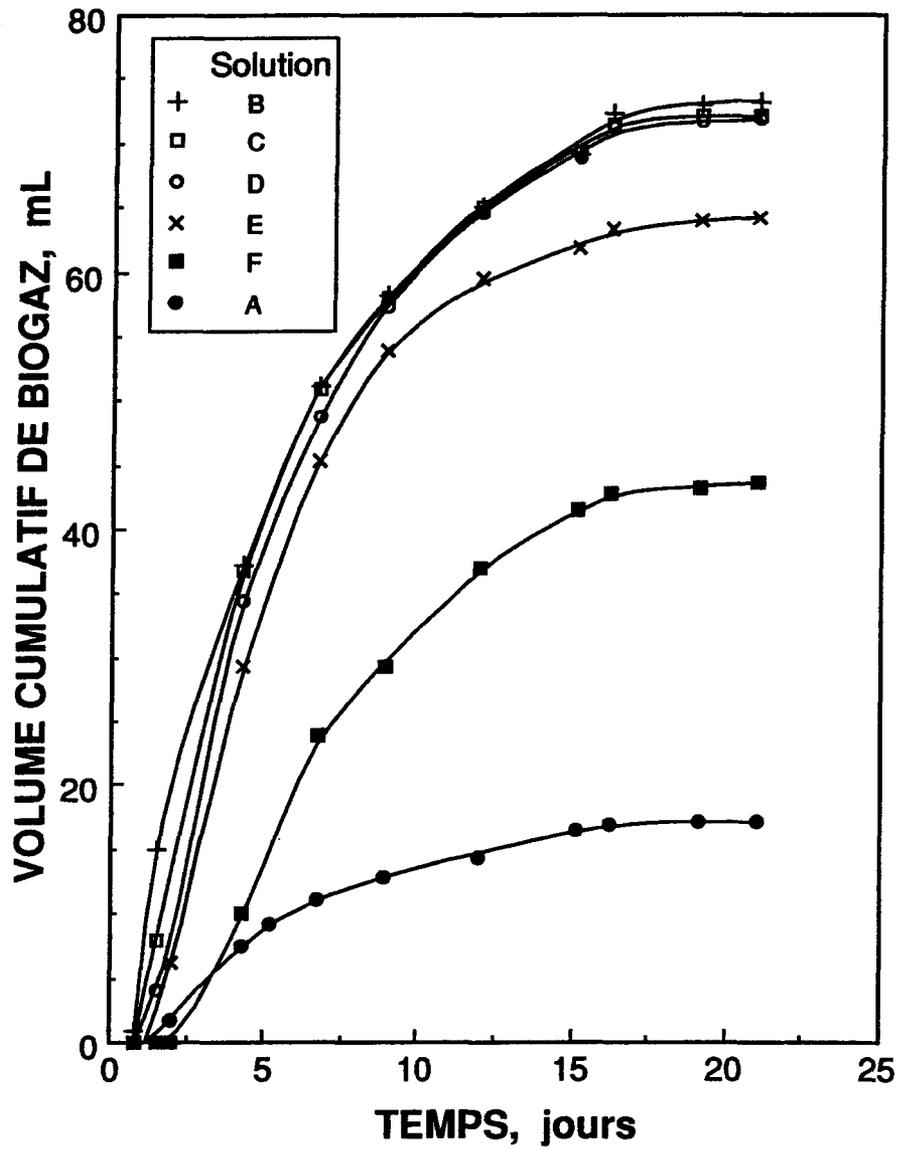


Figure 12: Volume cumulatif de biogaz produit en fonction du temps lors des essais de traitabilité des solutions A, B, C, D, E et F

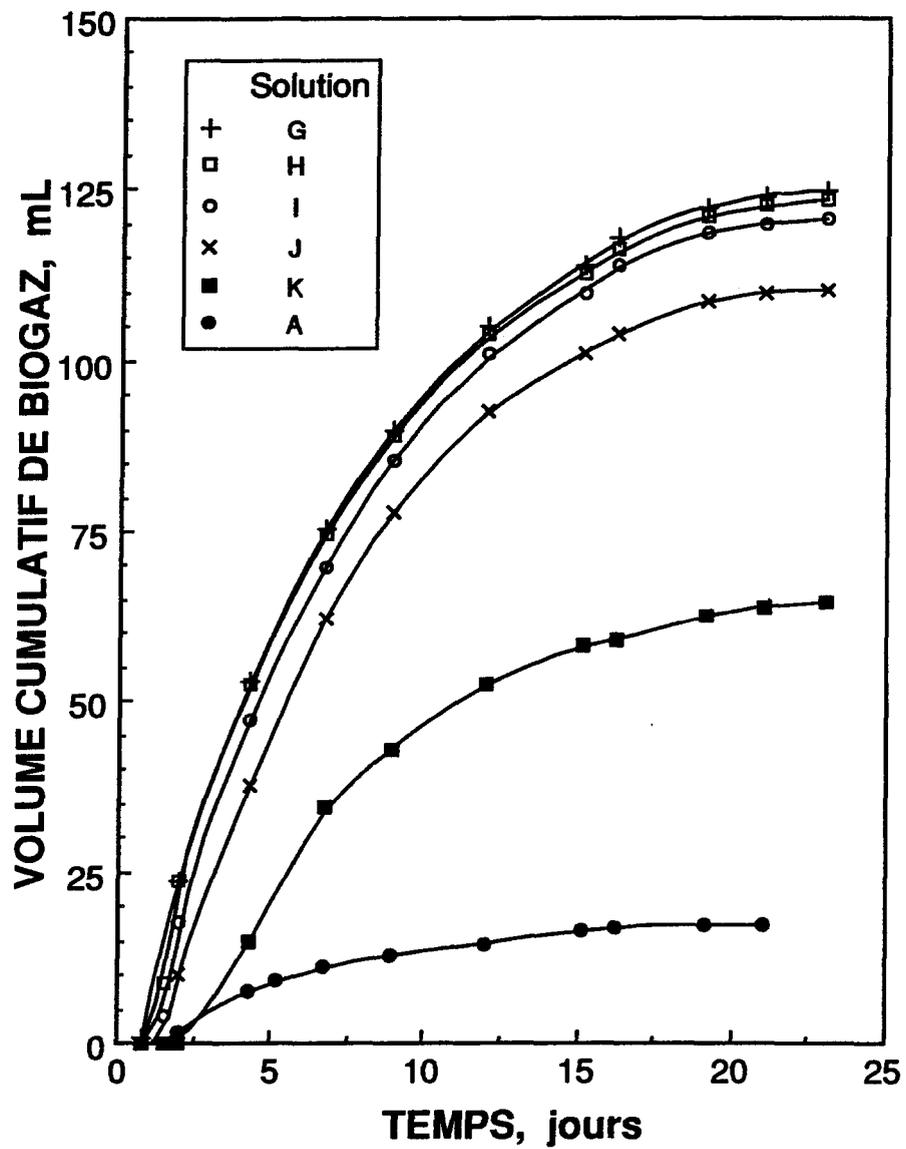


Figure 13: Volume cumulé de biogaz produit en fonction du temps lors des essais de traitabilité des solutions A, G, H, I, J et K

vérifier la toxicité de l'acide déshydroabiétique. En effet, plus la concentration de cet acide augmente, plus le volume du biogaz produit est faible (tableau X, figures 12 et 13). La digestion du méthanol produit un biogaz composé d'environ 78% de méthane, alors que la xylane, produit un biogaz ne contenant qu'environ 60% de méthane (tableau VIII). La composition en méthane du biogaz produit par digestion anaérobie des différentes solutions synthétiques est inversement proportionnelle à la valeur du rapport concentration de xylane/concentration de méthanol (C_x/C_m). En effet, la composition moyenne en méthane du biogaz produit par digestion des solutions B, C, D, E, et F ($C_x/C_m = 4.2$) est de 65% alors qu'elle n'est que de 63% pour les solutions G, H, I, J et K ($C_x/C_m = 8.3$).

La concentration en acide déshydroabiétique des eaux résiduaires synthétiques traitées par anaérobiose n'a aucune influence sur la composition du biogaz produit (tableau VIII). Le rendement en méthane des solutions contenant l'acide déshydroabiétique (C, D, E, F, H, J et K) varie entre 0.36 et 40 m³ de CH₄ par kg de DCO réduit (tableau VIII). Ce rendement qui est supérieur à celui obtenu par fermentation anaérobie des solutions composées uniquement de xylane - 0.32 à 0.34 m³ de CH₄ par kg de DCO réduit - résulte de la présence du méthanol dans les solutions synthétiques. La digestion du méthanol donne un rendement de l'ordre de 0.45 m³ de CH₄ /kg de DCO réduit (tableau VIII).

La phase de latence de la digestion des eaux résiduaires synthétiques est proportionnelle à la concentration de l'acide déshydroabiétique (figures 12 et 13). La phase de latence est inférieure à 24 heures pour les solutions B et G (concentration en acide déshydroabiétique nulle) et augmente à près de 60 heures pour les solutions F et K (concentration en acide déshydroabiétique de 200 mg/L).

5.2 - Acclimatation

L'utilisation de bactéries acclimatées aux eaux résiduaires à traiter, réduit considérablement la période de digestion car la vitesse maximale de la croissance bactérienne est atteinte dès le début du traitement. Cette propriété est très importante dans le cas des traitements des eaux résiduaires des usines de pâtes et papiers. Ces usines rejettent de grands volumes d'effluents; ce qui exige un très court temps de séjour dans le digesteur.

Les tableaux XI à XVI et les figures 14 à 19 montrent le volume cumulé de biogaz produit lors de l'acclimatation des bactéries anaérobies aux solutions B, D, E, G, I et J. Après que les solutions eussent subi un premier traitement - premier passage - une partie de ces solutions est remplacée de manière à retrouver les concentrations initiales décrites dans le tableau II (chapitre IV). De la même façon, une partie des solutions est remplacée après le deuxième et le troisième passages. L'acclimatation des bactéries anaérobies aux différentes solutions traitées diminue considérablement la période de latence de l'activité bactérienne (figures 14 à 19). Par exemple dans le cas des solutions E et J

Tableau XI Volume cumulatif de biogaz produit lors de l'acclimatation des bactéries anaérobies à la solution B.

Temps jour	Volume cumulatif, mL			
	Passage 1 mL	Passage 2 mL	Passage 3 mL	Passage 4 mL
0.8	0.8	8.0	7.8	7.9
1.5	14.9	15.2	15.0	15.2
4.2	----	39.9	----	----
4.3	37.3	----	40.2	40.9
6.7	51.1	53.4	53.0	53.2
8.9	58.1	61.4	61.0	61.2
12.0	65.0	----	67.2	67.5
12.1	----	67.1	----	----
15.1	69.9	----	----	----
16.2	72.2	----	----	----
19.1	73.0	74.8	74.6	75.0
21.0	73.1	75.0	74.7	75.2

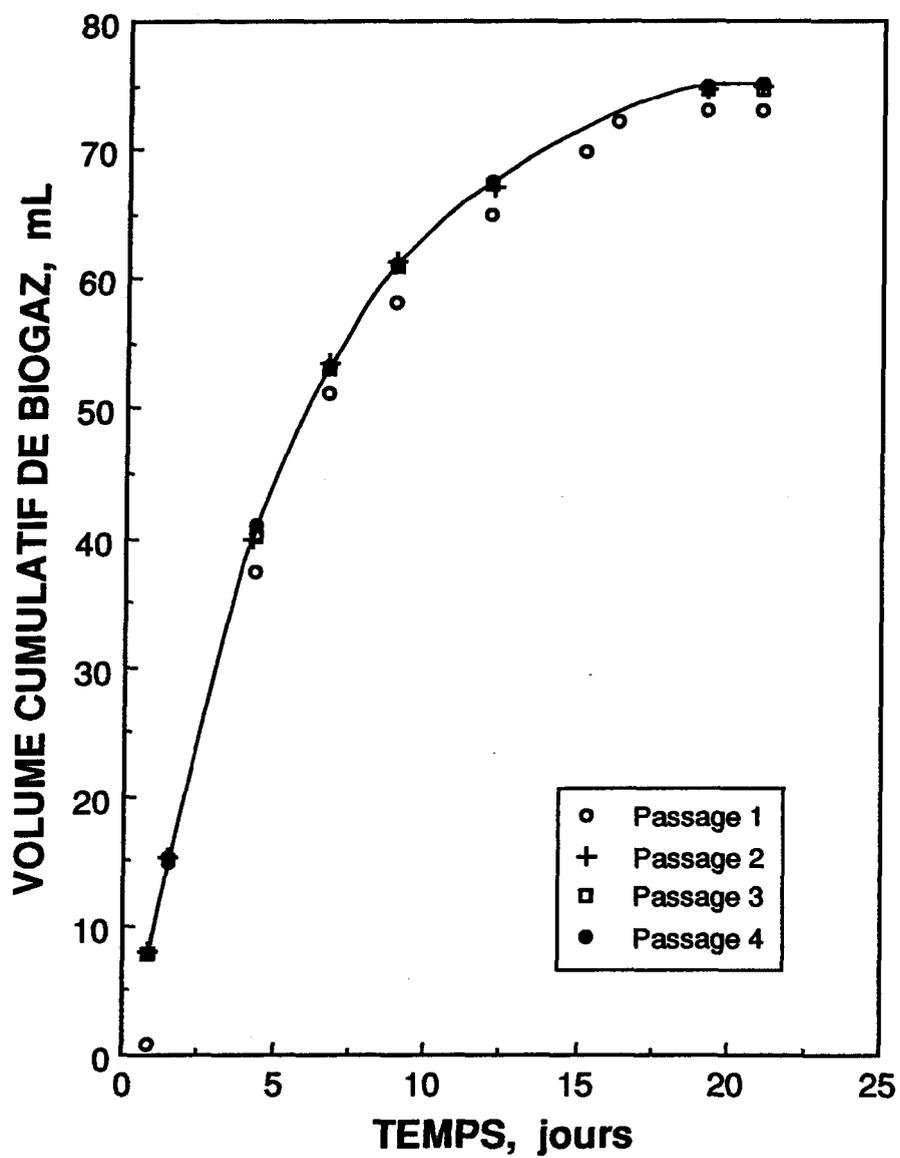


Figure 14: Volume cumulé de biogaz produit en fonction du temps lors de l'acclimatation des bactéries anaérobies à la solution B

Tableau XII - Volume cumulatif du biogaz produit lors de
l'acclimatation des bactéries anaérobies à la
solution D.

Temps jour	Volume cumulatif, mL			
	Passage 1 mL	Passage 2 mL	Passage 3 mL	Passage 4 mL
0.7	----	7.7	----	7.5
0.8	0	----	7.8	----
1.5	4.0	----	16.8	16.6
1.6	----	16.3	----	----
4.2	----	37.9	----	38.0
4.3	34.4	----	38.4	----
6.5	----	50.9	----	51.0
6.7	48.7	----	51.4	----
8.9	57.4	----	----	----
12.0	64.7	66.9	67.2	67.0
15.0	68.9	----	71.8	----
15.1	----	71.5	----	71.7
19.0	----	73.8	----	----
19.1	71.7	----	74.6	----
20.9	----	74.3	----	----
21.0	71.9	----	75.0	74.7

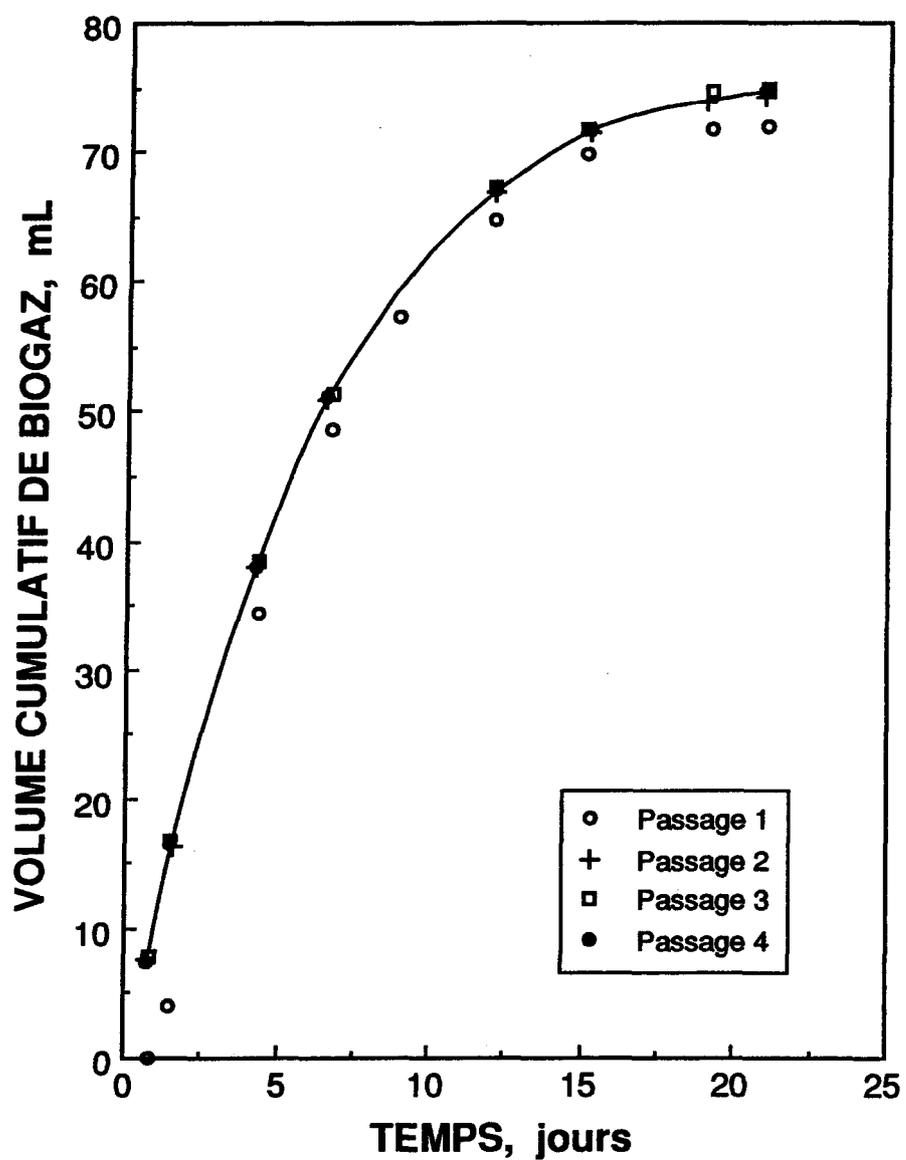


Figure 15: Volume cumulé de biogaz produit en fonction du temps lors de l'acclimatation des bactéries anaérobies à la solution D

Tableau XIII - Volume cumulé de biogaz produit lors de l'acclimatation des bactéries anaérobies à la solution E.

Temps jour	Volume cumulé, mL			
	Passage 1 mL	Passage 2 mL	Passage 3 mL	Passage 4 mL
0.8	0	6.0	6.4	6.3
1.5	0	----	14.4	14.4
1.6	----	14.0	----	----
1.7	5.0	----	----	----
4.2	----	33.2	----	33.9
4.3	29.2	----	34.2	----
6.5	----	47.0	48.1	----
6.7	45.3	----	----	48.5
8.9	53.9	----	56.8	----
9.0	----	56.1	----	56.7
12.0	59.4	61.6	62.0	62.1
15.0	----	63.7	----	64.2
15.1	61.9	----	64.2	----
19.1	64.0	65.2	65.4	65.3
21.0	64.2	66.2	66.5	66.3

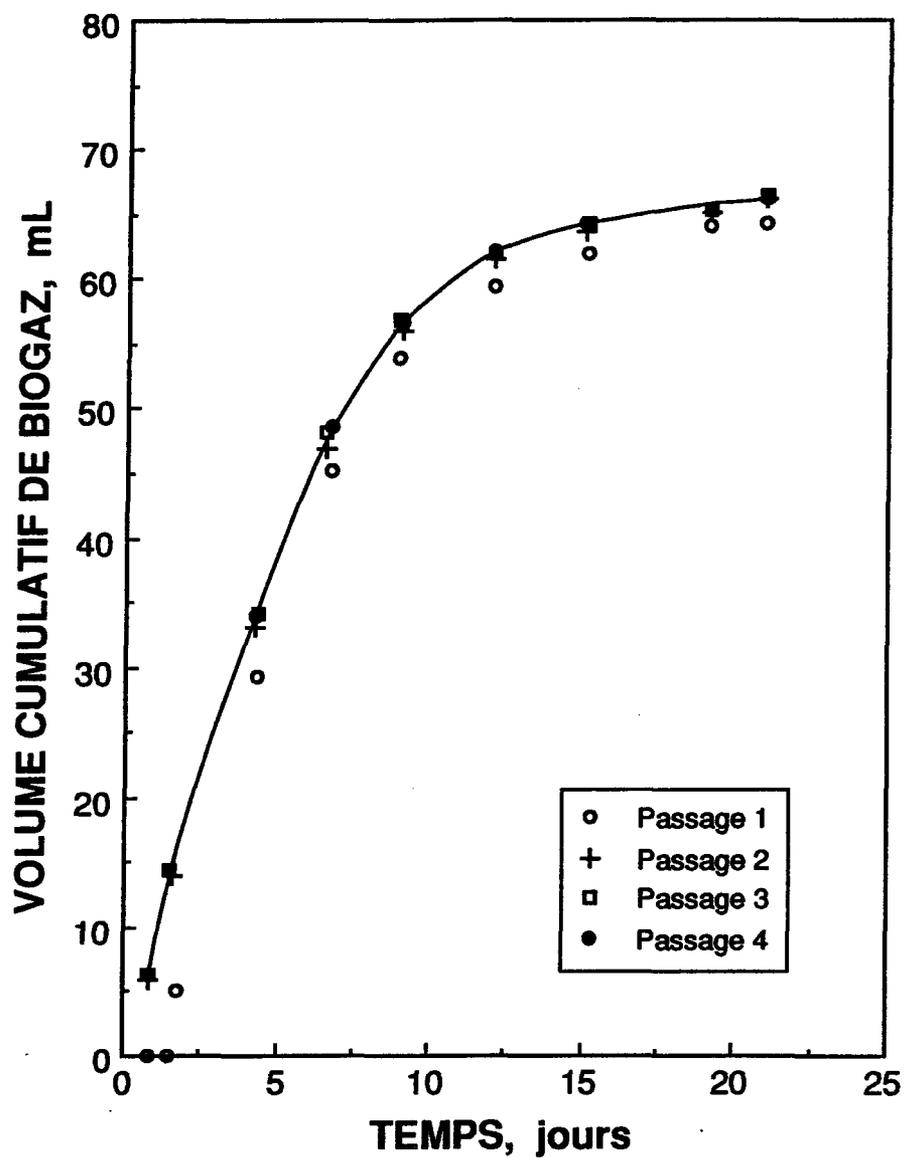


Figure 16: Volume cumulatif de biogaz produit en fonction du temps lors de l'acclimatation des bactéries anaérobies à la solution E

Tableau XIV - Volume cumulatif de biogaz produit lors de
l'acclimatation des bactéries anaérobies à la
solution G.

Temps jour	Volume cumulatif, mL			
	Passage 1 mL	Passage 2 mL	Passage 3 mL	Passage 4 mL
0.8	0.9	12.0	12.1	12.2
2.0	23.8	30.2	30.0	30.4
4.3	53.0	57.4	57.0	57.9
6.7	75.5	79.9	80.0	81.0
8.9	90.0	92.4	92.0	93.0
12.0	105.0	106.9	106.4	107.2
15.1	114.0	115.9	115.6	116.2
16.2	118.0	119.2	119.0	120.0
19.1	122.4	123.6	124.3	125.0
21.0	124.0	-----	-----	-----
23.0	124.9	126.0	125.9	126.5

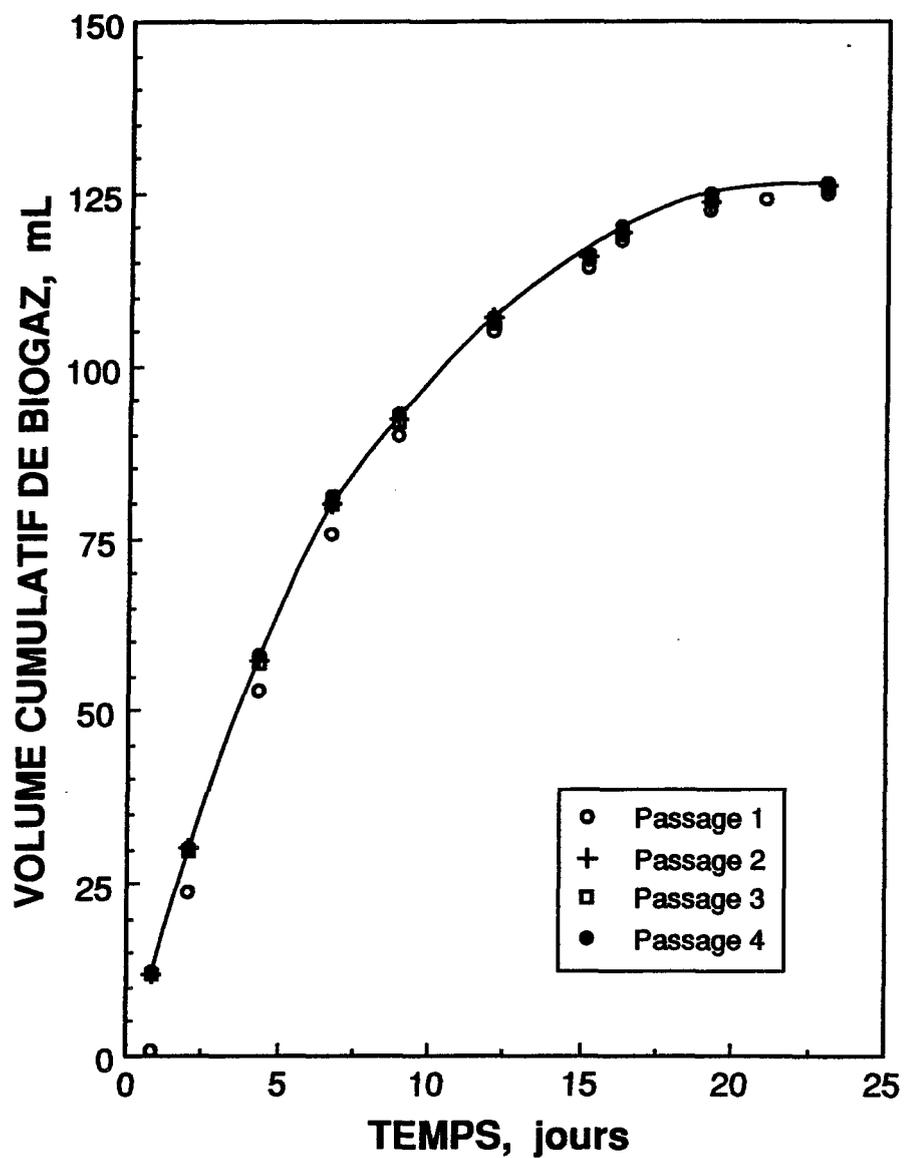


Figure 17: Volume cumulatif de biogaz produit en fonction du temps lors de l'acclimatation des bactéries anaérobies à la solution G

Tableau XV Volume cumulatif de biogaz produit lors de l'acclimatation des bactéries anaérobies à la solution I.

Temps jour	Volume cumulatif, mL			
	Passage 1 mL	Passage 2 mL	Passage 3 mL	Passage 4 mL
0.7	----	8.2	----	8.3
0.8	0	----	8.5	----
1.5	4.0	----	19.8	19.6
1.6	----	19.8	----	----
2.0	17.5	----	----	----
4.2	----	49.7	----	49.9
4.3	47.5	----	50.4	----
6.7	69.9	71.6	72.5	71.9
8.9	85.6	----	----	----
12.0	100.9	104.0	104.9	104.4
15.0	----	113.1	113.7	----
15.1	110.0	----	----	113.0
19.1	118.7	----	124.2	----
20.9	----	123.5	----	123.8
21.0	120.1	----	----	----
23.0	120.9	124.3	124.9	124.5

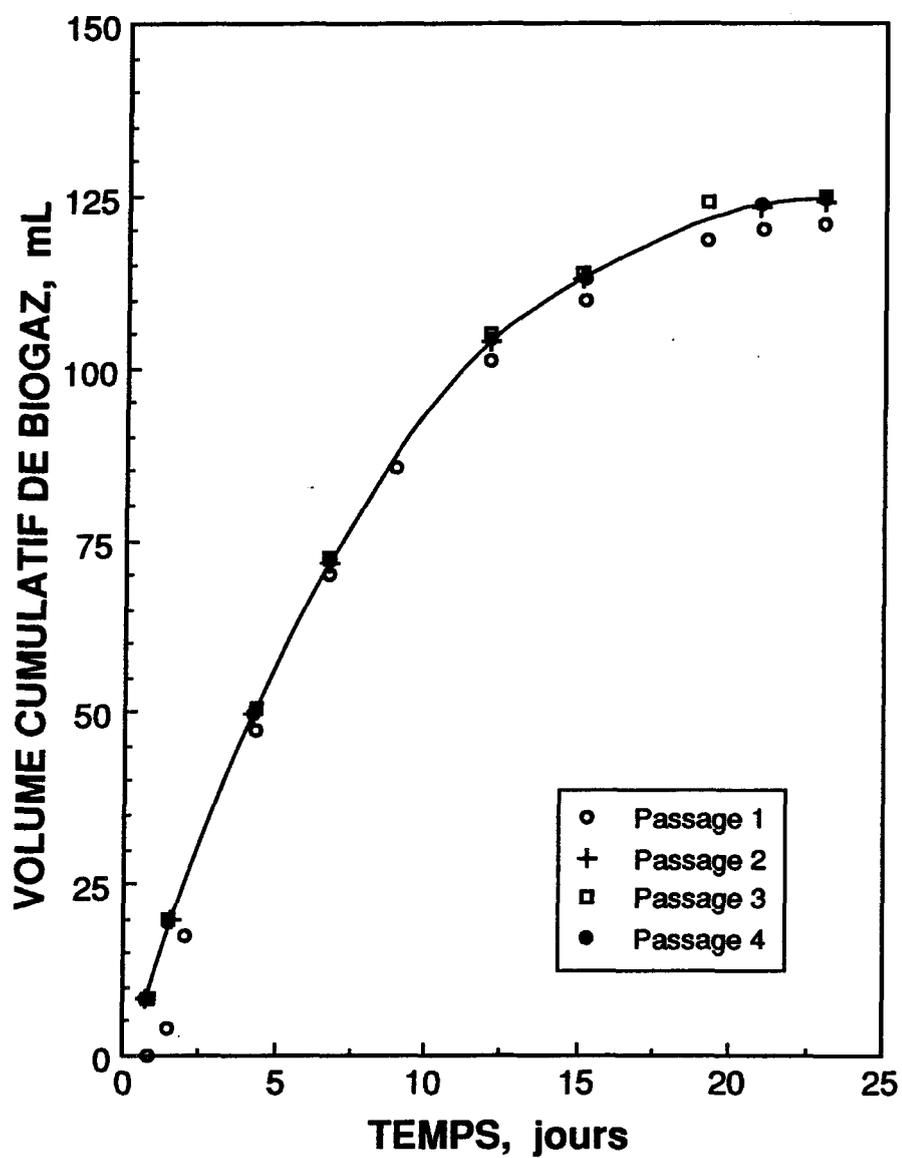


Figure 18: Volume cumulatif de biogaz produit en fonction du temps lors de l'acclimatation des bactéries anaérobies à la solution I

Tableau XVI - Volume cumulatif de biogaz produit lors de l'acclimatation des bactéries anaérobies à la solution J.

Temps jour	Volume cumulatif, mL			
	Passage 1 mL	Passage 2 mL	Passage 3 mL	Passage 4 mL
0.7	0	7.3	7.5	7.4
1.5	0	----	----	----
1.9	----	19.8	----	20.5
2.0	10.0	----	21.6	----
4.1	----	41.3	----	42.0
4.3	37.9	----	42.0	----
6.5	----	64.5	----	64.8
6.7	62.1	----	65.0	----
8.9	77.9	----	80.3	----
9.0	----	80.0	----	80.5
12.0	92.5	----	94.9	----
12.2	----	94.3	----	95.3
16.0	----	105.7	----	----
16.2	104.0	----	106.9	106.5
19.0	----	110.2	110.5	110.6
19.1	108.6	----	----	----
21.0	109.9	111.4	111.9	111.7
23.0	110.4	112.0	112.5	112.5

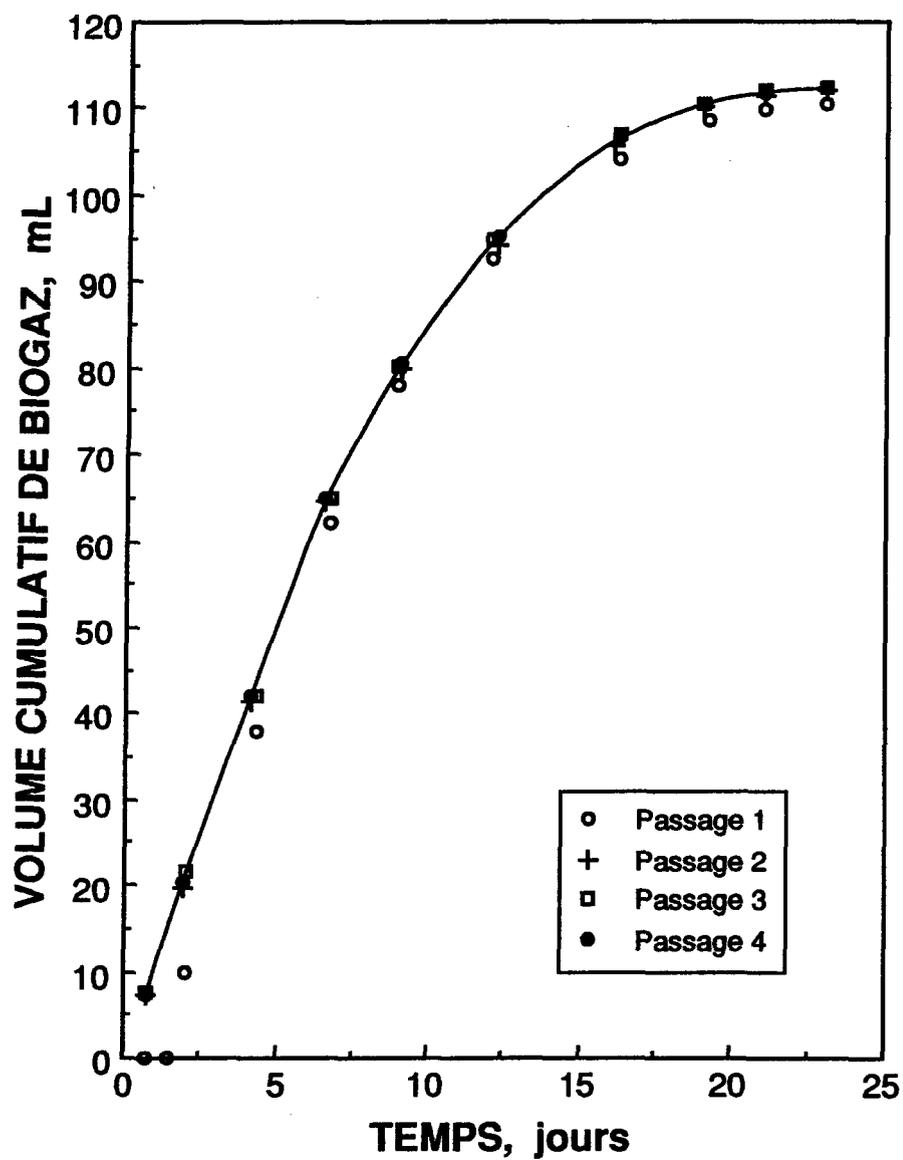


Figure 19: Volume cumulatif de biogaz produit en fonction du temps lors de l'acclimatation des bactéries anaérobies à la solution J

(figures 16 et 19), la période de latence qui est près de 40 heures avec des bactéries non acclimatées (premier passage) disparaît avec des bactéries acclimatées (quatrième passage). Par contre, l'acclimatation des bactéries n'a qu'un faible effet sur le volume de biogaz produit par digestion des différentes solutions (tableaux XI à XVI). En effet, le volume produit après acclimatation (quatrième passage) n'a subi qu'une augmentation minime, de l'ordre de 2%, par rapport au volume de gaz produit avant acclimatation (premier passage).

Le tableau XVII donne les pourcentages de réduction de la DCO, de la xylane et de l'acide déshydroabiétique des solutions synthétiques en utilisant des bactéries acclimatées à ces solutions. L'acclimatation des bactéries n'a qu'une très faible influence de l'ordre de 1 à 3%, sur le degré de réduction de la DCO et de la concentration en xylane (tableaux VII et XVII). Les bactéries acclimatées aux différentes solutions synthétiques traitées donnent une réduction de l'acide déshydroabiétique de l'ordre de 5 à 8% supérieure à la réduction obtenue en utilisant des bactéries non acclimatées aux solutions traitées (tableaux VII et XVII). La composition du biogaz produit lors de la digestion des solutions synthétiques ne dépend pas de l'état de l'acclimatation des bactéries à ces solutions (tableaux VIII et XVIII).

5.3 - Cinétique de la digestion anaérobie

Les tableaux XIX, XX et XXI donnent la DCO ainsi que les concentrations en xylane (S), en acide déshydroabiétique (I) en

Tableau XVII Pourcentage de réduction de la DCO, de la concentration en xylane et de l'acide déshydroabiétique en fonction de la durée du traitement pour des eaux résiduaires synthétiques en utilisant des bactéries acclimatées à celles-ci.

Solution	Durée jour	DCO		Xylane		ADA ¹	
		² (DCO) ₀ mg/L	Réduc- tion %	² S ₀ mg/L	Réduc- tion %	² I ₀ mg/L	Réduc- tion %
B	21.0	3300	93	2270	95	0	--
D	21.0	3415	88	2270	91	40	60
E	21.0	3570	77	2270	79	100	42
G	23.0	5790	93	4550	94	0	--
I	23.0	5900	84	4550	87	40	58
J	23.0	6070	71	4550	74	100	40

1: ADA: acide déshydroabiétique

2: DCO₀, S₀ et I₀: concentrations initiales

Tableau XVIII Volume cumulatif de biogaz, sa composition moyenne en méthane ainsi que le rendement en CH_4 obtenus par digestion anaérobie des différentes solutions synthétiques par des bactéries acclimatées à ces solutions.

Solution	Durée du traitement jour	Biogaz produit		
		Volume cumulatif mL	Composition moyenne en CH_4 %	Rendement en CH_4 m^3 de CH_4 /kg de DCO réduit
B	21.0	75.2	65	0.38
D	21.0	74.7	65	0.39
E	21.0	66.3	65	0.37
G	23.0	126.5	63	0.35
I	23.0	124.5	63	0.38
J	23.0	112.5	63	0.39

Tableau XIX Valeurs de la DCO, de la concentration de xylane, d'acide déshydroabiétique et de biomasse en fonction du temps pour les solutions B et G.

Temps jour	DCO mg/L	Xylane mg/L	ADA ¹ mg/L	Biomasse mg/L	pH
<u>Solution B</u>					
0	3300	2270	0	820	6.7
0.9	2250	1460	0	982	6.5
1.4	1810	1100	0	1070	6.4
1.8	1300	750	0	1154	6.2
2.2	980	630	0	1209	6.1
2.6	890	530	0	1242	6.2
3.0	770	450	0	1267	6.3
4.0	500	330	0	----	6.4
<u>Solution G</u>					
0	5790	4550	0	810	6.7
0.9	4820	3690	0	988	6.5
1.4	4130	3160	0	1115	6.3
1.8	3460	2640	0	1241	6.1
2.2	2990	2300	0	1330	6.0
2.6	2590	2000	0	1405	6.1
3.0	2150	1660	0	1487	6.1
4.0	1480	1070	0	1616	6.2

1: ADA: acide déshydroabiétique

Tableau XX Valeur de la DCO, de la concentration de xylane, d'acide déshydroabiétique et de biomasse en fonction du temps pour les solutions D et I.

Temps Jour	DCO mg/L	Xylane mg/L	ADA ¹ mg/L	Biomasse mg/L	pH
<u>Solution D</u>					
0	3415	2270	40	830	6.7
0.9	2530	1550	37	986	6.5
1.4	2100	1200	36	1062	6.3
1.8	1720	870	35	1128	6.2
2.2	1380	740	34	1194	6.1
2.6	1140	670	31	1238	6.1
3.0	950	570	29	1275	6.2
4.0	610	490	28	1326	6.3
<u>Solution I</u>					
0	5900	4550	40	815	6.7
0.9	4930	3800	38	993	6.5
1.4	4305	3300	37	1108	6.3
1.8	3770	2790	36	1209	6.0
2.2	3310	2450	35	1294	6.0
2.6	2880	2200	32	1373	6.1
3.0	2550	1870	30	1438	6.0
4.0	1830	1230	29	1572	6.2

1: ADA: acide déshydroabiétique

Tableau XXI Valeurs de la DCO, de la concentration de xylane, d'acide déshydroabiétique et de biomasse en fonction du temps pour les solutions E et J.

Temps jour	DCO mg/L	Xylane mg/L	ADA ¹ mg/L	biomasse mg/L	pH
<u>Solution E</u>					
0	3570	2270	100	820	6.7
0.9	2800	1740	97	954	6.4
1.4	2490	1380	96	1004	6.3
1.8	1955	1030	93	1105	6.1
2.2	1590	920	90	1172	6.0
2.6	1330	840	89	1219	6.0
3.0	1130	720	88	1255	6.2
4.0	880	600	86	1296	6.3
<u>Solution J</u>					
0	6070	4550	100	815	6.7
0.9	5250	3950	97	965	6.4
1.4	4700	3460	95	1067	6.1
1.8	4040	2930	93	1190	6.0
2.2	3500	2600	91	1290	5.8
2.6	3100	2360	90	1364	6.0
3.0	2790	2030	89	1422	6.0
4.0	2170	1400	85	1540	6.1

1: ADA: acide déshydroabiétique

biomasse (X) et le pH en fonction du temps lors de la digestion anaérobie des différentes solutions synthétiques. La figure 20 montre le taux de variation de la DCO des solutions traitées en fonction du temps. La vitesse de disparition de la DCO durant les premiers jours diminue en fonction de la concentration de l'acide résinique. Après 1.4 jours, la réduction de la DCO de la solution G (la concentration en acide déshydroabiétique est nulle) est de 1660 mg/L alors qu'elle est de seulement 1370 mg/L pour la solution J (la concentration initiale en acide déshydroabiétique est 100 mg/L). Pour une même solution, la DCO réduite par jour diminue en fonction du temps. Par exemple, lors du traitement de la solution G, la réduction de la DCO passe de près de 1100 mg/L durant le premier jour à seulement 670 mg/L du troisième au quatrième jour de la fermentation. Cette baisse de la performance bactérienne est due au fait que le rapport DCO/X diminue en fonction du temps. Pour la solution G (tableau XIX), le rapport DCO/X est voisin de 7 au début de la fermentation et chute à 1.4 après 3 jours de traitement. La chute du rapport DCO/X en fonction du temps est due non seulement à la diminution de la DCO mais aussi à l'augmentation de la concentration des cellules bactériennes au cours de la fermentation.

Les figures 21, 22 et 23 illustrent la variation de la concentration en xylane en fonction du temps. L'allure générale de ces courbes ressemble beaucoup à celle de la figure 20. Il y a quand même de légères différences car pour une solution donnée,

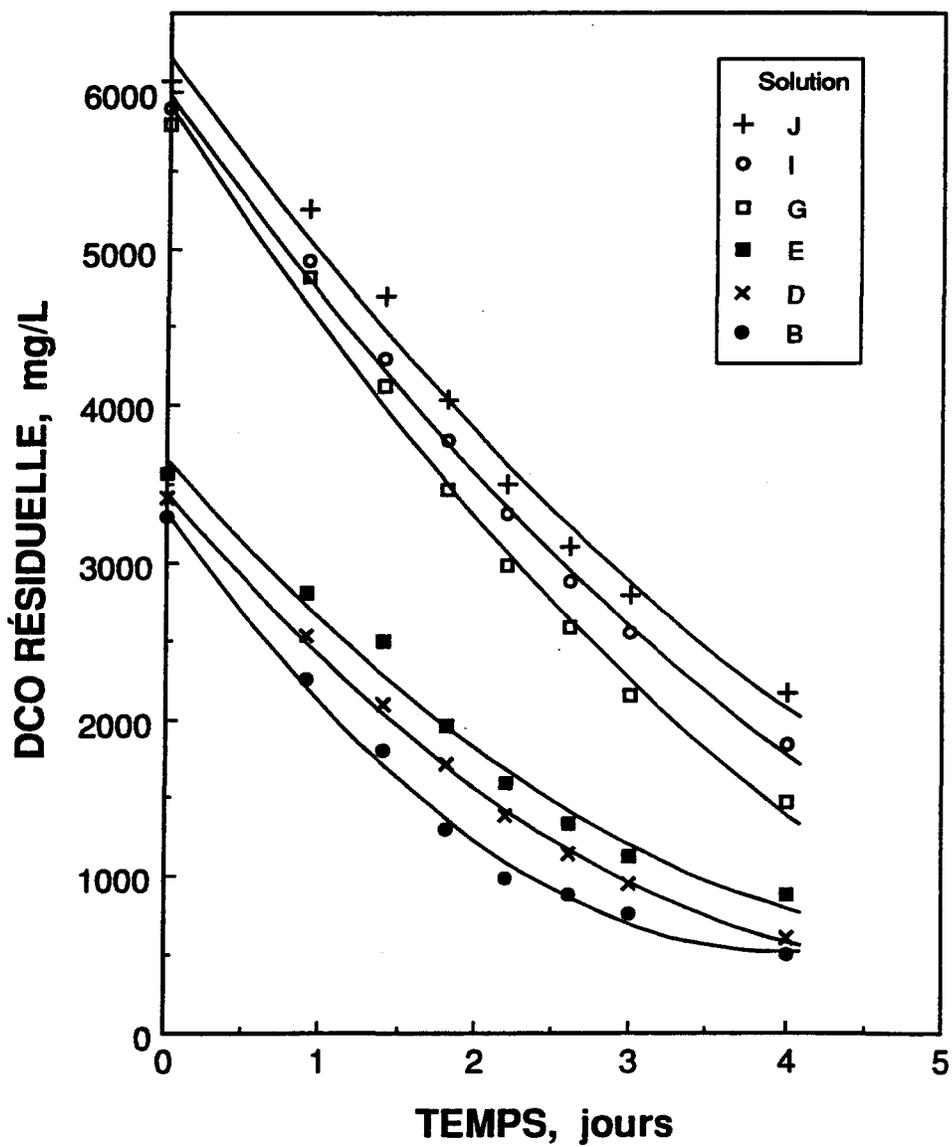


Figure 20: Variation de la DCO en fonction du temps lors de la digestion anaérobie des solutions B, D, E, G, I et J

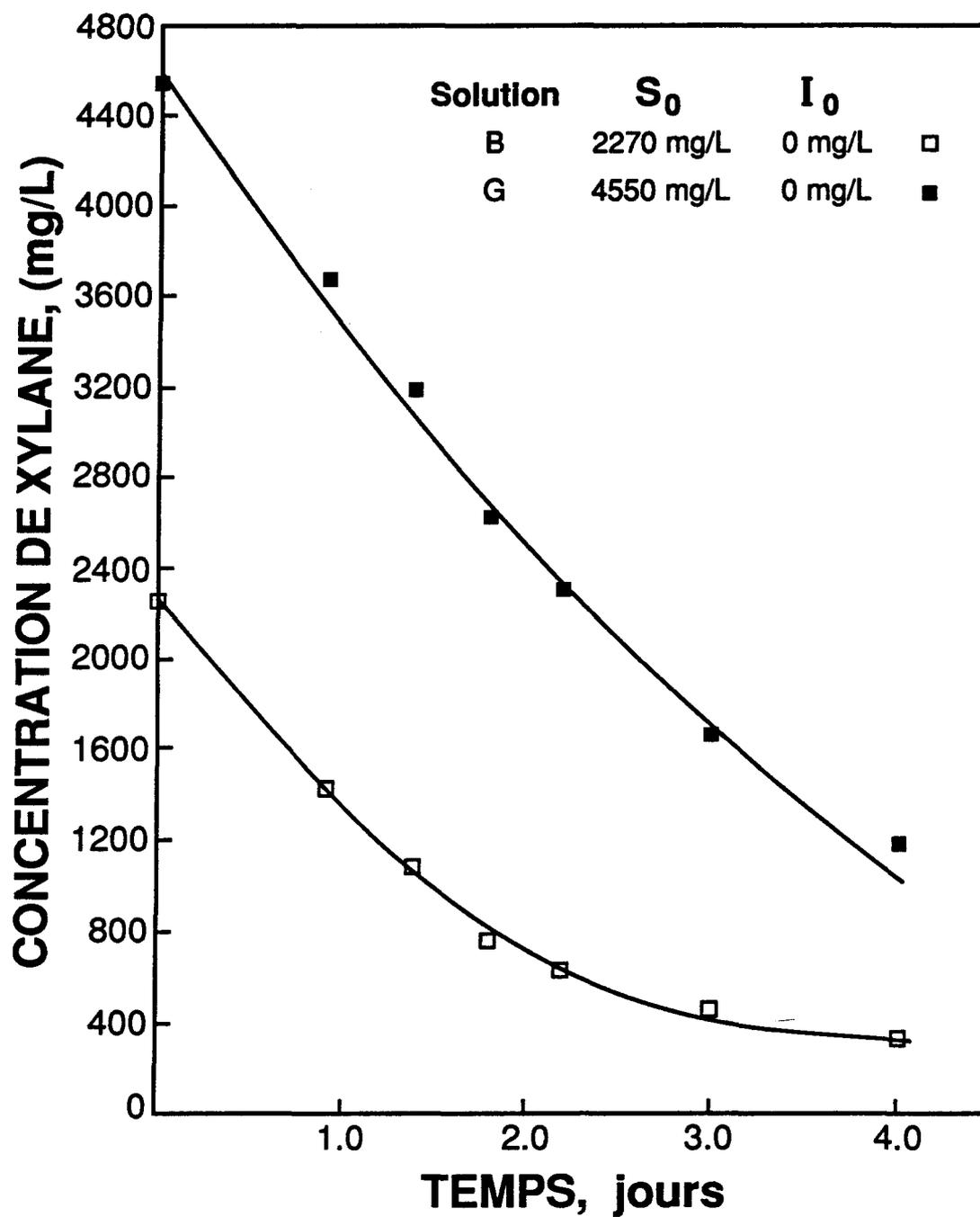


Figure 21: Variation de la concentration de xylane en fonction du temps pour les solutions B et G.

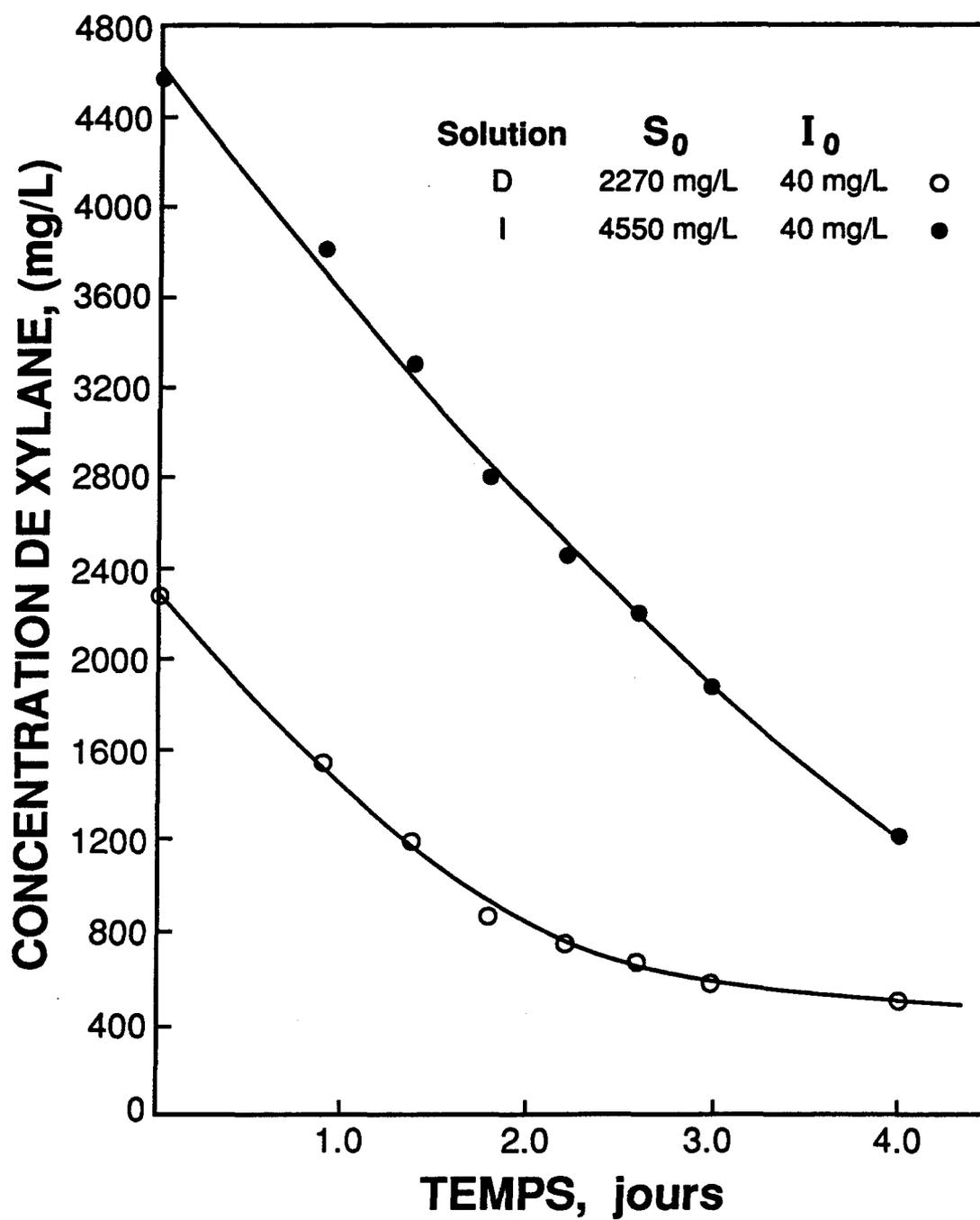


Figure 22: Variation de la concentration de xylane en fonction du temps pour les solutions D et I.

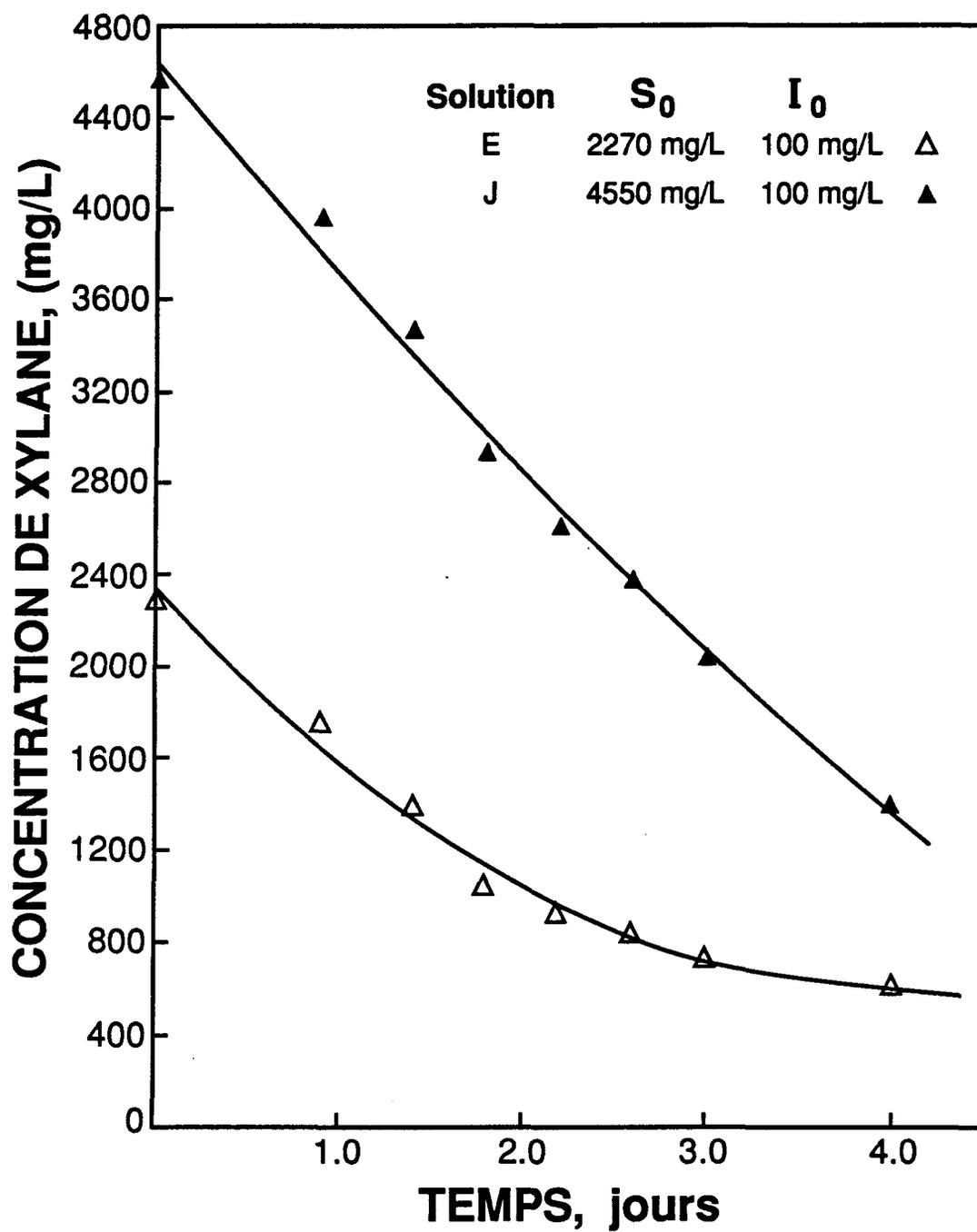


Figure 23: Variation de la concentration de xylane en fonction du temps pour les solutions E et J.

le rapport X/DCO varie légèrement en fonction du temps. Il faut se rappeler que la DCO est une mesure globale influencée directement par les concentrations résiduelles de xylane, d'acide déshydroabiétique et celles de tous les composés intermédiaires formés durant la digestion.

La figure 24 montre la variation de la concentration des cellules bactériennes pendant la digestion des solutions synthétiques. Les cellules bactériennes utilisent une partie de la matière organique biodégradée pour se reproduire et une autre partie du substrat est transformée en biogaz. La croissance bactérienne est légèrement ralentie par une augmentation de la concentration de l'acide déshydroabiétique. En effet, cette substance est reconnue comme inhibitrice de la croissance bactérienne.

Contrairement à la xylane, l'acide déshydroabiétique est difficilement biodégradée par les bactéries anaérobies durant 4 jours de traitement. La concentration de cet inhibiteur varie de façon linéaire durant cet intervalle de 4 jours.

Les tableaux XIX, XX et XXI montrent également la valeur du pH durant les 4 premiers jours de la fermentation. Le pH atteint un minimum au début de la fermentation, puis augmente par la suite. Cette baisse du pH est due à la transformation, par les bactéries acidogènes, des substrats organiques biodégradés en acides gras volatils (voir paragraphe 2.1.2). La solution J présente, après 2.2 jours de digestion, un pH plus bas que celui des autres solutions. Cette faible valeur du pH de la solution J est due à

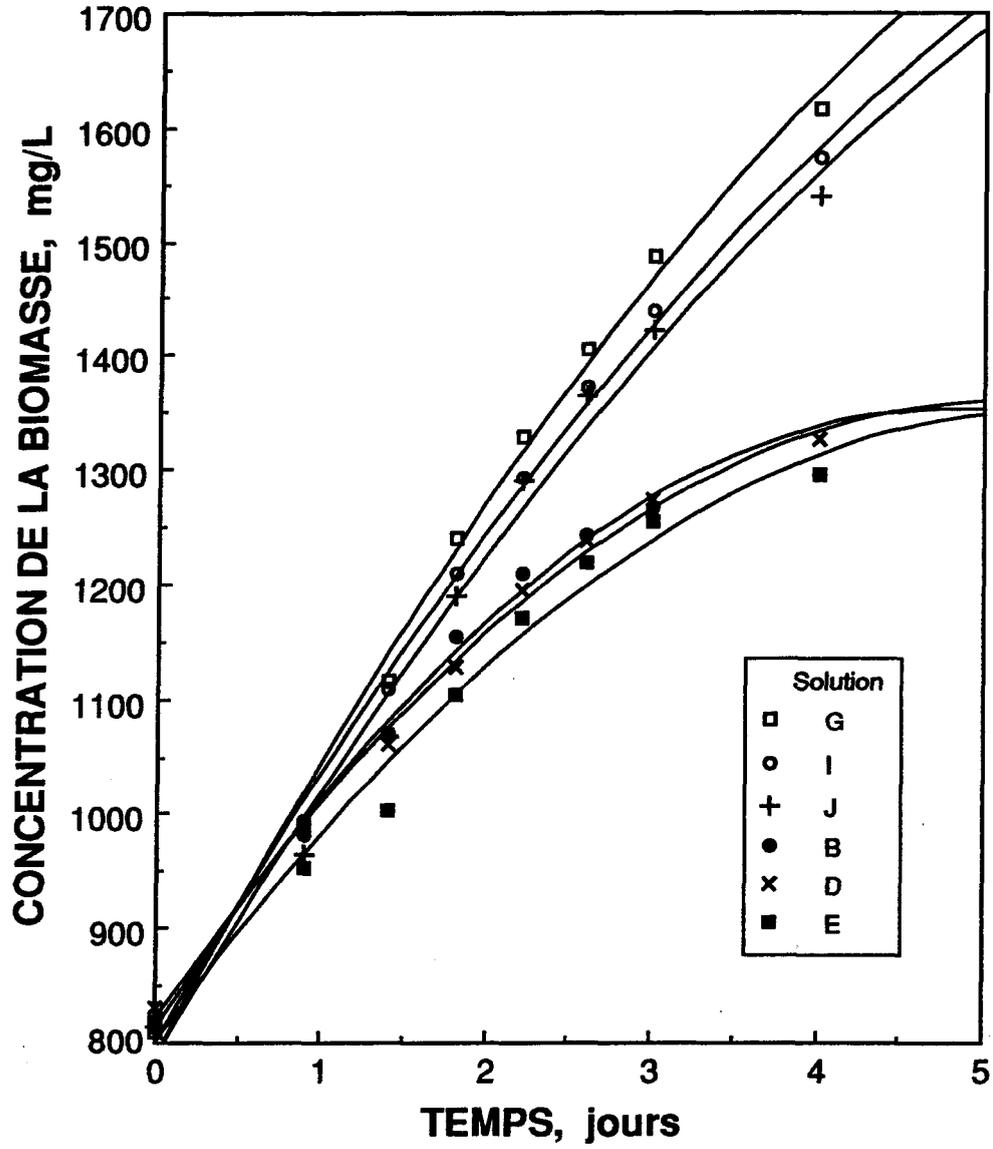


Figure 24: Variation de la concentration de la biomasse en fonction du temps pour les solutions B, D, E, G, I et J

la présence d'une grande concentration d'acide déshydro-abiétique (100 mg/L). Ce dernier est toxique pour les bactéries anaérobies. Les bactéries méthanogènes consommatrices des acides volatils sont grandement affectées par la toxicité des substrats (Gunnerson et Stuckey, 1986a), d'où une accumulation d'acides volatils et une baisse du pH.

Le tableau XXII donne la composition moyenne en méthane du biogaz produit lors de la digestion anaérobie des différentes solutions synthétiques. Durant les 4 premiers jours de la fermentation, pour une même solution synthétique, la composition moyenne en méthane du biogaz produit varie peu en fonction du temps (tableau XXII). Cependant, la teneur moyenne en méthane du biogaz diminue légèrement avec l'augmentation du rapport C_S / C_M . Les xylanes produisent un biogaz contenant 60% de méthane comparative-ment à 78% de méthane pour le méthanol (tableau VIII).

Les tableaux XXIII, XXIV et XXV montrent les valeurs calculées de V' (équation (2.1)), de V (équation (2.4)), de dX/dt et de μ (équation (2.8)) en fonction du temps pour les solutions B et G, D, I et E et J. Les dérivées de S et de X par rapport au temps ont été calculées en évaluant, pour chacune des solutions et des deux variables, la dérivée d'une équation du second degré (pour S ou X vs le temps) obtenue par la méthode des moindres carrés.

Comme indiqué au paragraphe 2.2.1, il existe plusieurs modèles pour étudier la cinétique des réactions enzymatiques. Plusieurs

Tableau XXII Concentration moyenne en méthane dans le biogaz (% en volume) produit en fonction du temps lors de la digestion anaérobie des solutions synthétiques.

Temps Jour	Concentration moyenne en méthane, % en volume					
	Solutions					
	B	D	E	G	I	J
0.9	63	64	63	60	61	61
1.4	64	64	64	61	62	61
1.8	64	64	64	61	62	62
2.2	64	65	64	62	63	62
2.6	65	65	65	62	63	63
3.0	65	65	65	63	63	63
4.0	65	65	65	63	63	63

Tableau XXIII Valeurs calculées de V' , V , dX/dt et μ en fonction du temps pour les solutions B et G

Solution	Temps jour	V' mg/L-jour	V jour ⁻¹ (1)	dX/dt mg/L-jour	μ jour ⁻¹
B	0	1055.2	1.29	229.4	0.280
	0.9	796.2	0.81	184.4	0.188
	1.4	652.3	0.61	159.4	0.149
	1.8	537.2	0.47	139.4	0.121
	2.2	422.1	0.35	119.4	0.099
	2.6	310.0	0.25	99.4	0.080
	3.0	150.0	0.12	79.4	0.063
	4.0	32.5	----	----	-----
G	0	1198.7	1.48	275.4	0.340
	0.9	1061.7	1.07	246.6	0.249
	1.4	985.6	0.88	230.5	0.207
	1.8	924.7	0.75	217.7	0.175
	2.2	863.8	0.65	204.8	0.154
	2.6	803.0	0.57	192.0	0.137
	3.0	742.1	0.50	179.2	0.120
	4.0	589.9	0.37	147.1	0.091

(1) Rigoureusement, les unités sont: mg de xylane/mg de bactéries -jour.

Tableau XXIV Valeurs calculées de V' , V , dx/dt et μ en fonction du temps pour les solutions D et I.

Solution	Temps jour	v' mg/L-jour	V jour ⁻¹ (1)	dx/dt mg/L-jour	μ jour ⁻¹
D	0	983.6	1.19	210.3	0.253
	0.9	741.6	0.75	173.3	0.176
	1.4	607.2	0.57	152.8	0.144
	1.8	526.7	0.47	136.3	0.121
	2.2	347.5	0.29	119.9	0.100
	2.6	217.5	0.18	103.4	0.084
	3.0	155.0	0.12	87.0	0.068
	4.0	40.0	0.030	45.9	0.035
I	0	1072.4	1.32	251.2	0.308
	0.9	973.6	0.98	226.3	0.228
	1.4	918.8	0.83	212.5	0.192
	1.8	874.9	0.72	201.4	0.167
	2.2	831.0	0.64	190.3	0.147
	2.6	787.2	0.57	179.2	0.131
	3.0	743.3	0.52	168.1	0.117
	4.0	633.6	0.40	140.4	0.089

(1) Rigoureusement, les unités sont: mg de xylane/mg de bactéries -jour.

Tableau XXV Valeurs calculées de V' , V , dx/dt et μ en fonction du temps pour les solutions E et J.

Solution	Temps jour	V' mg/L-jour	V jour ⁻¹ (1)	dx/dt mg/L-jour	μ jour ⁻¹
E	0	844.5	1.03	200.5	0.245
	0.9	658.3	0.69	167.8	0.176
	1.4	554.8	0.55	149.6	0.149
	1.8	472.1	0.43	135.1	0.122
	2.2	389.3	0.33	120.6	0.103
	2.6	306.5	0.25	106.0	0.087
	3.0	223.8	0.18	91.4	0.073
	4.0	16.9	0.013	55.0	0.042
J	0	970.2	1.19	247.0	0.303
	0.9	903.2	0.94	222.8	0.231
	1.4	866.1	0.81	209.3	0.196
	1.8	836.3	0.70	198.6	0.167
	2.2	806.5	0.63	187.8	0.146
	2.6	776.8	0.57	177.0	0.130
	3.0	747.0	0.53	166.2	0.117
	4.0	672.7	0.44	139.3	0.090

(1) Rigoureusement, les unités sont: mg de xylane/mg de bactéries -jour.

de ces modèles dérivent de l'équation de Michaelis-Menten (équation (2.1)). Les modèles qui sont représentés respectivement par les équations (2.1), (2.4), (2.6), (2.8) et (2.10) ne conviennent pas pour représenter les valeurs calculées de V' , V ou μ pour les solutions utilisées. En effet, les graphiques de Lineweaver-Burk de ces modèles, c'est-à-dire les équations (2.2), (2.5), (2.7), (2.9) et (2.11) ne donnent pas, pour chacune des paires de solutions, soit B et G, D et I et E et J, une droite unique. Par exemple, la solution B ne diffère de la solution G que par la concentration initiale de xylane et de même pour les deux autres paires. On doit donc s'attendre à ce que les résultats des solutions B et G soient regroupés autour d'une droite unique si on utilise un diagramme de Lineweaver-Burk et de même, pour les solutions D et I et E et J.

Nous proposons deux équations modifiées pour représenter respectivement la vitesse spécifique de biodégradation du xylane et la vitesse spécifique de croissance bactérienne en fonction de la concentration du substrat principal, soit le xylane, et de la concentration de la biomasse. Par analogie avec l'équation (2.6), nous proposons de remplacer le terme S/X par S/X^2 , pour représenter la vitesse spécifique de biodégradation du xylane, soit l'équation suivante:

$$V = V_m \frac{(S/X^2)}{K_1 + (S/X^2)} \quad (5.1)$$

où V : mg xylane/mg biomasse -jour;

V_m : mg xylane/mg biomasse -jour;

S : mg xylane/L;

X : mg biomasse/L;

K_1 : constante, mg xylane $-L/(mg \text{ biomasse})^2$.

L'équation (5.1) peut s'écrire:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_m} + \frac{K_1}{V_m} \cdot \frac{1}{S/X^2} \quad (5.2)$$

Le tableau XXVI regroupe les valeurs utilisées pour tracer les diagrammes de Lineweaver-Burk. Les figures 25, 26 et 27 présentent ces résultats sous la forme de l'équation (5.2). Cinq points ont été rejetés dans le cas où la valeur de la concentration de xylane est faible. Dans ce cas, la valeur de $-dS/dt$ devient petite et le terme $1/V$ augmente très rapidement.

L'équation (5.1) représente assez bien la vitesse spécifique de biodégradation de la xylane par comparaison avec les autres équations déjà mentionnées: (2.1), (2.4) et (2.6). Contrairement aux modèles original (équation (2.1)) et modifié (équation (2.3)) de Michaelis-Menten, l'équation (5.1) n'a pas le même fondement microbiologique. L'équation (5.1) représente la vitesse spécifique de biodégradation de la xylane en présence d'un inhibiteur, lui aussi partiellement biodégradé, à l'aide d'une culture mixte de bactéries comprenant plusieurs espèces. Les modèles cités auparavant ont été développés pour représenter la vitesse de biodégradation d'un seul substrat, avec ou sans inhibiteur, à l'aide d'une seule espèce bactérienne.

Tableau XXVI Valeurs utilisées pour tracer les diagrammes
Lineweaver-Burk dans le cas de la vitesse de
biodégradation de la xylane.

$1/(S/X^2)$	$1/V$	$1/(S/X^2)$	$1/V$	$1/(S/X^2)$	$1/V$
Solution B		Solution D		Solution E	
296.2	0.779	303.5	0.844	296.2	0.971
660.5	1.233	627.2	1.329	523.1	1.449
1040.8	1.640	939.9	1.749	730.4	1.809
1775.6	2.148	1462.5	2.142	1185.5	2.340
2320.1	2.865	1926.5	3.436	1493.0	3.011
2910.5	4.005				
Solution G		Solution I		Solution J	
144.2	0.676	146.0	0.760	146.0	0.840
264.5	0.931	259.5	1.020	235.7	1.068
393.4	1.132	372.0	1.206	329.0	1.232
583.4	1.342	523.9	1.382	483.3	1.423
769.1	1.540	683.4	1.557	640.0	1.600
987.0	1.749	856.9	1.744	788.3	1.755
1332.0	2.004	1105.8	1.934	996.1	1.904
2440.6	2.739	2009.1	2.481	1694.0	2.290

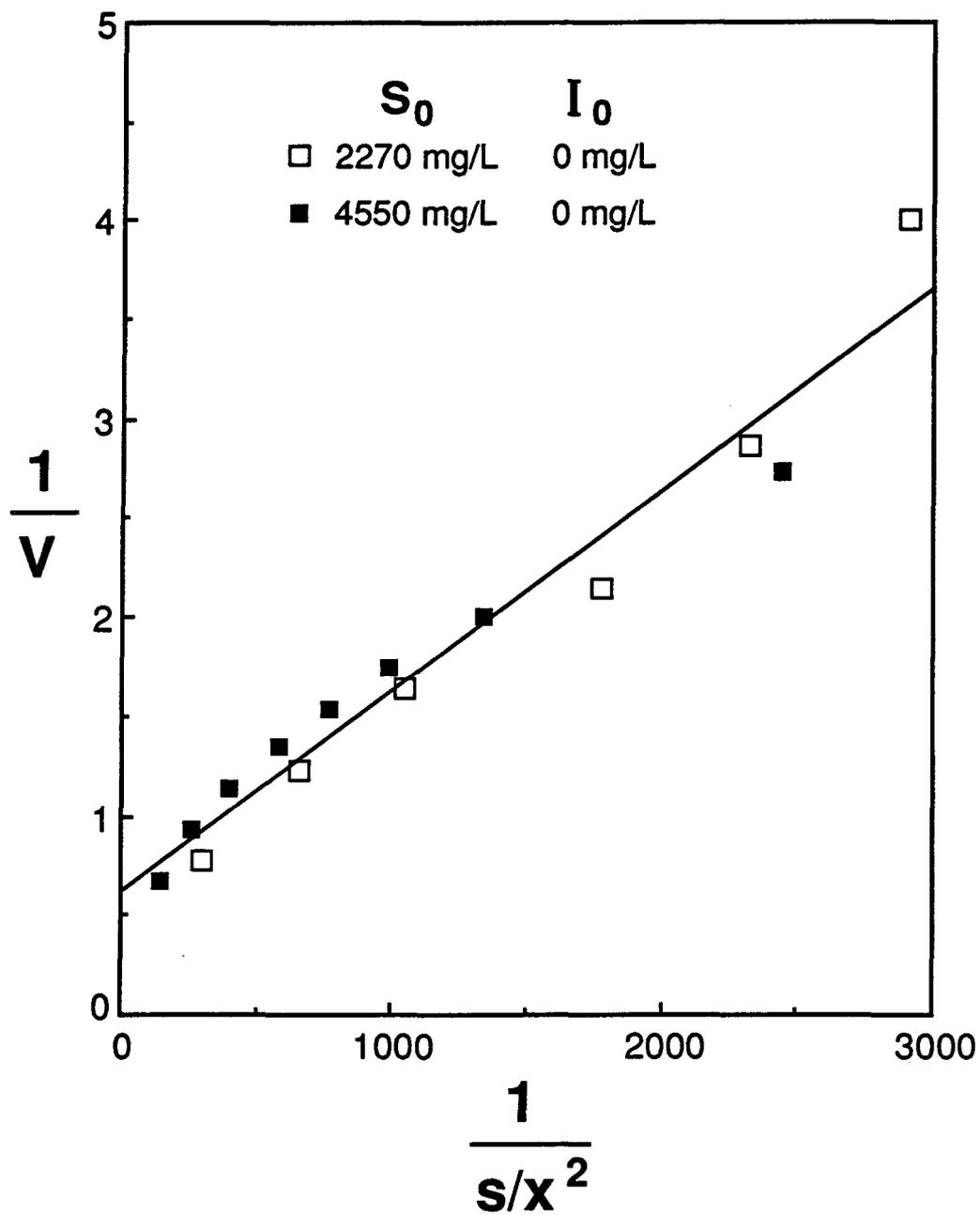


Figure 25: Graphique de Lineweaver-Burk, pour les solutions B et G ($I_0 = 0 \text{ mg/L}$), à partir de l'équation 5.1.

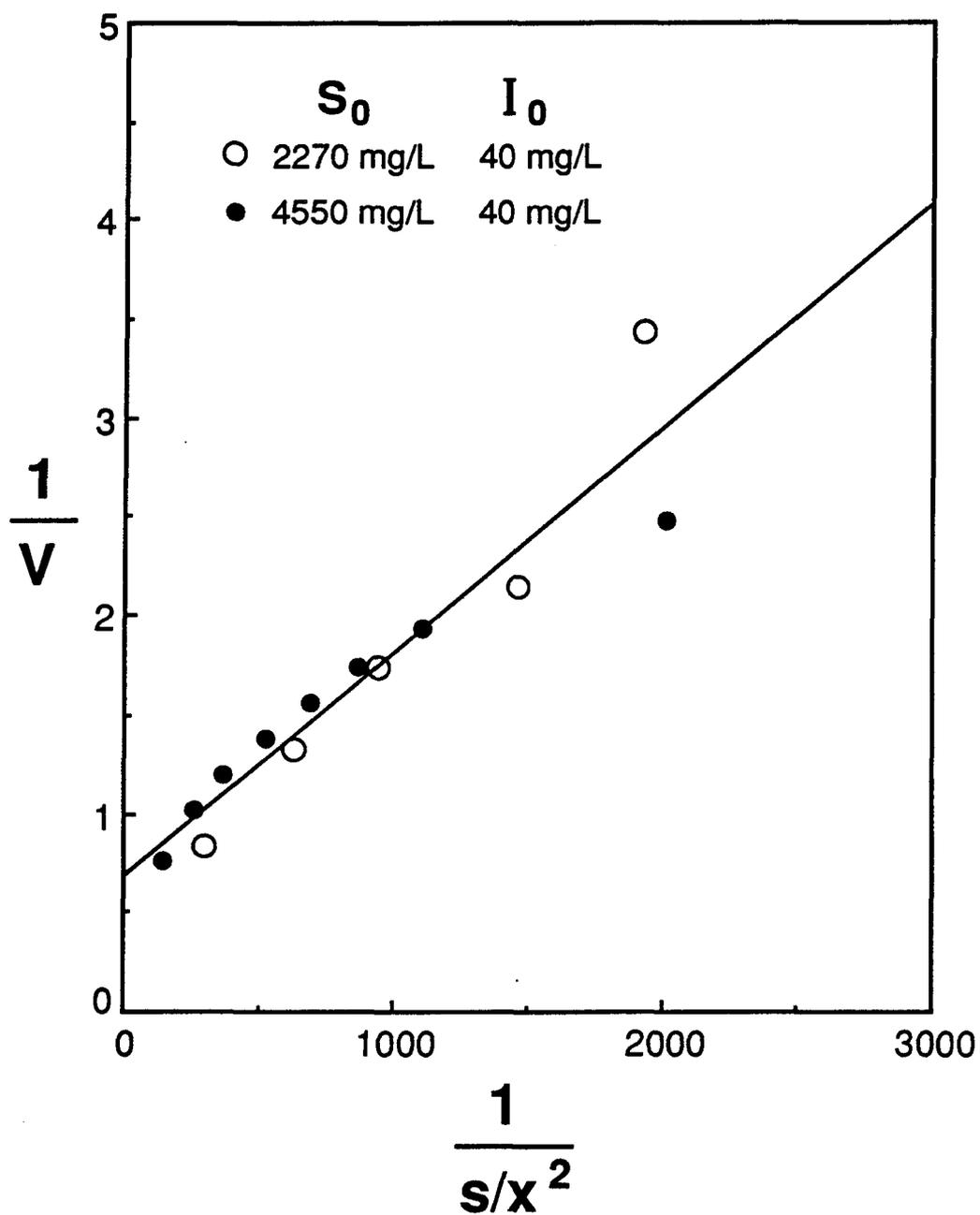


Figure 26: Graphique de Lineweaver-Burk, pour les solutions D et I ($I_0 = 40 \text{ mg/L}$), à partir de l'équation 5.1.

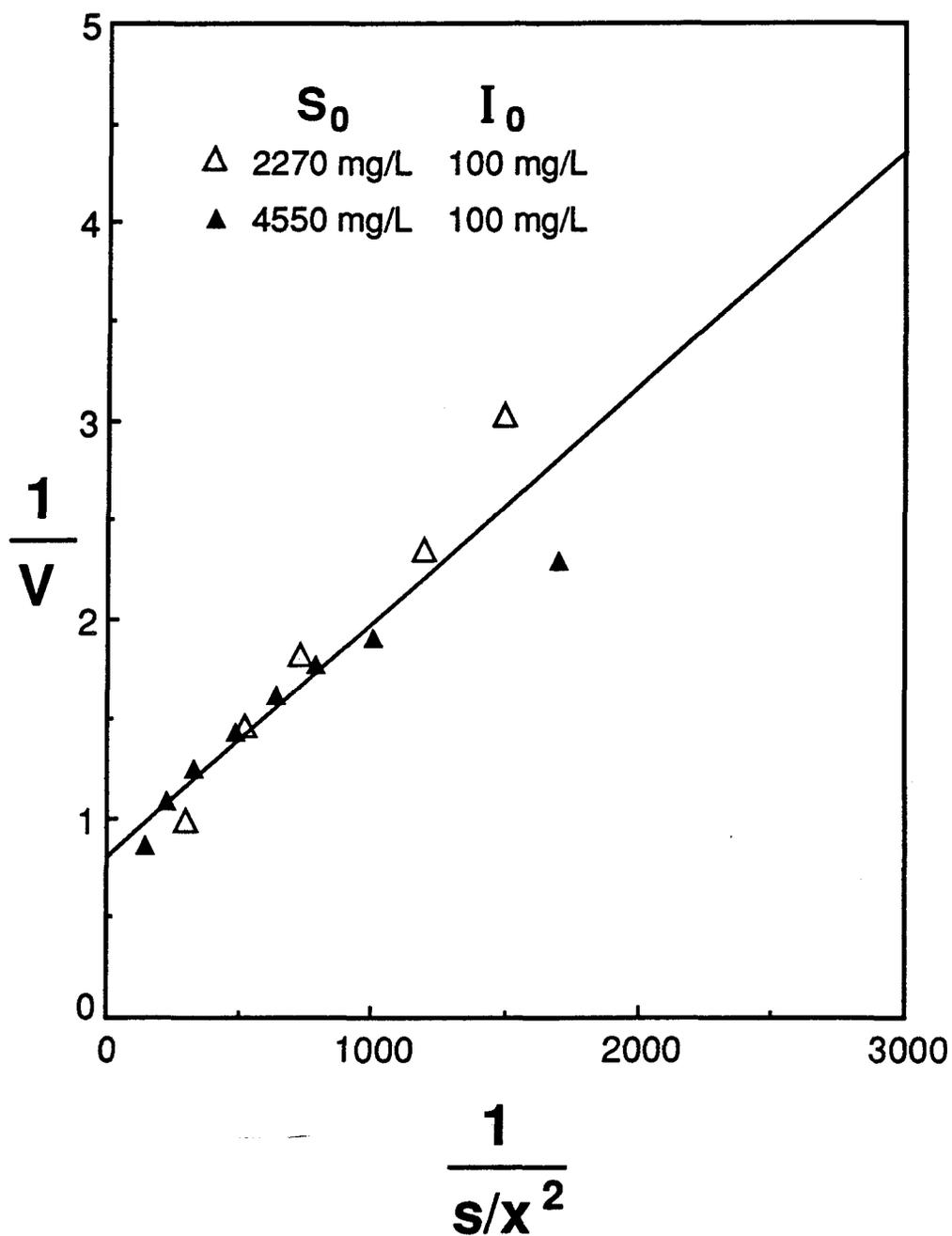


Figure 27: Graphique de Lineweaver-Burk, pour les solutions E et J ($I_0 = 100$ mg/L), à partir de l'équation 5.1.

Par analogie avec l'équation (5.1), nous proposons de remplacer le terme S/X du modèle de Contois (équation (2.10)) par S/X^2 , pour représenter la vitesse spécifique de croissance bactérienne, soit l'équation suivante:

$$\mu = \mu_m \frac{S/X^2}{K_2 + (S/X^2)} \quad (5.3)$$

ou

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_m} + \frac{K_2}{\mu_m} \cdot \frac{1}{(S/X^2)} \quad (5.4)$$

où μ : jour⁻¹

μ_m : jour⁻¹

S : mg xylane/L

X : mg biomasse/L

K_2 : constante, mg xylane -L/(mg biomasse)²

Le tableau XXVII regroupe les valeurs utilisées pour tracer les diagrammes de Lineweaver-Burk. Les figures 28, 29 et 30 présentent ces résultats sous la forme de l'équation (5.4). Deux points ont été rejetés dans le cas où la valeur de la concentration de la biomasse (X) n'augmente pratiquement plus. Dans ce cas, la valeur de dX/dt devient petite et le terme $1/\mu$ augmente très rapidement.

L'équation (5.3) représente assez bien la vitesse spécifique de croissance bactérienne, par comparaison avec les autres

Tableau XXVII Valeurs utilisées pour tracer les diagrammes
Lineweaver-Burk dans le cas de la vitesse de
biodégradation de la croissance bactérienne.

$1/(S/X^2)$	$1/\mu$	$1/(S/X^2)$	$1/\mu$	$1/(S/X^2)$	$1/\mu$
Solution B		Solution D		Solution E	
296.2	3.57	303.5	3.94	296.2	4.09
660.5	5.32	627.2	5.70	523.1	5.69
1040.8	6.71	939.9	6.96	730.4	6.71
1775.6	8.27	1462.5	8.28	1185.5	8.18
2320.1	10.12	1926.5	9.96	1493.0	9.73
2910.5	12.42	2287.5	11.97	1769.0	11.51
3567.3	15.96	2852.0	14.66	2187.5	13.68
Solution G		Solution I		Solution J	
144.2	2.94	146.0	3.24	146.0	3.30
264.5	4.01	259.5	4.39	235.7	4.33
393.4	4.84	372.0	5.22	329.0	5.10
583.4	5.70	523.9	6.01	483.3	6.00
769.1	6.49	683.4	6.79	640.0	6.88
987.0	7.32	856.9	7.66	788.3	7.71
1332.0	8.30	1105.8	8.56	996.1	8.56
2440.6	10.49	2009.1	11.20	1694.0	11.05

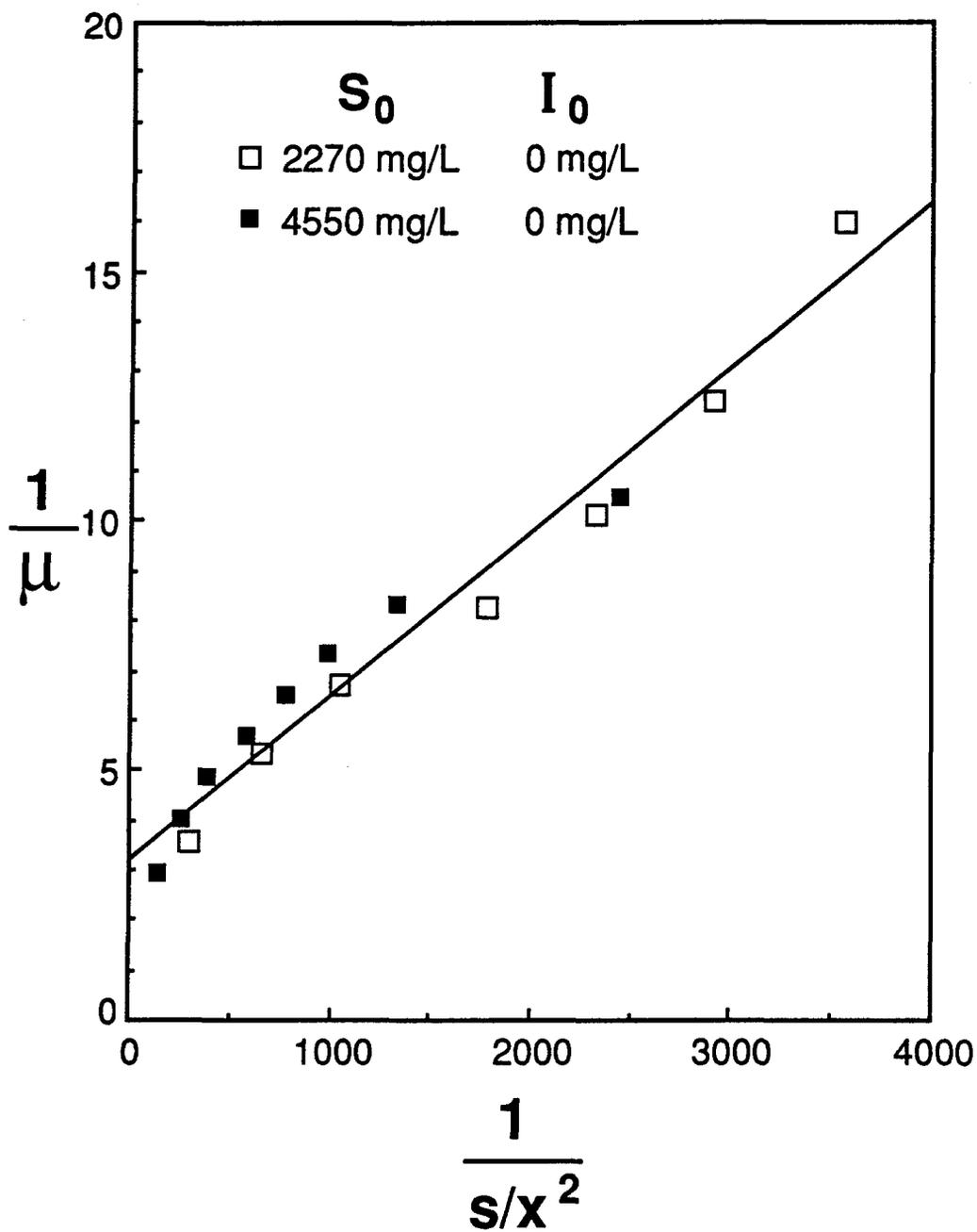


Figure 28: Graphique de Lineweaver-Burk, pour les solutions B et G ($I_0 = 0$ mg/L), à partir de l'équation 5.3.

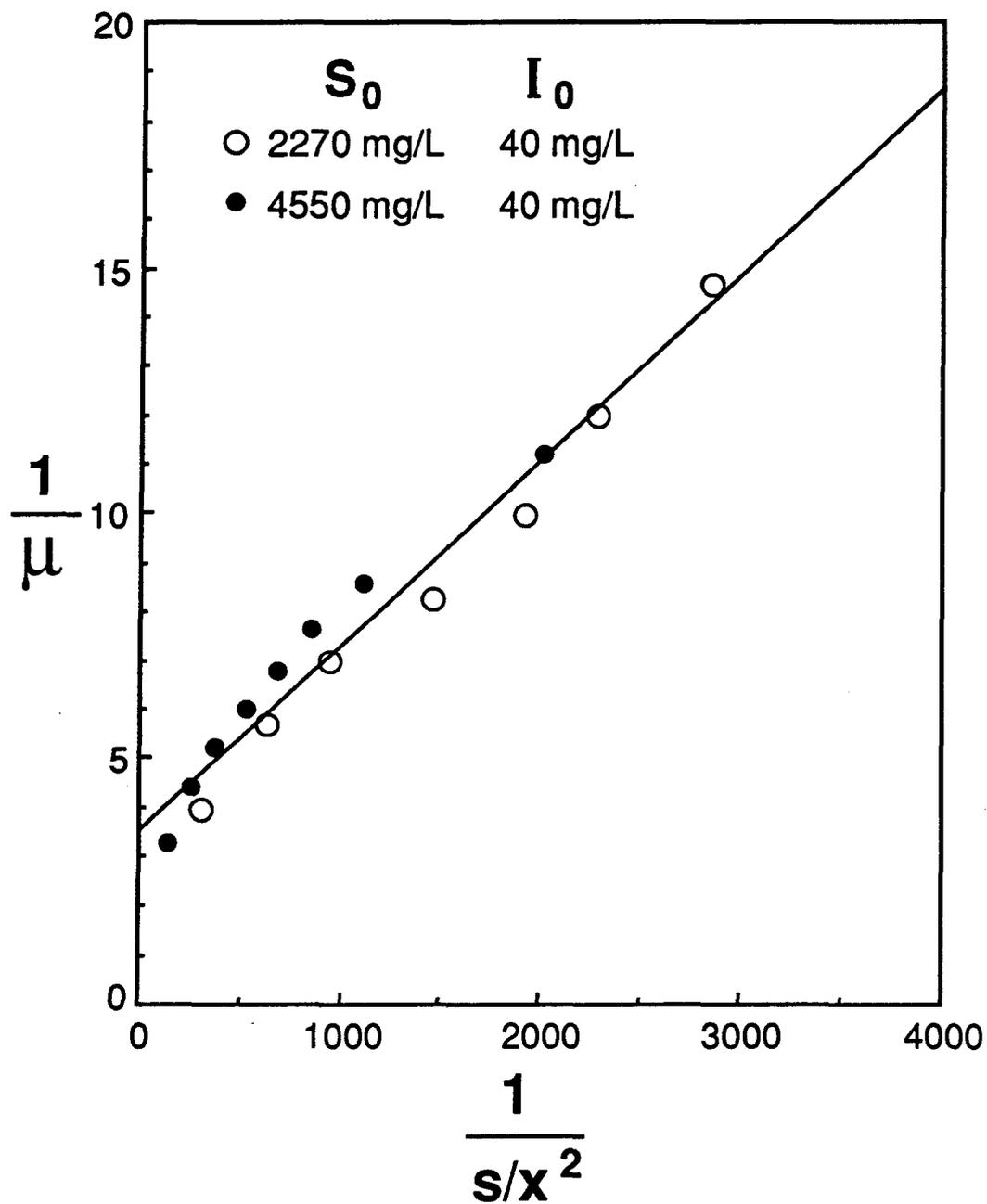


Figure 29: Graphique de Lineweaver-Burk, pour les solutions D et I ($I_0 = 40$ mg/L), à partir de l'équation 5.3.

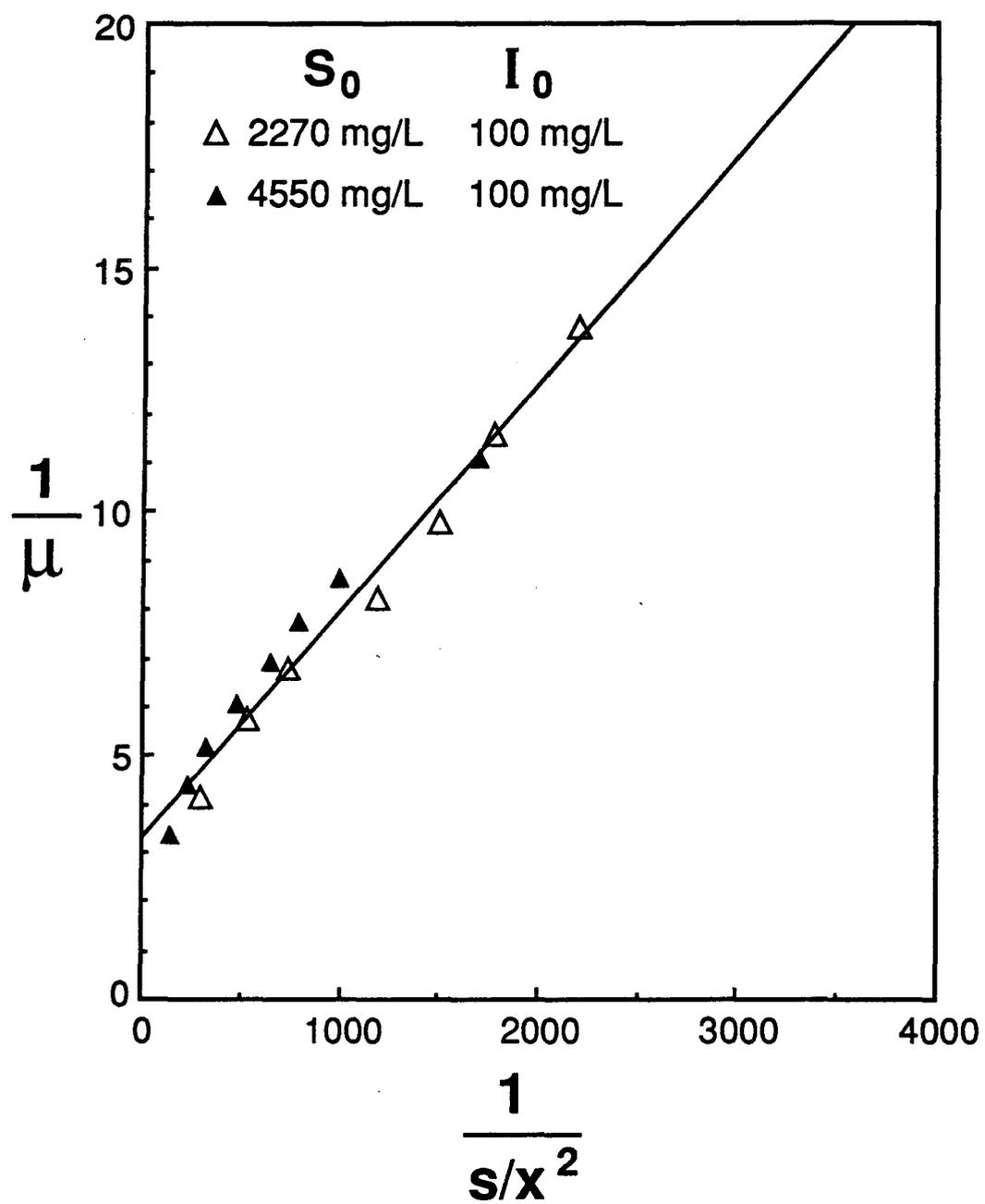


Figure 30: Graphique de Lineweaver-Burk, pour les solutions E et J ($I_0 = 100$ mg/L), à partir de l'équation 5.3.

équations déjà mentionnées: (2.8) et (2.10). Comme pour l'équation précédente proposée, la comparaison de l'équation (5.3) avec l'équation (2.8) de Monod est difficile. L'équation de Monod (1942) a été développé pour représenter la croissance bactérienne d'une souche pure alors que le présent contexte expérimental est tout à fait différent.

Les constantes cinétiques V_m , K_1 , μ_m et K_2 ont été calculées à partir des valeurs des ordonnées à l'origine et des pentes des droites des figures 25, 26, 27, 28, 29 et 30. Ces droites ont été obtenues par la méthode des moindres carrés.

Les tableaux XXVIII et XXIX montrent l'influence de la concentration initiale de l'acide déshydroabiétique sur les constantes cinétiques V_m et K_1 de l'équation (5.1) ainsi que μ_m et K_2 de l'équation (5.3). L'acide déshydroabiétique a un effet inhibiteur car l'augmentation de sa concentration dans les solutions synthétiques provoque une variation des constantes cinétiques V_m et K_1 ainsi que μ_m et K_2 .

Dans le cas de la vitesse spécifique de biodégradation du substrat, l'augmentation de la concentration initiale (ou sa valeur moyenne) d'acide déshydroabiétique dans les solutions synthétiques provoque une diminution à la fois de V_m et de K_1 . Par rapport aux phénomènes d'inhibition de réactions enzymatiques, on peut suggérer que de telles variations de V_m et de K_1 impliquent une inhibition de type incompétitive. On ne peut guère pousser plus loin l'analyse car les effets des divers types d'inhibition (section 2.2.5) sur les constantes cinétiques découlent de l'équation

Tableau XXVIII Valeurs des constantes cinétiques V_m et K_1 , en fonction de la concentration initiale de l'acide déshydroabiétique.

I_0 mg/L	V_m mg xylane/ mg biomasse-jour	K_1 mg xylane-L/ (mg biomasse) ²
0 (solutions B et G)	1.62	1.63×10^{-3}
40 (solutions D et I)	1.46	1.65×10^{-3}
100 (solutions E et J)	1.25	1.49×10^{-3}

Tableau XXIX Valeurs des constantes cinétiques μ_m et K_2 en fonction de la concentration initiale de l'acide déshydroabiétique.

I_0 mg/L	μ_m jour ⁻¹	K_2 mg xylane-L/ (mg biomasse) ²
0 (solutions B et G)	0.31	1.03×10^{-3}
40 (solutions D et I)	0.29	1.08×10^{-3}
100 (solutions E et J)	0.30	1.41×10^{-3}

originale de Michaelis-Menten (équation (2.1)). Dans cette équation, il s'agit de vitesse de biodégradation d'un substrat (V') et non de sa vitesse spécifique ($V = V'/X$). De plus, l'équation de Michaelis-Menten ne contient pas le terme S/X^2 .

Dans le cas de la vitesse spécifique de croissance bactérienne, l'augmentation de la concentration initiale (ou sa valeur moyenne) d'acide déshydroabiétique dans les solutions synthétiques cause une augmentation de K_2 alors que μ_m ne change pratiquement pas. Pour cette plage de concentration, l'acide déshydroabiétique diminue donc la vitesse spécifique de croissance sans affecter appréciablement la vitesse spécifique maximale de croissance. Si on veut faire une analogie avec l'inhibition de réactions enzymatiques, on pourrait suggérer qu'il s'agit d'une inhibition de type compétitif en ce qui concerne la croissance bactérienne.

5.4 Rendement en biomasse

Le rendement en biomasse Y a une signification plutôt limitée dans notre cas. Une solution synthétique est constituée initialement d'un substrat principal (xylane), d'un substrat secondaire (méthanol), d'un inhibiteur (acide déshydroabiétique) et d'une certaine quantité de biomasse. La biodégradation de la xylane implique nécessairement la formation de plusieurs substances intermédiaires avant d'en arriver à la production finale du biogaz de sorte qu'il est plausible d'imaginer que la xylane n'est pas nécessairement la substance la plus directement assimilée.

L'utilisation de l'équation (2.13), en se basant sur la consommation de la xylane, conduit à des valeurs anormalement

élevées pour Y, dépassant même l'unité, surtout pour les solutions synthétiques B, D et E. Dans ces cas, la valeur de $(-dS/dt)$ devient petite (la xylane est presque complètement épuisée) de sorte que l'assimilation se produit à partir de composés intermédiaires. Alors le rapport $(dX/dt)/(-dS/dt)$ augmente rapidement. Cette équation est utilisable pour le début de la biodégradation ($0.9 \leq t \leq 1.8$ jours) dans le cas des solutions B ($I_0=0$), D ($I_0=40\text{mg/L}$) et E ($I_0=100\text{mg/L}$). Les valeurs de Y sont alors comprises respectivement entre 0.23 et 0.26, 0.23 et 0.26 ainsi que 0.26 et 0.29 mg biomasse/mg xylane. Basé sur ces résultats, le rendement Y ne varie pas de façon significative face à une augmentation de la concentration initiale (ou moyenne) de l'acide déshydroabiétique.

Pour les solutions G ($I_0=0$), I ($I_0=40\text{mg/L}$) et J ($I_0=100\text{mg/L}$), les valeurs de Y, calculées à l'aide de l'équation (2.13), sont comprises, respectivement entre 0.23 et 0.25, 0.23 et 0.22 ainsi que 0.25 et 0.21 mg biomasse/mg xylane, pour des valeurs de temps comprises entre 0 et 4 jours. Là encore, la présence d'un inhibiteur n'influence pas de façon significative la valeur du rendement en biomasse.

Si on examine les valeurs de Y par paire de solutions, c'est-à-dire les solutions B et G, D et I et E et J, la variation du rapport de la concentration initiale de xylane/concentration initiale de méthanol n'affecte pas non plus de façon significative ces valeurs de rendement.

On peut se servir de l'équation (2.12) pour évaluer le rendement Y . De cette façon, on peut utiliser les valeurs de ΔX et ΔS pour toute la durée de l'essai, quelque soit la solution synthétique. Cette façon de faire contourne la possibilité que la valeur de $(-dS/dt)$ devienne petite. Cette façon de calculer Y correspond à la situation où le substrat principal est relativement épuisé de même que les composés intermédiaires puisque à $t=4$ jours, la DCO résiduelle (tableaux XIX, XX et XXI) est également faible. Les valeurs de Y calculées de cette façon pour les solutions B, G, D, I, E et J sont respectivement 0.25, 0.23, 0.28, 0.23, 0.28 et 0.23 mg biomasse/mg xylane. Comme précédemment, les valeurs du rendement sont peu affectées par la variation de la concentration d'acide déshydroabiétique et du rapport concentration initiale de xylane/concentration initiale de méthanol.

Quand il est difficile de suivre le changement de concentration du substrat principal ou d'un mélange complexe, on peut se servir des valeurs de la DCO pour évaluer le rendement Y . Les valeurs ainsi obtenues, en se servant de l'équation (2.12), sont pour les solutions B, G, D, I, E et J, respectivement 0.18, 0.19, 0.18, 0.19, 0.18 et 0.19 mg biomasse/mg DCO. Compte tenu que 0.91 mg de xylane correspond à 1.0 mg de DCO (tableau II), les valeurs de Y , basées sur la DCO, sont équivalentes aux précédentes qui sont basées sur la disparition de la xylane. Henze et Harremões (1983) ont obtenu une valeur de Y égale à 0.18 kg biomasse/kg DCO pour une

culture combinée (acétogénèse et méthanogénèse) à 35°C, ce qui est comparable aux résultats présentés ici.

CHAPITRE VI

CONCLUSION

Malgré sa faible participation à la pollution des cours d'eau, comparativement aux procédés chimiques et mi-chimiques, le procédé thermomécanique (PTM) génère des polluants pour les eaux réceptrices. Ces polluants sont principalement composés d'hydrates de carbone (particulièrement la cellulose et l'hémicellulose), de lignine et d'extraits du bois, tels les acides résiniques et les acides gras.

Une eau résiduaire synthétique est préparée pour simuler le traitement secondaire anaérobie d'un effluent PTM. La solution synthétique est constituée de deux composés majeurs. Le premier est la xylane représentant la partie biodégradable des eaux résiduaires PTM; le second est l'acide déshydroabiétique représentant la partie toxique. Ce dernier, étant peu soluble dans l'eau, est dissout dans le méthanol avant d'être ajouté à la solution synthétique.

Les tests de traitabilité ont montré que la xylane est facilement biodégradée par digestion anaérobie; elle ne présente aucune toxicité pour la population bactérienne. Par contre, l'acide déshydroabiétique est toxique pour les bactéries anaérobies car l'augmentation de sa concentration de 0 à 200 mg/L dans la solution synthétique, diminue la DCO réduite de l'ordre de 50% lors de la digestion. Le volume de méthane produit lors de la digestion

est inversement proportionnel au rapport concentration xylane/concentration méthanol. Ce dernier produit un biogaz contenant 78% de méthane comparativement à 60% pour la xylane.

L'étude a montré que l'acclimatation des bactéries anaérobies aux différentes solutions traitées diminue considérablement la période de latence de l'activité bactérienne. Par contre, le degré d'acclimatation des bactéries aux solutions synthétiques n'a aucun effet sur la composition du biogaz produit pendant la digestion. Cette étude a donc montré que l'eau résiduaire synthétique choisie représente bien un effluent PTM réel.

Au cours de cette étude, deux équations modifiées sont proposées pour représenter respectivement la vitesse spécifique (V) de biodégradation de la xylane et la vitesse spécifique (μ) de la croissance bactérienne. Les deux équations sont:

$$V = V_m \frac{(S/X^2)}{K_2 + (S/X^2)}$$

et

$$\mu = \mu_m \frac{(S/X^2)}{K_2 + (S/X^2)}$$

L'acide déshydroabiétique a un effet inhibiteur sur la population bactérienne car l'augmentation de sa concentration dans les solutions synthétiques provoque une variation des constantes cinétiques V_m et K_1 ainsi que μ_m et K_2 des deux équations

proposées. L'étude a montré que le rendement en biomasse des différentes solutions synthétiques est de l'ordre de 0.18mg de biomasse formée/mg de DCO disparue.

Les traitements anaérobies, qui sont encore peu utilisés dans l'industrie des pâtes et papiers, sont voués à un avenir prometteur si l'on poursuit les études concernant, principalement, la détoxification des effluents.

ANNEXESANNEXE A - Composition du bois

La partie du bois intéressant l'industrie papetière est la fibre cellulosique. Les fibres sont souples; cependant le tronc des arbres est rigide car un produit enrobe les fibres, les soude les unes aux autres et leur confère de la rigidité. Cet enrobage est constitué d'une matière thermoplastique naturelle appelée lignine (McCubbin, 1984d). La lignine est une substance macromoléculaire complexe et riche en carbone (figure 8); elle comporte différents groupements, dont le groupement méthoxyle qui est à l'origine de l'alcool méthylique, ou alcool de bois, obtenu par distillation. Le bois tendre contient 28% de lignine alors que le bois dur n'en contient que 22% (Jansson et Back, 1975). La lignine a deux propriétés que l'industrie papetière utilise dans les procédés de défibrage (McCubbin, 1984b):

- se ramollir par la chaleur; en chauffant le bois, la séparation des fibres par action mécanique devient facile et efficace; le procédé papetier thermomécanique utilise cette propriété;
- se dissoudre dans certains réactifs chimiques; la lignine étant dissoute, les fibres se séparent facilement.

Dans le premier cas, une pâte mécanique à fibres rigides (car toujours enrobées de lignine) est obtenue. Dans le deuxième cas,

une pâte chimique à fibres souples (la lignine étant éliminée) est obtenue.

Une fibre de bois est constituée de cellulose (figure 5) qui, traitée avec un acide, donne, après une dépolymérisation, un produit constitué uniquement de glucose. Pour constituer la cellulose, la nature peut assembler bout à bout jusqu'à 15 000 de ces petites molécules. Les fibres sont groupées pour former un filament. La cellulose constitue 45 à 50% du bois (figure 31)

Dans le bois, un autre produit appelé hémicellulose (figure 7) joue, en particulier, le rôle de liant entre les filaments. Les hémicelluloses sont constituées de plusieurs sucres, aussi bien à 6 qu'à 5 carbones, et ont la particularité - contrairement à la cellulose - de posséder des ramifications latérales (figure 7). Le degré de polymérisation des hémicelluloses est très inférieur à celui des molécules de la chaîne cellulosique. L'hémicellulose est composée de deux grandes classes (figure 7), soient la xylane (constituée principalement de xylose) et la glucomannane (constituée en grande partie de mannose). L'importance de la xylane et de la glucomannane varie selon la nature du bois. Le bois tendre contient 60% de glucomannane et 40% de xylane tandis que le bois dur contient 90% de xylane et seulement 10% de glucomannane (Jansson et Back, 1975). Le bois tendre contient 25% d'hémicellulose comparativement à 33% pour le bois dur (Jansson et Back, 1975).

Après le broyage du bois, certains composés peuvent être extraits par un solvant neutre pour donner une solution colorée. Ce sont ces substances appelées "extraits de bois" qui sont

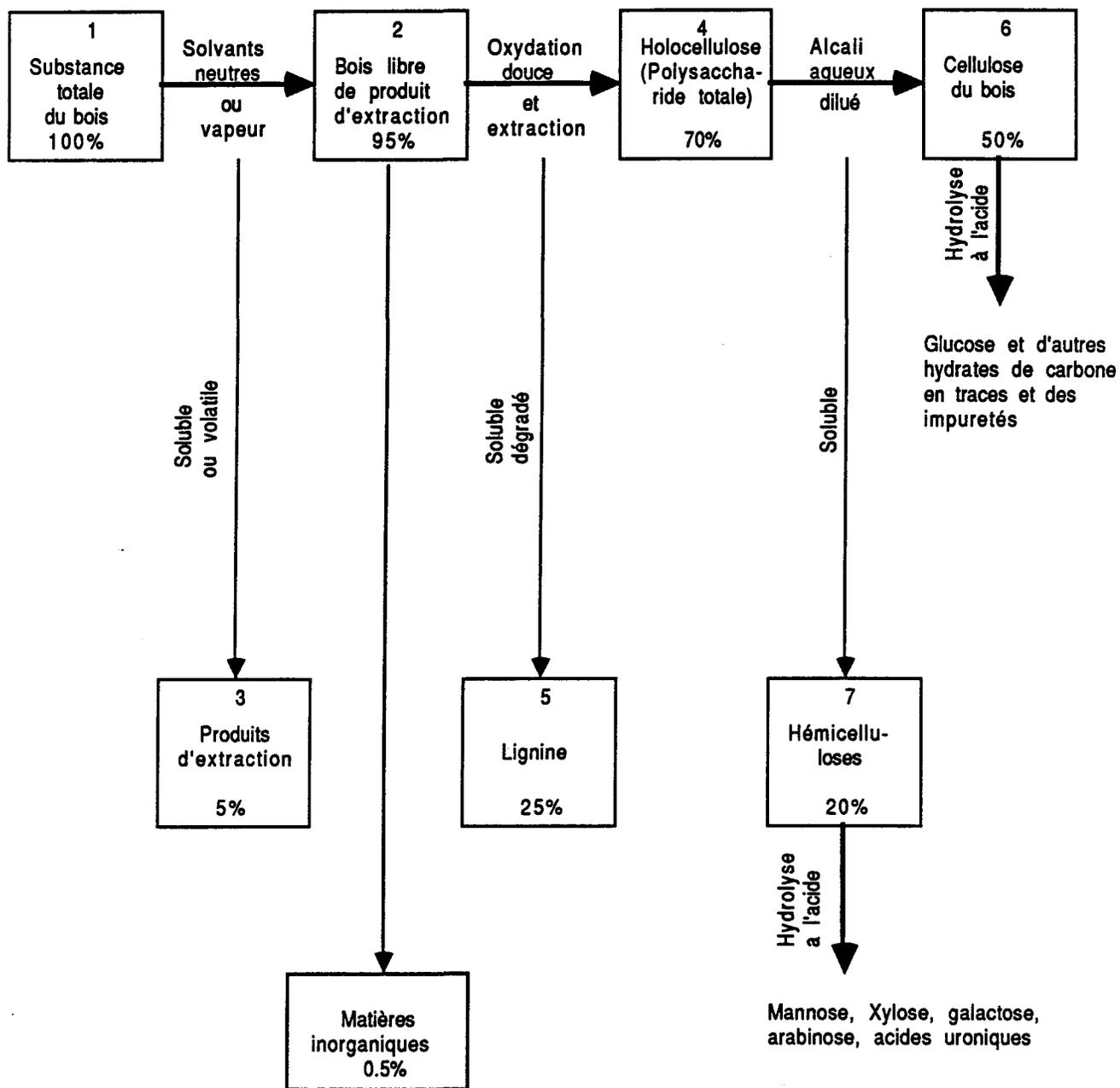


Figure 31 : Composés chimiques du bois (McCubbin, 1984d)

responsables de la coloration des effluents de pâte et papiers (McCubbin, 1984b). Ces extraits de bois peuvent contenir des matières volatiles toxiques tels les alcools, les acides résiniques et les acides gras.

Le bois est donc constitué de trois familles de composés chimiques majeures:

- a) les hydrates de carbone (hémicellulose et cellulose);
- b) les lignines;
- c) les matières extractibles (acides résiniques, acides gras, etc...).

ANNEXE B - Procédé thermomécanique

Le procédé de raffinage des copeaux sous pression est pratiqué depuis 1932 (Peck, 1975; Leask, 1975). Mais jusqu'à dernièrement, ce procédé a eu une application limitée. Pendant les dernières années, les récents développements de la technologie et les lois environnementales des gouvernements ont favorisé le procédé thermomécanique (PTM). La majorité des installations de défibrage mécanique construites au Canada depuis 1973, fabrique de la pâte thermomécanique (McCubbin, 1984b). Le procédé mécanique traditionnel n'avait pas eu le succès espéré parce que la désintégration du bois, à une température inférieure à 100°C, est difficile à cause de la formation de morceaux de bois non récupérables (Smook, 1982). Des études ont montré qu'en opérant à des températures

proches du point de ramolissement de la lignine, c'est-à-dire entre 120 et 135°C, les fibres se séparent plus facilement (Leask, 1975).

Les opérations de fabrication des pâtes thermomécaniques sont les suivantes (figure 32), (McCubbin, 1984b):

- les copeaux lavés sont introduits, par un convoyeur à vis, dans une chambre de préchauffage sous pression afin d'être ramollis. Le conditionnement à la vapeur dure environ 3 minutes et se fait à une température de 120 à 130°C, sous une pression de 150 à 200 kPa; l'énergie dégagée peut être récupérée pour le fonctionnement de la machine à papier;
- les copeaux ramollis sont défibrés dans un premier raffineur à disque sous pression;
- les fragments non défibrés sont ensuite envoyés dans un deuxième raffineur.

La fibre de la pâte PTM, comparativement à celle obtenue par procédé mécanique classique, est plus longue, plus solide (déchirement), un peu moins blanche et un peu moins opaque. L'énergie requise pour le procédé PTM est nettement plus élevée que celle requise pour le procédé mécanique classique (McCubbin, 1984b).

Les avantages du procédé thermomécanique sont:

- résistance suffisante des fibres permettant de réduire substantiellement la proportion de pâte chimique dans la fabrication du papier journal;
- consommation nulle de produit chimique;
- rendement élevé d'utilisation du bois;

- génération de faibles charges de matières organiques dans les effluents; ce qui le rend énormément moins polluant pour le milieu récepteur que les procédés chimiques (Couillard, 1979).

BIBLIOGRAPHIE

- AIBA, S.; HUMPHREY, A.E. et MILLIS, N.F. (1965)
"Biochemical Engineering", Academic Press, New-York.
- ANDERSON, G.K.; DONNELLY, T. et McKEOWN, K.J. (1982)
"Identification and control of inhibition in the Anaerobic Treatment Industrial Wastewaters"; Process Biochemistry, 17(4): 28-32.
- ANDERSON, G.K. et SENERATNE, A.U. (1985)
"Cost of Anaerobic Processes in the Pulp and Paper Industry"; Water Science Technology, 17: 241-254.
- APHA - AWWA - WPCF (1980)
"Standard Methods for the Examination of Water and Wastewaters"; American Public Health Association, 15ième édition, Washington, D.C.
- ASSOCIATION CANADIENNE DES PRODUCTEURS DE PATES ET PAPIERS - ACPPP (1988)
"Tables de statistiques 1987", 41ième édition, Montréal, Québec, Février 1988, 42 pages.
- BAILEY, E.B. et OLLIS, D.F. (1977)
"The Kinetics of Enzyme-Catalysed Reactions"; Biochemical Engineering Fundamentals, McGraw-Hill, New-York, 78-154.
- B.C. RESEARCH (1973)
"Isolation of Toxic Constituents of Kraft Pulp Mill Effluent", Environnement Canada, Projet CPAR 11-4: 113.

BEAK CONSULTANTS LIMITED (1988)

"Treatability of CTMP/TMP Wastewaters"; Wastewater Technology Centre, Burlington, Ontario, Environnement Canada, Rapport WTC-BIO- 02-88: 1-15.

BETTS, J.M. (1984)

"Rapport sur l'état actuel de la dépollution de l'eau dans l'industrie canadienne des pâtes et papiers"; Environnement Canada, Rapport SPE 1/PF/1, 1-8.

BISARIA, V.S. et GHOSE, T.K. (1981)

"Biodegradation of Cellulosic Materials: Substrates, Microorganisms, Enzymes and Products"; Enzyme Microbiology and Technology, 3: 90-104.

BLUM, D.J.W.; HERGENROEDER, R.; PARKIN, G. et SPEECE, R.E. (1985)

"Anaerobic Treatment of Phenol: Degradability, Toxicity and Kinetics"; Comptes-rendus de "Environnemental Engineering Specialty Conference, Boston, 598-605.

BREEZONIK, P.L. (1972)

"Chemical Kinetics and Dynamics in Natural Water Systems"; Water and Pollution Handbook, Ciaccio L.L., Marcel Dekker Inc., New-York, 3: 831-913.

COCCI, A.A.; LANDINE, R.C.; VIRARAGHAVAN, T. et BROWN, G.J. (1982)

"Anaerobic Treatment of Pulp and Paper Wastes"; Pulp and Paper Canada, 83(9): 70-73.

COHEN, A.; BREURE, A.M.,; Van ANDEL, J.G. et Van DEURSEN, A. (1982)
"Influence of Phase Separation on the Anaerobic Digestion
of Glucose - II Stability and Kinetic Responses
to Shock Loadings"; Water Research, 16: 449-455.

CONTOIS, D. (1959)

"Kinetics of Bacterial Growth Relationship Between
Population Density and Specific Growth Rate of
Continuous Cultures"; Journal of General Microbiology,
21: 40-50.

CORNACCHIO, L.; HALL, E.R. et TREVORS, J.T. (1986)

"Modified Serum Bottle Testing Procedures for Industrial
Wastewaters"; Technology Transfer Workshop on
Laboratory Scale Anaerobic Treatability Testing
Technics, Wastewater Technology Center, Burlington,
Ontario, Environnement Canada, 17-32.

COUILLARD, D. (1979)

"Sources et caractéristiques des eaux usées issues des
différents procédés de l'industrie des pâtes et
papiers"; The Science of the total Environment, 12:
169-198.

COUILLARD, D. (1980)

"Evaluation de la pollution et des répercussions des
rejets des industries des pâtes et papiers sur la vie
aquatique"; The Science of the Total Environment, 14:
167-185.

COUILLARD, D. et TRUDEL, R. (1981)

"Influence des rejets d'usines de pâtes et papiers sur les microinvertébrés, les bactéries et l'eutrophisation d'une rivière"; *Water Research*, 15: 1331-1342.

COUILLARD, D. (1987)

"Traitements secondaires biologiques des eaux usées"; Notes de cours de l'unité EAU-7243.4, INRS-Eau, Université du Québec, Québec, 130 pages.

DEKKER, R.F.H. (1985)

"Biodegradation of the Hemicelluloses"; *Biosynthesis and Biodegradation of Wood Components*, Takayoshi Higuchi, Academic Press Inc., New-York, 505-533.

ECKENFELDER, W.W. (1982)

"Procédé de traitement des eaux résiduaires"; *L'eau dans l'industrie: Pollution, traitement, recherche de la qualité*, Entreprise Moderne d'Édition, Paris, 121-124.

FERGUSON, J.F.; JURGENSEN, S.L. et BENJAMIN, M.M. (1985)

"Treatability of Thermomechanical Pulping Process Effluents with Anaerobic Biological Reactors"; *Comptes-rendus de "Environmental Conference"*, Atlanta, 83-92.

GRADY, C.P.L. et LIM, H.C. (1980a)

"Anaerobic Digestion and Anaerobic Contact"; *Biological Wastewaters Treatment: Theory and Application*, Marcel Dekker Inc., New-York, 833-879.

GRADY, C.P.L. et LIM, H.C. (1980b)

"Metabolism - The Key of Biochemical Transformation";
Biological Wastewaters Treatment: Theory and
Application, Marcel Dekker Inc., New-York, 230-268.

GREEN, M., SHELEF, G. et MORAINÉ, R. (1981)

"Chemical and Biochemical Oxygen Demand as Indicators
of Biodegradable Substrate Concentration"; Wat.
Pollut. Control, 60: 655-658.

GUNNERSON, C.G. et STUCKEY, D.C. (1986a)

"Fundamentals of Anaerobic Digestion"; Anaerobic
Digestion: Principles and Practices for Biogas Systems,
World Bank, Washington, D.C., Technical Paper, 49:8-16.

GUNNERSON, C.G. et STUCKEY, D.C. (1986b)

"Fundamental Considerations in Anaerobic Digestion";
Anaerobic Digestion. Principles and Practices for
Biogas Systems, World Bank, Washington, D.C., Technical
Paper, 49: 103-131.

GUNNERSON, C.G. et STUCKEY, D.C. (1986c)

"Introduction and Overview"; Anaerobic Digestion:
Principles and Practices for Biogas Systems, World Bank,
Washington, D.C., Technical Paper, 49: 1-7.

GUNNERSON, C.G. et STUCKEY, D.C. (1986d)

"Outputs and their Uses"; Anaerobic Digestion:
Principles and Practices for Biogas Systems, World Bank,
Washington, D.C., Technical Paper, 49: 57-67.

HAKULINEN, R. et SALKINOJA-SALONEN, M.S. (1982)

"Treatment of Pulp and Paper Industry Wastewaters in Anaerobic Fluidised Bed Reactor"; Process Biochemistry, 17(2): 18-22.

HAWKES, F.R. et HAWKES, D.L. (1987)

"Anaerobic Digestion"; Basic Biotechnology, BU'Lock, J. et Kristiansen, B.; Academic Press, London, 337-347.

HEMINGWAY, R.W. et GREAVES, H. (1973)

"Biodegradation of Resin Acid Sodium Salts"; TAPPI, 56(12): 189-192.

HENZE, M. et HARREMØES, P. (1983)

"Anaerobic Treatment of Wastewater in Fixed Film Reactors - a Litterature Review"; Water Science Technology, 15 (8-9): 1-101.

HERBERT, D.; PHIPPS, P.J. et STRANGE, R.E. (1971)

"Chemical Analysis of Microbials Cells"; Methods in Microbiology, Norris J.R. et Ribbons D.W., Academic Press, New-York, 5B: 272-277.

HOLMBOM, B. (1980)

"A Procedure for Analysis of Toxic Compounds in Pulp and Paper Mill Wastewaters"; Paperi Ja Puu, 9: 523-531.

HOWARD, T.E. et MOUNTEITH, D.D. (1977)

"Site of Action of Chemicals from Pulp Mill Effluent that are Toxic to Fish"; Environnement Canada, Rapport CPAR 488-1: 20-35.

JANSSON, U.M.B. et BACK, E.L. (1975)

"Chemical Characterization of Fiber Board Mill Effluent";
Wood Science, 8(2): 112-121.

JUNNA, J.; LAMNI, R. et MIETTINEN, V. (1982)

"Removal of Organic and Toxic Substances from Debarking
and Kraft Pulp Bleaching Effluents by Activated Sludge
Treatment"; Wesientvtkimuslaitoksen Julkaisuja, 49: 17-
29.

KHAN, A.W.; MILLER S.S. et MURRAY, W.D. (1983)

"Development of a Two-phase Combination Fermenter for the
Conversion of Cellulose to Methane"; Biotechnology and
Bioengineering, 25: 1571-1579.

KINNER, N.E. et LESZKIEWICZ, C.G. (1985)

"Evaluation of the Effects of Temperature and Oxygen
Concentration on Lignin Biodegradation"; Comptes-rendus
de "Specialty Conference", Boston, 75-84.

LARSSON, S.A.; ÖSTMAN, B.A.L. et BACK, E.L. (1975)

"Biochemical and Chemical Oxygen Demands of Carbohydrates
with Different Degrees of Polymerization"; Environmental
Science and Technology, 9(2): 160-162.

LEACH, J.M. et THAKORE, A.N. (1975)

"Identification and Analysis of Toxic Constituents in
Mechanical Pulping Effluents"; Comptes-rendus de
"International Mechanical Pulping Conference", partie
II, San-Francisco, California: 18-24.

LEACH, J.M. et THAKORE, A.N. (1977)

"Compounds Toxic to Fish in Pulp Mill Waste Streams";
Progress Water Technology, 9: 787-798.

LEACH, J.M.; CHUNG, L.T.K. et MEIER, H.P. (1979)

"Can Pulp Mill Effluent Toxicity Be Estimated From
Chemical Analyses"; TAPPI, 62(12): 71-74.

LEASK, R.A. (1975)

"A Review Of Thermo-mechanical Pulping"; Paper Trade
Journal, 2: 71-73.

LEASK, R.A. et KEAYS, J.L. (1979)

"TMP Survey"; Pulp and Paper Canada, 80(3): 21-22.

LESTER, J.N.; BULL, M.A. et STERRITT, R.M. (1984)

"An Evaluation of Single and Separated Phase Anaerobic
Industrial Waste Water Treatment in Fluidized Bed
Reactors"; Biotechnology and Bioengineering, 26: 1054-
1065.

LIN, C.Y.; NOIKE, T.; SATO, K. ET MATSUMOTO, J.(1987)

"Temperature Characteristics of the Methanogenesis
Process in Anaerobic Digestion"; Water Science
Technology, 19: 299-310.

LUONSI, A.; VUORIRANTA, P. et HYNNINEN, P. (1986)

"Reduction of Pulp and Paper Industry Effluent Loading";
Water Science Technology, 18: 109-125.

MALY, J. et FADRUS, H. (1971)

"Influence of Temperature on Anarobic Digestion"; Journal of Water Pollution Control Federation, 43 (4): 641-650.

MCCUBBIN, N. (1984a)

"Systèmes de réduction du bois en pâte"; Etat présent de l'industrie des pâtes et papiers et des mesures de protection de l'environnement. Environnement Canada, Rapport SPE 3-EP-84-2F: 20-36

MCCUBBIN, N. (1984b)

"Défibrage"; Techniques de base de l'industrie des pâtes et papiers et ses pratiques de protection de l'environnement, Environnement Canada, Rapport SPE 6-EP-83-1F: 28-68.

MCCUBBIN, N. (1984c)

"Méthodes de traitements des eaux usées"; Techniques de base de l'industrie des pâtes et papiers, et ses pratiques de protection de l'environnement, Environnement Canada, Rapport SPE 6-EP-83-1F: 140-161.

MCCUBBIN, N. (1984d)

"Chimie du bois"; Techniques de base de l'industrie des pâtes et papiers, et ses pratiques de protection de l'environnement, Environnement Canada, Rapport SPE 6-EP-83-1F: 195-209..

McLEAY, D. (1987)

"Composition toxique de l'effluent de pâtes et papiers, des eaux réceptrices et des sédiments"; Enquête bibliographique sur la toxicité des effluents de l'industrie des pâtes et papiers pour les biocénoses aquatiques, Environnement Canada, Rapport SPE 4-PF-1: 1-35.

MONOD, J. (1942)

"Recherches sur la croissance des cultures bactériennes"; Hermann et Cie, Paris.

NOIKE, T.; ENDO, G.; CHANG, J.; YAGUCHI, J. et MATSUMATO, J. (1985)

"Characteristics of Carbohydrate Degradation and the Rate-limiting Step in Anaerobic Digestion"; Biotechnology and Bioengineering, 27: 1482-1489.

OIKARI, A.B.; HOLMBOM, B.; ANAS, E. et BISTER, H. (1980)

"Distribution in Recipient Lake and Bioaccumulation in Fish of Resin Acids from Kraft Pulp Mill Wastewaters; Paperi Ja Puu, 62: 193-196.

OLTHOF, M. et OLESZKIEWICZ, J. (1982)

"Anaerobic Treatment of Industrial Wastewaters"; Chemical Engineering, 11: 121-126.

OWEN, W.F.; STUCKEY, D.C.; HEALY, J.B.; YOUNG, L.J. et MCCARTHY, P.L. (1979)

"Bioassay for Monitoring Biochemical Methane Potential and Anaerobic Toxicity"; Water Research, 13: 485-492.

PECK, R.R. (1975)

"Because TMP is Able to Solve Current Pulping Problems, Big Growth is Seen"; Paper Trade Journal, 6: 56-58.

RICHARDSON, D.E.; O'GRADY, B.V. et BREMNER, J.B. (1983)

"Analysis of Dehydroabiatic Acid in Paper Industry Effluent by High-performance Liquid Chromatography"; Journal of Chromatography, 268: 341-346.

SALKINOJA-SALONEN, M.S.; APAJALAHTI, J.; SILAKOSKI, L. et HAKULINEN, R. (1984)

"Anaerobic Fluidised Bed for the Purification of Effluents from Chemical and Mechanical Pulping"; Biotechnology Advances, 2: 357-375.

SCRIBAN, R., éd. (1984)

"Partie III, Le génie enzymatique"; Biotechnologie (2ième éd.), Technique et Documentation-Lavoisier, Paris.

SERVIZI, J.A. et GORDON, R.W. (1986)

"Detoxification of TMP and CTMP Effluents Alternatings in a Pilot Scale Aerated Lagoon"; Pulp and Paper Canada, 87 (11): 42-46.

SERVIZI, J.A.; MARTENS, D.W. et GORDON, R.W. (1986)

"Microbiological Detoxification of Resin Acids"; Water Pollution Research Journal of Canada, 21(1): 119-129.

SHERE, S.M. et DALY, P.G. (1982)

"High Rate Biological Treatment of TMP Effluent"; Pulp and Paper Canada, 83(3): 62-66.

SMOOK, G.A. (1982)

"Mechanical Pulping"; Handbook for Pulp and Paper Technologists, Canadian Pulp and Paper Association, Montréal, Québec, 50-65.

STENBERG, L.E. et NORBERG, G. (1977)

"Effluents from the Manufacture of Thermomechanical Pulp"; Paperi Ja Puu, 10: 652-658.

STRONACH, S.M.; RUDD, T. et LESTER, J.N. (1986)

"The Biochemistry of Anaerobic Digestion"; Anaerobic Digestion Processes in Industrial Wastewater Treatment, Spring-Verlag, Berlin: 1-20.

SUIDAN, M.T.; CROSS, W.H.; TONG, M. et CALVERT, J.W. (1981)

"Anaerobic Carbon Filter for Degradation of Phenols"; Journal of Environmental Engineering, 107: 563-579.

SUNDSTROM, W. et KLEI, H. (1979)

"Biological Mechanisms and Kinetics"; Wastewater Treatment, Englewood, C., Prentice-Hall, New-York: 75-105.

TCHOBANOGLIOUS, G. (1979)

"Biological Unit Processes"; Wastewater Engineering Treatment/Disposal/Reuse, Metcalf and Eddy Inc., McGraw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering, New-York: 393-572.

THURLEY, D.S. et RICHARDSON, D.E. (1978)

"Use of the Activated Sludge Process in the Treatment of Thermomechanical Pulping Effluents"; *Appita*, 32(2): 103-108.

TIEDJE, J.; BOYD, A.S.; KRUMME, M.L. et DWYER, D.F. (1986)

"Kinetics of Phenol Biodegradation by Immobilised Methanogenic Consortium"; *Applied and Environmental Microbiology*, 52(2): 345-351.

WEBB, L.J. (1984)

"Anaerobic Biological Treatment of Wastewaters from the Pulp and Paper Industry"; *Biotechnology Advances*, 2: 273-299.

WELANDER, T. et ANDERSON, P.E. (1985)

"Anaerobic Treatment of Wastewaters from the Production of Chemithermomechanical Pulp"; *Water Science Technology*, 17: 103-111.

WONG, A. (1977)

"Quality of Effluents from Mechanical Pulping Processes"; *Pulp and Paper Canada*, 78(6): 103-107.

ZEIKUS, J.W.; WELLSTEIN, A.L. et KICK, T.K. (1982)

"Molecular Basis for the Biodegradative Recalcitrance of Lignin in Anaerobic Environments"; *FEMS Microbiology Letters*, 15: 1983-1987.