Université du Québec
Institut national de la recherche scientifique
Eau, Terre et Environnement

Utilisation d'écailles de cacao comme matériau support pour la biofiltration d'effluents agroalimentaires

par

Véronique Turcotte
B.Sc. chimie

Mémoire présenté
Pour l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)

Jury d'évaluation

Examinateur Externe	Madame Safia Hamoudi Université Laval
Examinateur Interne	Monsieur Patrick Drogui INRS-ETE, Université du Québec
Directeur de recherche	Monsieur Jean-François Blais INRS-ETE, Université du Québec
Codirecteur de recherche	Monsieur Guy Mercier INRS-ETE, Université du Québec

Avril 2009

© Droits réservés de Véronique Turcotte

REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier mon directeur de recherche, Jean-François Blais et mon codirecteur, Guy Mercier pour m'avoir donné ma chance de faire cette maîtrise en assainissement et avoir répondu à mes questions. De plus, je tiens à dire merci à mes correcteurs : madame Safia Hamoudi et monsieur Patrick Drogui, à l'équipe d'assainissement, aux deux stagiaires (Sandra et Mélanie) qui m'ont aidé avec le projet en laboratoire ainsi qu'au personnel technique de INRS. Merci aussi à Biscuits Leclerc et le programme CNRC-PARI pour leur financement. Pour finir, je veux dire un gros merci à ma famille, mes amis et mon conjoint Guillaume pour leur support moral et leur présence.

RÉSUMÉ

L'industrie alimentaire produit une quantité importante de déchets, ou co-produits, dont certains sont potentiellement valorisables. L'objectif général de cette étude consistait à évaluer le potentiel des écailles de cacao, un co-produit de cette industrie, comme support de biofiltration pour le traitement d'effluents agro-alimentaires. Plus spécifiquement, les sous-objectifs ciblés consistaient à: 1) Évaluer la performance de deux types de configuration pour l'utilisation des écailles de cacao comme support, soit le lit bactérien et biofiltre aérobie ; 2) Évaluer la performance des principaux paramètres opératoires (TRH, taux de remplacement du support, compaction, pH, granulométrie des écailles, apport de nutriments) lors de l'utilisation des écailles de cacao; et 3) Comparer la performance des écailles de cacao avec un support standard de biofiltration en matériau plastique (Kaldnes, K1).

Les travaux ont été réalisés dans des biofiltres de laboratoire en plexiglas de 13,7 L de volume utile, remplis d'écailles de cacao ou de support plastique et alimentés avec des effluents provenant des usines de Biscuits Leclerc de Saint-Augustin, (Qc, Canada). La performance des systèmes de biofiltration a été évaluée principalement sur la base de l'élimination de la DCO, mais également de la DBO_5, des MES et des nutriments (azote et phosphore).

Deux systèmes d'épuration ont été testés : le lit de percolation et le biofiltre submergé aéré à courant ascendant. Le lit de percolation, utilisant quatre colonnes en série, n'a pas donné de résultats probants. L'enlèvement à la sortie de la quatrième colonne atteignait à peine 18% pour la DCO_{tot} et 24% pour la DCO_{sol}. Le temps de contact n'était probablement pas assez long pour que le traitement soit efficace. Le deuxième système permettait un meilleur contact entre l'effluent et la biomasse puisque celui-ci était submergé. Quelques essais ont permis de cibler les paramètres optimaux de fonctionnement du biofiltre : un TRH de 12 h, une décantation en aval, un support organique non-broyé et un affluent avec un pH neutre combiné avec l'addition de nutriments (azote et phosphore). Le support de cacao qui se désagrège est une source de MES non négligeable et joue sur les rendements épuratoires. Une étape de décantation à la fin du traitement est donc primordiale pour satisfaire les normes dictées par la Ville de Québec. Un biofiltre opéré selon les conditions énumérées plus haut permet d'atteindre l'objectif de fournir un effluent sous la limite maximale de 500 mg L^{-1} et avec une efficacité d'enlèvement de la DBO_5 de plus de 80%.

Les écailles de cacao ont démontré un bon potentiel pour le traitement d'effluents agro-alimentaires fortement chargés (DCO_{tot} 3000-6000 mg L^{-1}). Les performances épuratoires des écailles sont toutefois moins bonnes que celles du support plastique. Les écailles de cacao doivent également être remplacées à une fréquence d'environ une fois toutes les deux à trois semaines. Toutefois, les boues produites par le traitement, composées d'écailles usées et de biomasse, sont riches en azote et peu contaminées et sont donc potentiellement valorisables en agriculture ou par compostage.

TABLE DES MATIÈRES

1. MISE EN CONTEXTE *5*

1.1 Industrie alimentaire Biscuits Leclerc **5**

1.1.1 Mise en contexte 5

1.1.2 Rejet aqueux 6

1.1.3 Déchets solides 8

1.2 Lois sur les rejets **9**

2. REVUE DE LITTÉRATURE *11*

2.1 Traitements pour réduire la DBO_5 ..... **11**

2.1.1 Traitements physico-chimiques 11

2.1.2 Traitement biologique anaérobie 14

2.2 Traitements biologiques aérobies conventionnels **15**

2.2.1 Biodégradation 15

2.2.2 Boues activées 16

2.2.3 Réacteur biologique séquentiel 17

2.3 Biofiltration **18**

2.3.1 Biofilm 21

2.3.2 Lit de percolation et disques biologiques 27

2.3.3 Biofiltre immergé 30

2.3.4 Type de support 40

2.4 Écailles de cacao **42**

2.5 Objectifs de recherche 45

3. MÉTHODOLOGIE 47

3.1 Matériel 47

3.1.1 Biofiltre 47

3.1.2 Supports de remplissage 48

3.2 Préparation des eaux 50

3.3 Inoculum 51

3.4 Description des essais en laboratoire 51

3.4.1 Lit bactérien 51

3.4.2 Biofiltre immergé 53

3.5 Paramètres suivis 56

3.5.1 pH, POR et OD 56

3.5.2 MES 56

3.5.3 DCO et DBO_5 57

3.5.4 Nutriments 57

3.5.5 Éléments chimiques et anions 58

4. RÉSULTATS ET DISCUSSION 59

4.1 Performance du lit de percolation avec le support de cacao 59

4.2 Comparaison de la performance des écailles de cacao et du support plastique 62

4.3 Effet du TRH et de l'ajout d'une étape de décantation 68

4.4 Effet de la granulométrie des écailles de cacao 73

4.5 Effet de l'ajustement initial du pH 76

4.6 Effet de l'addition de nutriments 81

4.7 Évolution de la charge organique avec le support d'écailles de cacao 84

4.8 Évolution des cations et anions lors du traitement avec le support d'écailles de cacao 86

4.9 Caractéristiques des boues biologiques 88

5. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS 91

6. BIBLIOGRAPHIE 95

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 *Composition physico-chimique typique de l'eau rejetée à l'égout par Biscuits Leclerc (Saint-Augustin, QC)* 7

Tableau 2 *Paramètres d'opération et de conception de différents biofiltres commerciaux (adapté de Verma et al. 2006)* 33

Tableau 3 *Composition détaillée des écailles de cacao* 44

Tableau 4 *Caractéristiques du garnissage utilisé comme support de biomasse dans les colonnes de biofiltration* 49

Tableau 5 *Performance épuratoire du lit bactérien (4 colonnes en série) avec supports d'écailles de cacao* 59

Tableau 6 *Comparaison de la performance épuratoire des biofiltres aérobies avec supports de garnissage plastique et d'écailles de cacao* 65

Tableau 7 *Effet du temps de rétention hydraulique (TRH) et de l'addition d'une étape de décantation sur la performance épuratoire des biofiltres à base d'écailles de cacao* 70

Tableau 8 *Effet de la granulométrie des écailles sur la performance épuratoire des biofiltres à base d'écailles de cacao* 74

Tableau 9 *Effet de l'ajustement initial du pH sur la performance épuratoire des biofiltres à base d'écailles de cacao* 77

Tableau 10 *Effet de l'addition de nutriments sur la performance épuratoire des biofiltres à base d'écailles de cacao* 82

Tableau 11 *Composition de l'affluent et l'effluent des colonnes d'écailles de cacao et tendances* 86

Tableau 12 *Caractéristiques des écailles de cacao et des boues biologiques produites par biofiltration* 89

LISTE DES FIGURES

Figure 1 *Schéma d'un système à boues activées* 16

Figure 2 *Schéma des divers procédés de biofiltration selon Verma et al. (2006)* 19

Figure 3 *Organigramme des réactions et phases impliquées en biofiltration (Vigne 2007)* 21

Figure 4 *Étapes de formation d'un biofilm sur une surface (Ifremer 2008)* 22

Figure 5 *Vue macroscopique d'un biofilm (Pineau et Lessard 1994)* 24

Figure 6 *Schéma de la structure d'un biofilm (Lewandowski et al. 1995)* 25

Figure 7 *Schéma en coupe d'un lit bactérien (Liu et al. 1997)* 27

Figure 8 *Photographie d'un système à disques biologiques rotatifs (Mba et Bannister 2007)* 30

Figure 9 *Modes opératoires d'un biofiltre aérobie: co-courant et contre-courant (Vigne 2007)* 32

Figure 10 *Schéma du procédé Biofor (Pineau et Lessard 1994)* 34

Figure 11 *Schéma du procédé Biodrof (Pineau et Lessard 1994)* 35

Figure 12 *Schéma du procédé Biostyr* 36

Figure 13 *Schémas du procédé Kaldnes selon le mode (a) aérobie et (b) anoxique ou anaérobie (Rusten et al. 2006)* 37

Figure 14 *Photo de supports Kaldnes de type K1 – K2 – K3 (Rusten et al. 2006)* 38

Figure 15 *Schéma du procédé Biocarbone (Pineau et Lessard 1994)* 39

Figure 16 *Schéma du procédé Écoflo (Entreprise Premier CDN Ltée et al. 1994)* 40

Figure 17 *Cacaoyer et ses parties (Haploscience 2008)* 43

Figure 18 *a) Écaille de cacao, grossissement 100 x, b) 1 500 x* 45

Figure 19 *Colonne de biofiltration utilisée à l'échelle laboratoire* 47

Figure 20 *Support Kaldnes (type K1) dans une colonne de biofiltration* 49

Figure 21 *Écailles de cacao fournies par Biscuits Leclerc* 50

Figure 22 *Schéma du lit bactérien* 52

Figure 23 *Schéma biofiltre immergé – 2 colonnes en série* 54

Figure 24 *Évolution des rendements d'enlèvement de la DCO_{tot} et de la DCO_{sol} lors du traitement par lit de percolation (système à quatre colonnes en série) avec le support d'écailles de cacao* 61

Figure 25 *Évolution des concentrations en MES lors du traitement par biofiltre submergé aéré (2 colonnes en série, TRH = 12 h) avec support d'écailles de cacao et support plastique Kaldnes* 64

Figure 26 *Rendements d'élimination de la DCO_{tot} et de la DCO_{sol} lors du traitement par biofiltre submergé aéré (2 colonnes en série, TRH = 12 h) avec support d'écailles de cacao et de plastique* 67

Figure 27 *Évolution des concentrations en MES lors du traitement par biofiltre submergé aéré (2 colonnes en série) avec le support de cacao pour un TRH de (a) 6 h et de (b) 12 h* 69

Figure 28 *Rendements d'élimination de la DCO_{tot} lors du traitement par biofiltre submergé aéré (2 colonnes en série) avec le support de cacao avec un TRH de 6 h et 12 h* 72

Figure 29 *Rendements d'élimination de la DCO_{sol} et de la DBO_5 lors du traitement par biofiltre submergé aéré (2 colonnes en série) avec le support de cacao avec un TRH de 6 h et 12 h* 72

Figure 30 *Rendements d'élimination de la DCO_{tot}, de la DCO_{sol} et de la DBO_5 lors du traitement par biofiltre submergé aéré (1 colonne, TRH = 6 h) avec le support de cacao (écailles broyées et non-broyées)* 75

Figure 31 *Rendements d'élimination de la DCO_{tot}, de la DCO_{sol} et de la DBO_5 lors du traitement par biofiltre submergé aéré (1 colonne, TRH = 12 h) avec le support de cacao avec et sans ajustement du pH* 80

Figure 32 *Rendements d'élimination de la DCO_{tot}, de la DCO_{sol} et de la DBO_5 lors du traitement par biofiltre submergé aéré (1 colonne, TRH = 12 h) avec le support de cacao avec et sans addition de nutriments* 83

Figure 33 *Évolution de la DCO_{tot} au cours d'une période de fonctionnement de deux semaines avec un arrêt de la biofiltration de deux jours (écailles de cacao, une seule colonne avec TRH de 12 h)* *85*

LISTE DES ÉQUATIONS

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + \bullet OH$ *Equation 1* 13

$RH + \bullet OH \rightarrow R\bullet + H_2O$ *Equation 2* 13

$R\bullet + Fe^{3+} \rightarrow$ *produit* $+ Fe^{2+}$ *Équation 3* 13

$Fe^{2+} + \bullet OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$ *Équation 4* 13

$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2\bullet$ *Équation 5* 13

Eau + Matière organique $+ O_2 \rightarrow CO_2 +$ *Eau + Nouvelles cellules* *Équation 6* 15

$r_s = -(Ehk_oS)/(K_m+S)$ *Équation 7* 26

ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

BAF	biofiltre aérobie immergé
DBO	demande biochimique en oxygène
DCO	demande chimique en oxygène
E	facteur d'efficacité ($0 < E < 1$)
EC	écailles de cacao
EPS	substances polymériques extracellulaires
H	épaisseur du biofilm (m)
k_m	constante de demi vélocité (mg L^{-1})
k_o	taux maximal de réaction (jr^{-1})
MES	matières en suspension
MO	matière organique
NH_4-N	ion ammonium
NTK-N	azote Kjeldahl total
OD	oxygène dissous
POR	potentiel d'oxydo-réduction (mV)
P_{sol}	phosphore soluble
P_{tot}	phosphore total
r_s	taux du flux organique entrant (m jr^{-1})
RBC	disque rotatif biologique
RBS	réacteur biologique séquentiel
S	concentration en DBO dans le liquide en volume (mg L^{-1})
TRH	temps de rétention hydraulique

INTRODUCTION

Nous vivons dans l'ère de la consommation. Dans ce maelstrom économique, l'envers de cette médaille est la progression constante de la production, laquelle entraîne à son tour une hausse des divers déchets solides et aqueux. Or, cette pollution industrielle est potentiellement dangereuse pour les différents écosystèmes. L'eau n'est plus considérée comme une ressource abondante et consommable *ad vitam æternam* sans conséquences. La solution n'est toutefois pas de retourner au paléolithique, mais plutôt de trouver le bon équilibre entre économie, société et environnement.

Suivant cette logique, les lois et la réglementation sur les rejets se resserrent depuis quelques années, comme par exemple les limitations de rejets qui visent principalement la protection de la qualité de l'eau. Suivant ou anticipant cette tendance vers un virage vert, certaines entreprises commencent à penser avec une stratégie écologique efficace pour un développement durable, c'est-à-dire « qui répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures à satisfaire leurs propres besoins » (Sekoulov 2002; Catarino *et al.* 2007). L'idée est de réduire l'impact environnemental sur la nature par des technologies propres, la valorisation de déchets, la diminution de la consommation d'eau et la récupération d'eau de procédés. Ceci va donc alléger la charge de pollution libérée et par la même occasion réduire les coûts de l'usine en termes de traitement (Tilche et Orhon 2002).

L'industrie agro-alimentaire offre des opportunités intéressantes pour l'application de ce concept écologique, en particulier en raison de sa consommation d'eau, ses déchets valorisables et de son type de pollution généralement « non toxique ». Ses déchets solides sont, quant à eux, majoritairement des résidus organiques facilement biodégradables. On retrouve fréquemment dans la littérature l'idée de valoriser des coproduits d'industries alimentaires et agro-

alimentaires. Certaines études, comme par exemple Rusten *et al.* (2006), font de la simple caractérisation des enveloppes de riz, des écailles de noix de coco et d'arachide, de bagasse et de chaume de maïs. D'autres sont plus appliquées comme Okieimen et Imanah (2006), qui utilisent les cosses de fèves de cacao pour le remplissage dans les composés naturels du caoutchouc. Une revue de littérature de Crini (2006) montre plusieurs adsorbants non conventionnels à faible coût pour l'enlèvement de colorants: la bagasse de canne à sucre, les écailles de noix de coco et de noisettes, les enveloppes de riz, le bois de pin et les trognons de maïs. Krishnakumar *et al.* (2007) discutent de l'utilisation de tourbe, de compost et de fibres de noix de coco comme garnissage de biofiltre pour traiter de l'air contaminé en toluène. Meunier *et al.* (2002, 2004) traitent de l'enlèvement des métaux dans un sol contaminé par adsorption sur des écailles de cacao. Enfin, Taiwo et Osinowo (2001) évaluent certains déchets agricoles pour la production de savons noirs traditionnels.

Parallèlement, au cours des dernières décennies les traitements d'eaux usées ont eu des percées importantes. Les technologies sont plus efficaces dans l'abattement de la pollution. Les traitements biologiques avancés comme la biofiltration ont déjà faits leurs preuves au niveau municipal et industriel (Galvez *et al.* 2003). De plus, ceux-ci peuvent utiliser différents supports inorganique ou organique. L'usage de support organique provenant d'industries permettrait de boucler la boucle: production de coproduit – récupération de coproduit pour le traitement des effluents de l'usine – production de boues biologiques non toxiques – valorisation par compostage.

Le premier chapitre de ce mémoire comprend une revue de la littérature scientifique qui met en contexte la problématique et les objectifs de recherche. Le deuxième chapitre expose le matériel et la méthodologie employée dans cette recherche. Par la suite, le troisième chapitre présente et

discute les résultats obtenus dans le cadre de cette recherche. Enfin, ce mémoire se termine avec une discussion générale, suivie par les conclusions et les recommandations.

En terminant, il faut souligner que ce travail de maîtrise a fait l'objet de la rédaction d'un manuscrit qui sera publié dans la revue *Journal of Environmental Engineering and Science*: **Turcotte V.**, J.F. Blais, G. Mercier et P. Drogui (2009) Utilisation des écailles de cacao comme support de biofiltration pour le traitement d'effluents de l'industrie agro-alimentaire.

1. MISE EN CONTEXTE

1.1 Industrie alimentaire Biscuits Leclerc

1.1.1 Mise en contexte

Les industries de l'alimentation sont classées selon le système de classification des industries de l'Amérique du Nord (SCIAN) de Statistique Canada (2008), dans la classe 31-33: *Fabrication et sous classement,* sous-classe 311: *Fabrication d'aliments* qui se subdivise encore selon le type de production. Les déchets de ce type d'installation se caractérisent par: (a) beaucoup de matières organiques (protéines, hydrates de carbone et lipides), (b) beaucoup de matières en suspension (MES), (c) forte demande biochimique en oxygène (DBO) et demande chimique en oxygène (DCO), (d) concentration élevée en azote, (e) beaucoup d'huiles et graisse en suspension et (f) de grandes variation de pH (Kroyer 1995). Les industries alimentaires consomment aussi beaucoup d'eau. Par exemple, au États-Unis, pour 20 000 usines, il y a 1,4 milliard de litres d'eaux usées produites par an (Oh et Logan 2005), ce qui représente en moyenne 70 000 L par usine.

Les activités industrielles des deux usines de Biscuits Leclerc à Saint-Augustin (Québec, Canada) génèrent en moyenne une production d'eaux usées équivalente à une charge hydraulique de 133 m^3 jr^{-1}. Les eaux usées subissent un traitement de coagulation chimique (sulfate ferrique et polymère) et de flottation avant le rejet à l'égout et la prise en charge par les installations épuratrices de la ville de Québec. Biscuits Leclerc se spécialise dans la production de biscuits, gâteaux, barres tendres et récemment de chocolat. L'entreprise entre donc dans les sous-classes *31132: Fabrication de chocolat et de confiseries à partir de fèves de cacao* et *311821: Fabrication de biscuits et de craquelins*. La gestion des déchets de ce type d'industrie doit

inclure les aspects de la protection de l'environnement, la production, les besoins technologiques et la faisabilité économique (Tilche et Orhon 2002).

1.1.2 Rejet aqueux

1.1.2.1 Usine de traitement

Les eaux traitées englobent les eaux de procédés (le jour) et de lavage (la nuit). L'eau usée est acheminée vers l'usine de traitement, annexée aux deux usines situées dans la ville de Saint-Augustin. Le traitement se divise en deux grandes étapes: I – Floculation/coagulation et II – Flottation à air dissous. La première étape commence par l'ajout de sulfate ferrique qui induit la coagulation par voie chimique. Ensuite, l'hydroxyde de sodium est additionné au mélange afin de neutraliser l'effluent. L'ajout de Percol, un polymère, permet une meilleure agglomération des flocs. Les boues biologiques produites par le traitement physico-chimique à l'usine sont envoyées à Compost Québec à des frais estimés à 1 000 \$ sem^{-1}.

La flottation à air dissous classique consiste à injecter de l'air sous pression dans un affluent qui a subit de préférence un traitement de coagulation. Les flocs vont flotter au lieu de décanter, car leur densité se verra diminuée par les bulles d'air. Cette méthode permet aussi d'éliminer les huiles et graisses, puisqu'elles ont une densité inférieure à celle de l'eau.

1.1.2.2 Caractéristiques physico-chimiques

Le Tableau 1 fournit les caractéristiques physico-chimiques des eaux usées des usines de Biscuits Leclerc de Saint-Augustin. L'eau rejetée est principalement constituée d'hydrates de carbone, de lipides et de chlorure de sodium. La couleur des eaux usées est variable selon la production en cours: jaune, rose ou blanchâtre. La composition des effluents est considérée comme étant en bonne partie biodégradable, puisque son rapport DBO_5/DCO est de 0,65. Ce

rapport indique la fraction de la matière organique qui peut être éliminée par un traitement biologique, puisque la demande biochimique en oxygène (DBO) est une mesure de la quantité d'oxygène nécessaire sur une période de temps donnée (5 jours la plupart du temps). La demande chimique en oxygène (DCO) est la mesure de la quantité d'oxygène requise pour l'oxydation complète de la matière organique. Les résultats de DCO sont nécessairement plus élevés que ceux de la DBO pour un même échantillon. Cela s'explique par le fait que la voix chimique oxyde des polluants comme les lipides et la lignine, qui sont difficilement dégradés par les microorganismes (Rowe *et al.* 1995).

Tableau 1 Composition physico-chimique typique de l'eau rejetée à l'égout par Biscuits Leclerc (Saint-Augustin, QC)

Paramètres	Valeurs	Limites **
pH	4 ± 1	6 – 9,5
H&G	40 mg L^{-1}*	200 mg L^{-1}
DBO_5	2000 ± 1000 mg L^{-1}	500 mg L^{-1}
MES	400 ± 300 mg L^{-1}	600 mg L^{-1}
As	< LD	1
Cd	< LD	2
Cr	0,02 ± 0,01 mg L^{-1}	5
Cu	0,1 ± 0,1 mg L^{-1}	5
Ni	0,04 ± 0,07 mg L^{-1}	5
Pb	0,01 ± 0,01 mg L^{-1}	2
Zn	0,3 ± 0,2 mg L^{-1}	10
SO_4	300 ± 30 mg L^{-1}	-
Cl	100 ± 30 mg L^{-1}	-
Na	300 ± 100 mg L^{-1}	-

* Valeur fournie par Biscuits Leclerc.

** Limites fixées selon le règlement R.V.Q. 416 de la ville de Québec.

Malgré l'étape de neutralisation, le pH des eaux demeure généralement acide. L'analyse à la chromatographie ionique a révélé la présence d'acides organiques: acétate et formate. Lorsque la décomposition se fait en milieu oxygéné, la première étape consiste à simplifier les molécules complexes. Par exemple, l'hydrolyse des hydrates de carbone en sucres solubles et des protéines en acides aminés. Les huiles et graisses sont plus difficilement décomposées par l'activité bactérienne. Les produits résultants à la fin sont de l'eau et du dioxyde d'oxygène. Dans le cas contraire, en milieu anaérobique, les produits finaux sont plutôt des acides organiques, des alcools et des gaz: dioxyde de carbone, méthane et sulfure d'hydrogène. Le H_2S apporte une odeur soufrée et d'œuf pourri. Le manque d'oxygénation et la fermentation de l'eau reçue par Biscuits Leclerc expliquent la baisse du pH, puisque la formation d'acides organiques en quantité importante entrave la capacité tampon du milieu (Rowe *et al.* 1995; Savage et Tyrrel 2005).

1.1.3 Déchets solides

L'entreprise produit plusieurs déchets organiques solides et semi solides (flocons de maïs et d'avoines, résidus de riz, écailles de cacao, divers résidus de production, sirops, confitures et boues d'épuration résultant du traitement de coagulation). Actuellement, les résidus se chiffrent à 1 600 tonnes par année. L'un des coproduits nommé ci haut, les écailles de cacao (EC), est produit en grande quantité (2 t jr^{-1}). Les EC pourraient être de bonnes candidates au compostage et au traitement de l'eau *in situ* à l'usine, par le biais d'un traitement biologique complémentaire à celui déjà en fonction. Cette alternative serait avantageuse économiquement et d'un point de vue environnemental.

1.2 Lois sur les rejets

Le premier concept de normes de rejets aurait été mis en vigueur en Angleterre en 1910 (Tilche et Orhon 2002). Depuis, le souci de l'environnement n'a fait qu'augmenter, entrainant avec lui la création de nombreux règlements, lois et normes par les différents paliers gouvernementaux dans plusieurs autres pays. Par exemple, le gouvernement du Canada a adopté la *Loi sur les pêches*, la *Loi sur les ressources en eau du Canada* et la *Loi canadienne sur la protection de l'environnement*. Au Québec, la *Loi sur la qualité de l'environnement*, en vigueur depuis 1972, prévoit des obligations dans les cas de construction de nouvelles industries, de modifications dans un établissement déjà en fonction et lors d'installation d'équipements d'assainissement d'eaux usées. À l'échelle des municipalités, des règlements ont été appliqués pour les industries qui rejettent à l'égout desservant la ville. Cela a un grand impact puisque presque 80% des industries rejettent leurs effluents dans un réseau d'égout (Ministère de l'environnement 1999).

La ville de Québec a mis en fonction le *règlement sur la quantité et la qualité des eaux usées* (Ville de Québec 2003). Ce règlement permet à la ville d'intervenir directement avec l'industrie en cas de rejets problématiques ou de dépassement des normes. La ville peut aussi donner des autorisations spéciales temporaires, ce qui est le cas avec Biscuits Leclerc en ce moment. Le Tableau 1 compare les caractéristiques des eaux usées de Biscuits Leclerc versus les limites imposées par le règlement municipal. Le paramètre qui pose problème est la DBO_5: la limite supérieure pour un rejet au réseau sanitaire est de 500 mg L^{-1}, tandis que l'usine produit une eau usée ayant une DBO_5 moyenne autour de 2 300 mg L^{-1}.

Biscuits Leclerc doit donc améliorer ses performances épuratoires pour respecter le règlement R.V.Q. 416 (Voir le Tableau 1 pour les limites imposées). Le pH et la DBO_5 sont ciblés. En ce qui concerne l'acidité de l'eau, un ajustement au niveau du dosage du NaOH, une oxygénation et

une meilleure gestion des sondes de pH à l'usine d'épuration pourrait régler le problème. Pour la correction de la DBO_5, il faut trouver des moyens pour diminuer à la base les rejets par des mesures correctives aux usines de production. L'idée de trouver un traitement complémentaire à celui déjà en fonction est aussi une option à envisager.

2. REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Traitements pour réduire la DBO_5

2.1.1 Traitements physico-chimiques

2.1.1.1 Adsorption

Les techniques d'adsorption sont très pratiques pour enlever certains polluants présents dans les eaux, surtout ceux difficilement biodégradables comme les colorants. Ces méthodes sont intéressantes au point de vue des coûts initiaux, de la flexibilité et de la simplicité pour la conception, ainsi que pour l'opération. De plus, elles ne sont pas sensibles aux polluants toxiques et ne forment pas de substances nocives (Crini 2006). Elles sont aussi efficaces pour l'abattement de la DCO et DBO (Mohan *et al.* 2008).

L'adsorption est un phénomène qui se définit comme une accumulation de substance à l'interface entre deux phases données. C'est un phénomène de surface qui implique un adsorbant solide et un adsorbat fluide, gazeux ou liquide. Son origine provient des forces d'attraction intermoléculaires. L'adsorption se produit lorsqu'une molécule se retrouve attirée plus fortement par la surface de l'une des phases. La phase qui adsorbe se nomme adsorbant et les molécules qui s'adsorbent sont l'absorbat (Atkins 2000).

Il y a différents adsorbants qui existent et le plus populaire est le charbon actif (Crini 2006). Il se retrouve sous forme de grain ou de poudre, constituée de carbone avec une structure poreuse. Il possède une très grande surface spécifique d'où son très fort pouvoir d'adsorption. Le charbon est produit à partir de différents produits ligneux comme le bois, les noix de coco, la houille, la tourbe, les résidus du pétrole et même, selon Devi *et al.* (2008), avec de la pelure d'avocat. Il y a deux étapes à la formation de charbon: la première est celle où la substance est calcinée à très

haute température ; La deuxième est l'activation par voie physique ou chimique qui a pour but d'augmenter le pouvoir adsorbant. Les désavantages principaux du charbon actif sont son coût de fabrication et de régénération lorsque le carbone est saturé. L'avantage des charbons à base de résidus agro-alimentaires est que ceux-ci n'ont pas besoin d'être régénérés vu leur faible coût de production (Daifullah *et al.* 2003).

Les recherches vont désormais vers l'utilisation d'adsorbants non-conventionnels comme les résidus agroalimentaires ou les matériaux siliceux. Ceux-ci peuvent directement être adsorbés sans traitement au préalable, ce qui est très avantageux économiquement (Crini 2006). Un exemple des applications actuelles est tiré de Han *et al.* (2007), qui ont étudié la biosorption du bleu de méthylène avec des enveloppes de riz, ainsi que Estevinho *et al.* (2008) qui ont travaillé avec les écailles d'amandes pour la sorption du pentachlorophénol.

2.1.1.2 Séparation membranaire

Une membrane est une barrière sélective d'épaisseur variable (entre le nanomètre et le millimètre). Il y a quatre types de procédés selon la substance à traiter: la microfiltration pour les particules, l'ultrafiltration pour les macromolécules, la nanofiltration pour les ions divalents et l'osmose inverse qui ne laisse passer que le solvant. Le phénomène qui permet la séparation est une différence de pression. Ce qui passe au travers de la membrane va dans le filtrat ou perméat, ce qui ne passe pas est le rétentat. La circulation est tangentielle à la membrane, cela limite l'accumulation de matière et le colmatage. Les membranes peuvent être faites à partir de matière minérale (céramique) ou organique (polymère).

Les membranes présentent certains points positifs: leur opération se fait à température ambiante, elles ne nécessitent pas de changement de phase ou d'ajouts de produits, l'installation se présente sous forme de module, et enfin elles sont compactes. Pour ce qui est des points négatifs, on peut

citer le colmatage, la sélectivité imparfaite, la consommation d'énergie qui augmente inversement à la grosseur des particules, la durée de vie limitée des membranes et le coût (ADEME et Crini 2006).

Ahmad *et al.* (2005) donnent un exemple d'étude pilote d'un traitement d'ultrafiltration sur les effluents d'une industrie d'huile de palme fortement chargée en DCO et DBO.

2.1.1.3 Oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée (AOP) servent souvent de traitement pour les contaminations en éléments difficilement biodégradables et toxiques pour les organismes vivants. Ces procédés peuvent aussi s'appliquer à une eau faiblement chargée en DCO, DBO, MES, couleur et nutriments (N et P) (Lee *et al.* 2008). Il existe plusieurs méthodes dont celle de Fenton, laquelle est rentable, efficace et facile à exécuter. La méthode de Fenton est déjà appliquée aux eaux usées de la coloration de tissus. Il y a quatre étapes dans le processus. Premièrement, un ajustement du pH pour qu'il soit légèrement acide. Ensuite, la réaction oxydative à lieu dans un intervalle de pH entre 3 et 5. Puis, les eaux sont neutralisées ce qui entraine la précipitation des éléments. Le mécanisme est présenté par la série de réactions tel que proposé par Lee *et al.* (2008):

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + \bullet OH \qquad \textbf{Equation 1}$$

$$RH + \bullet OH \rightarrow R\bullet + H_2O \qquad \textbf{Equation 2}$$

$$R\bullet + Fe^{3+} \rightarrow \text{produit} + Fe^{2+} \qquad \textbf{Équation 3}$$

$$Fe^{2+} + \bullet OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \qquad \textbf{Équation 4}$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2\bullet \qquad \textbf{Équation 5}$$

L'oxydation se réalise grâce à la production de radicaux hydroxyles qui découle de l'ajout de peroxyde d'hydrogène. Ces radicaux réagissent par la suite avec la matière organique (RH).

Il y a quelques exemples d'utilisation de la méthode de Fenton pour des effluents très chargés d'industries de boulangerie et d'huile d'olive (Altinbas *et al.* 2003; Khoufi *et al.* 2006). Lee *et al.* (2008) ont aussi étudié cette méthode sur les effluents d'élevage d'animaux (DCO de 5 000 à 5 700 mg L^{-1}).

Les désavantages de cette méthode sont les coûts reliés à l'utilisation de produits chimiques, l'oxydant choisi (H_2O_2 ou $KMnO_4$ ou K_2CrO_4). Les études sont aussi peu nombreuses au niveau des essais sur des eaux très chargées. Enfin, cette méthode implique la production de boues contaminées.

2.1.2 Traitement biologique anaérobie

Les traitements anaérobies dégradent la pollution organique sans la présence d'oxygène. Il y a deux phases pour que les microorganismes complètent la dégradation biologique. La phase I, l'acidogénèse, est l'étape où la matière organique complexe (lipides, polysaccharides, protéines) est transformée en molécules plus simples et en acides gras volatils (acétate, butyrate, etc.). Ensuite a lieu la phase II, ou méthanogénèse, où les acides gras volatils deviennent des gaz par l'action de la biomasse. Les gaz produits sont principalement l'hydrogène, le méthane et le gaz carbonique.

Ce type de traitement est très efficace lorsque les effluents sont très chargés. Le biogaz peut être récupéré et servir au roulement des opérations de l'installation, mais augmente aussi les probabilités d'incendie et d'explosion. La biomasse est très sensible à la température, aux chocs toxiques et au pH. Elle demande aussi une plus longue période pour atteindre son équilibre et

devenir apte au traitement. Il faut aussi des infrastructures spécifiques coûteuses. De plus, suite au traitement anaérobie un traitement aérobie est recommandé.

2.2 Traitements biologiques aérobies conventionnels

2.2.1 Biodégradation

Les traitements biologiques aérobies se basent sur le principe de la biodégradation de la matière organique et de la production de biomasses. La production de cellules et la dégradation sont influencées par les conditions du milieu environnant. Lors d'un traitement d'effluent, il y a une synthèse de nouvelles cellules à partir de la pollution soluble et de l'oxygène (respiration cellulaire), ce qui entraine une dégradation de la matière organique et un rejet de CO_2 (rejet de la respiration cellulaire). Ce cycle de dégradation biologique produit de la biomasse qui est par la suite récoltée dans le décanteur en aval du biofiltre.

Ce phénomène consiste en l'action des microorganismes qui transforment les contaminants de nature organique en éléments plus simples. Ces polluants sont appelés substrats et subissent une métabolisation par les microorganismes. Le processus de biodégradation se fait souvent en plusieurs étapes qui mènent à la fin à l'oxydation et à la minéralisation si la réaction est complète. Les enzymes intra ou extracellulaires sont aussi très importantes à chaque étape. Un manque d'enzymes appropriées est souvent la raison de la persistance de certains polluants ou de leur dégradation partielle (Maier *et al.* 2000). L'équation 6 ci-dessous montre la réaction biologique simplifiée de l'abattement de la matière organique en carbone minéral par la biomasse en conditions aérobies (Nandy *et al.* 2002):

Eau + Matière organique + O_2 → CO_2 + Eau + Nouvelles cellules **Équation 6**

2.2.2 Boues activées

Les boues activées sont des microorganismes hétérotrophes aérobies qui se nourrissent (dégradent) de la matière organique dissoute ou en suspension présente dans le milieu. La biomasse est en suspension dans l'effluent à décontaminer. Les microorganismes selon les conditions éliminent le carbone, l'azote ainsi que le phosphore. La Figure 1 montre schématiquement un système de boues activées:

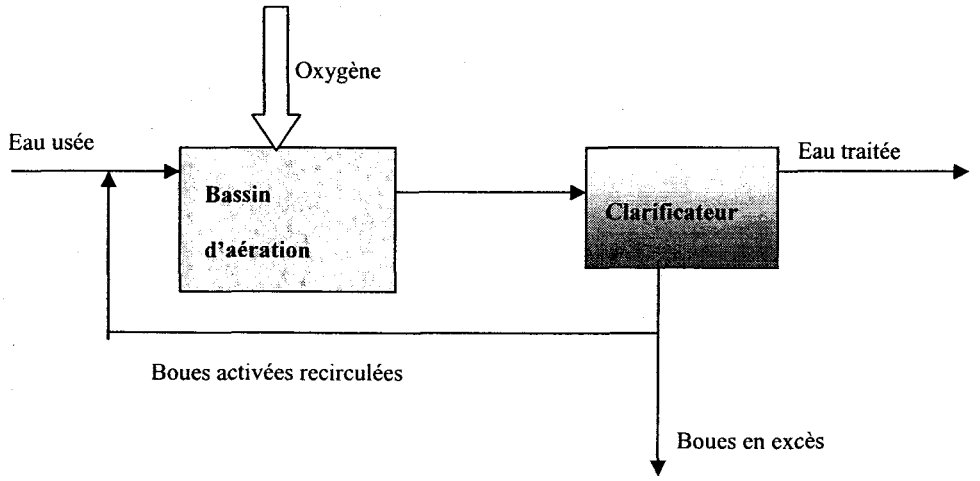


Figure 1 Schéma d'un système à boues activées

L'effluent va dans un bassin d'aération où il y a injection d'air, pour avoir un taux suffisant d'oxygène pour l'activité des microorganismes. Le clarificateur est un bassin de décantation: la biomasse s'agglomère en floc biologique et décante grâce à l'exo-polymère produit. Les boues activées sont réacheminées vers le bassin d'aération et l'eau clarifiée passe à l'étape suivante dans la chaîne de traitement. Cette boucle sert à maintenir une quantité acceptable de microorganismes. Les boues en excès sont enlevées et traitées à part.

Un système de boues activées implique des coûts importants pour la construction des infrastructures. De plus, il faut avoir l'espace nécessaire pour l'implémentation. Le traitement par boues activées est aussi moins efficace en raison de la concentration plus faible de la biomasse et des pertes de celle-ci lors des lavages puisqu'elle n'est pas fixée (Cohen 2001).

2.2.3 Réacteur biologique séquentiel

Le réacteur biologique séquentiel (RBS) est en quelque sorte un traitement par boues activées qui fonctionne en mode discontinu. Tout le processus épuratif se fait dans un seul bassin en cinq étapes. Tout d'abord a lieu le remplissage du réacteur et le mélange de l'effluent avec la biomasse restée. Cela est suivi de la dégradation de la matière organique en agitation continue. Il est possible de jouer sur l'aération selon le but fixé: nitrification/dénitrification ou déphosphatation. Lorsque cette étape est terminée l'agitation de la liqueur s'arrête, ce qu'on appelle la phase de décantation. L'eau traitée peut être retirée et il ne reste que la boue prête pour un autre cycle. Les surplus de boues accumulées par les traitements successifs sont enlevés.

Le RBS fonctionne bien pour les petits débits et de faibles volumes. Le temps de traitement est long et le temps de rétention hydraulique (TRH) dure souvent plus d'une journée. Tsang *et al.* (2007) ont étudié le RBS pour traiter des effluents de papetières, le TRH se situait entre 16 h et 64 h. Kulikowska *et al.* (2007) ont utilisé ce procédé opéré en cycle de 24 h à quatre TRH différents, soit 2, 3, 6 et 12 jours, pour un lixiviat de terre de remblais.

2.3 Biofiltration

Dans la plupart des traitements biologiques, les microorganismes sont incorporés directement à l'effluent, lequel est mobile dans le système. La biofiltration s'en distingue toutefois par le fait que cette fois la biomasse est statique et l'effluent est mobile (Cohen 2001). Ces traitements biologiques à biomasse fixe ont permis d'améliorer les conditions épuratoires comparativement aux systèmes avec une biomasse en suspension. Parmi les avantages de cette technologie, on peut citer une meilleure résistance aux fluctuations de charge et au lessivage de la biomasse, une structure plus proche des systèmes naturels de biofilms et, enfin, une concentration plus importante de microorganismes au même endroit, ce qui entraine une biodégradation plus efficace (Bishop *et al.* 1995).

La première étude dans ce domaine aurait eu lieu en 1868 sur les eaux municipales de Londres avec un système de colonne remplies de gravier et de tourbe. Celle-ci ne fut toutefois pas concluante suite à la négligence de certains paramètres dans la conception. Par la suite, le principe de lit de percolation apparait vers 1896 sous l'appellation « *septic tank* », découvert par les britanniques W.J. Dibdin et D. Cameron. Le concept est par la suite appliqué pour le traitement des eaux dans certaines villes européennes en Angleterre, en Hollande et en Allemagne (Vigne 2007). Au début du XXe siècle, deux demandes de brevet ont été déposées pour les premiers disques biologiques (RBC), en 1900 par Weigand (Allemagne) et en 1916 par Poujoulat (France). Le premier inventeur a présenté un réacteur utilisant un cylindre mobile fait de bois; le deuxième propose plutôt d'utiliser des scories agglomérées ou des briques poreuses façonnées en cylindre creux tournant autour de son axe horizontal (Verma *et al.* 2006; Vigne 2007). Par la suite, le développement de l'industrie du plastique et des polymères a aussi influencé la biofiltration avec l'avènement de supports en PVC. Ces nouveaux supports ont mené

au développement des biofiltres aérobie immergés (BAF). Enfin, les systèmes modernes de biofiltration on été élaborés en Europe et en Amérique du Nord vers la fin du XX^{e} siècle (Verma *et al.* 2006).

Les systèmes de biofiltration peuvent être divisés en deux grands groupes: les systèmes conventionnels, lorsque les microorganismes s'auto-attachent au support (les lits de percolation, les RBC, les filtres à sable et les systèmes d'infiltration septique) et les systèmes avancés, où l'attachement au support synthétique se fait artificiellement (systèmes de lit fixe ou biofiltre, bioréacteur à membrane et système de lit fluidisé). La Figure 2 montre plus clairement les deux divisions et leurs sous catégories.

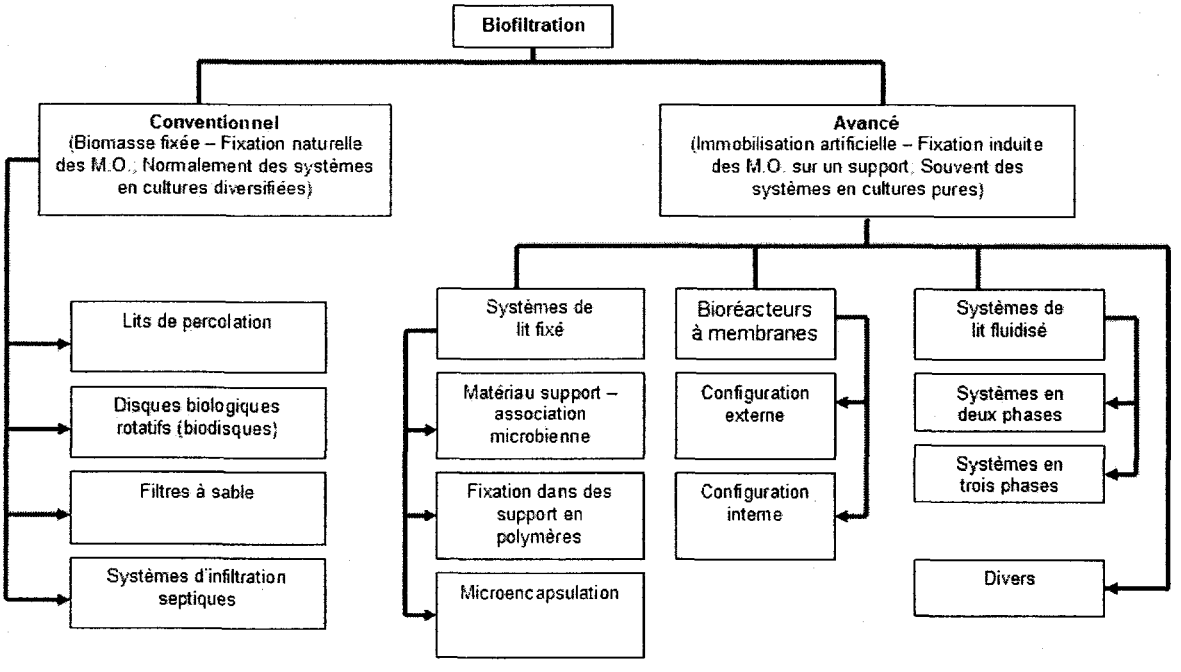


Figure 2 Schéma des divers procédés de biofiltration selon Verma et al. (2006)

Le biofiltre est le réacteur biologique où se déroule le phénomène épuratoire qui met en jeu trois phases (Canler et Perret 1995; Srivastava et Majumder 2008):

- La phase solide englobe le biofilm (la biomasse + l'exopolymère) et le support granulaire;
- La phase liquide est constitué par l'effluent à traiter, lequel est mobile;
- La phase gazeuse, qui se compose de l'air insufflé et des gaz produits lors des réactions biochimiques de dégradation.

Dans un système de biofiltration, les polluants sont biodégradés par voie biologique plutôt que physique, comme c'est le cas lors d'une filtration classique (Figure 3). Les contaminants forment des complexes avec les composés organiques présents dans l'eau et sont adsorbés par le support. L'adsorption et la biodégradation s'effectuent simultanément. Les paramètres critiques d'opération et de performances du biofiltre comprennent l'inoculation microbienne, le pH, l'oxygène dissous, la température, la teneur en éléments nutritifs et la concentration en polluants. Il est aussi primordial de contrôler et de maintenir la biomasse en bonne santé (Srivastava et Majumder 2008; Verma *et al.* 2006; WEF 2008).

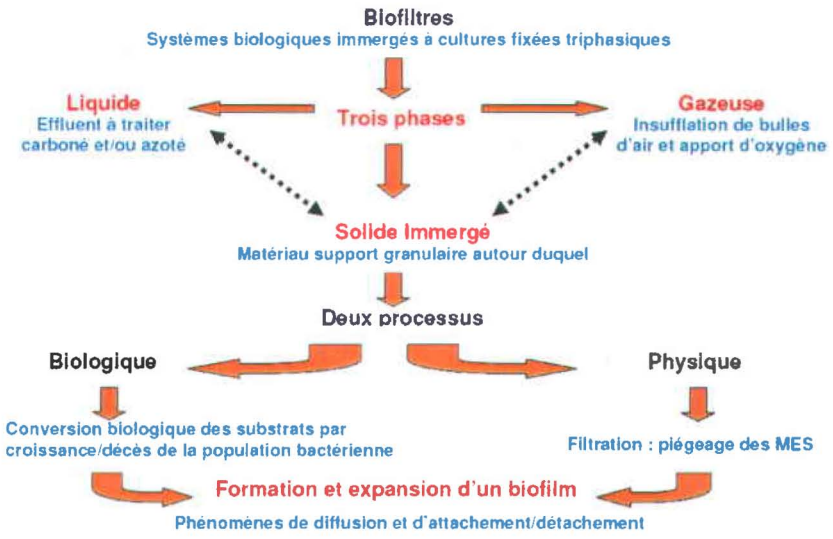


Figure 3 Organigramme des réactions et phases impliquées en biofiltration (Vigne 2007)

2.3.1 Biofilm

Les microorganismes unicellulaires peuvent vivre selon deux modes dans un liquide: en suspension libre « planctonique » ou sous forme de biofilm « biomasse fixée ». Les biofilms peuvent se développer sur plusieurs types de surfaces: naturelles, artificielles et même des tissus vivants. Les biofilms se définissent comme des écosystèmes complexes de microorganismes vivants et morts attachés à une surface et maintenues ensemble par une matrice (Bishop *et al.* 1995; Derlon *et al.* 2008; Hermanowicz 1999; Kuchma et O'Toole 2000).

L'épaisseur du biofilm peut osciller entre 10 µm et plus de 1 cm, mais en général, elle se trouve en deçà de 1 mm (Cohen 2001). Il s'agit d'un mode de vie communautaire qui augmente les chances de survie dans un milieu hostile par l'agglomération et la sécrétion d'une matrice de substances polymériques extracellulaires (EPS) où prédominent les polysaccharides (longues chaînes de glycocalix) souvent à plus de 65% (Verma *et al.* 2006) et les protéines (Ebihara et

Bishop 1999). Cette production d'EPS est un facteur d'importance dans la configuration du biofilm (Sutherland 2001). Celle-ci apporte une protection passive en agissant comme une barrière physique entre les agents toxiques et la biomasse (Bishop 1997). De plus, le biofilm permet la concentration de nutriments par sa nature visqueuse et une plus grande concentration de biomasse (Cohen 2001; Rochex et Lebeault 2007).

Les mécanismes par lesquels les microorganismes peuvent joindre et coloniser la surface du support solide sont: 1) le transport des microorganismes; 2) l'adhésion initiale; 3) l'attachement et la colonisation. Le processus de formation d'un biofilm commence par la fixation initiale, lorsque les microorganismes forment des micro-colonies sous forme de monocouche sur la surface du média puis des agrégats plus importants (Figure 4). La fixation à un support quelconque est contrôlée par plusieurs facteurs comme les nutriments disponibles, le pH, la température et les facteurs génétiques (Costerton *et al.* 1995; O'Toole *et al.* 2000).

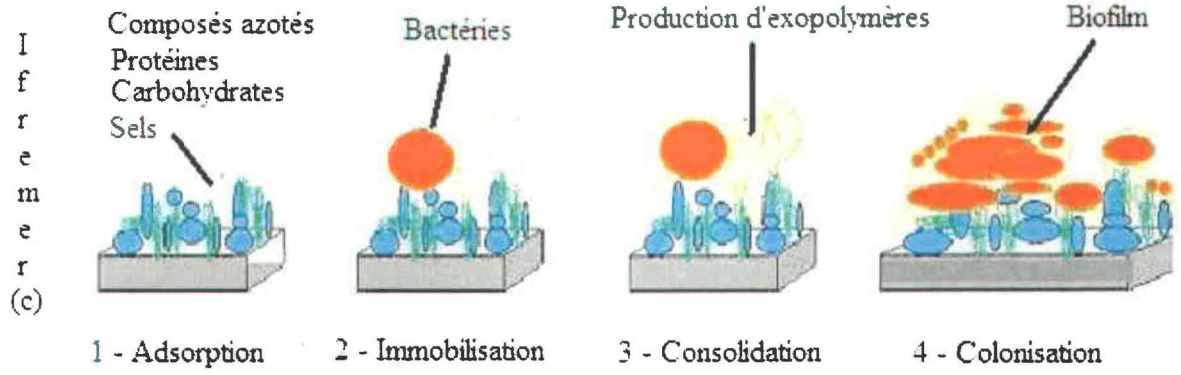


Figure 4 Étapes de formation d'un biofilm sur une surface (Ifremer 2008)

Le transport des microorganismes est contrôlé par la diffusion, le mouvement brownien, la convection, la sédimentation et leur capacité à se mouvoir dans le milieu. Dès que les microorganismes atteignent la surface du support, l'adhérence initiale se produit. Celle-ci peut être réversible ou irréversible en fonction de l'interaction totale d'énergie, qui est la somme des forces de Van der Waal et de la force électrostatique. Les interactions électrostatiques sont surtout de types ionique et liaisons hydrogènes. Elles sont très importantes dans les premiers stades d'attachement, puisque la surface des cellules est chargée négativement et, dans plusieurs cas, le support est aussi chargé négativement ce qui peut entraver l'attachement par répulsion. Souvent d'autres forces plus puissantes (liens covalents) vont contrecarrer cette répulsion grâce aux nombreux groupements fonctionnels sur la surface des cellules en formant des ligands. Par contre, si le support est chargé positivement, les forces électrostatiques peuvent dominer (Cohen 2001).

Les processus de fixation et de colonisation dépendent du type de microorganismes présents, de leurs concentrations, des propriétés de surface du média et des propriétés du fluide. L'effet stérique, le caractère hydrophobe des microorganismes, l'angle de contact et les valeurs électrophorétiques mobiles sont également des paramètres qui doivent être pris en considération lors de l'estimation de l'attachement. Par ailleurs, les facteurs qui influencent le taux d'utilisation du substrat dans un biofilm sont: 1) le transport de masse du substrat, 2) la diffusion du substrat et 3) la cinétique (Cohen 2001; Srivastava et Majumder 2008; Sutherland 2001).

La structure du biofilm est influencée par les forces hydrodynamiques qui influencent le taux de détachement et la stratification (Coufort *et al.* 2007). Il y a trois zones dans un biofilm: aérobie, anoxique et anaérobie (Figure 5). Les composés plus difficiles à métaboliser sont souvent dégradés dans la zone anaérobie (Metcalf & Eddy Inc. 2003; Bishop 1997).

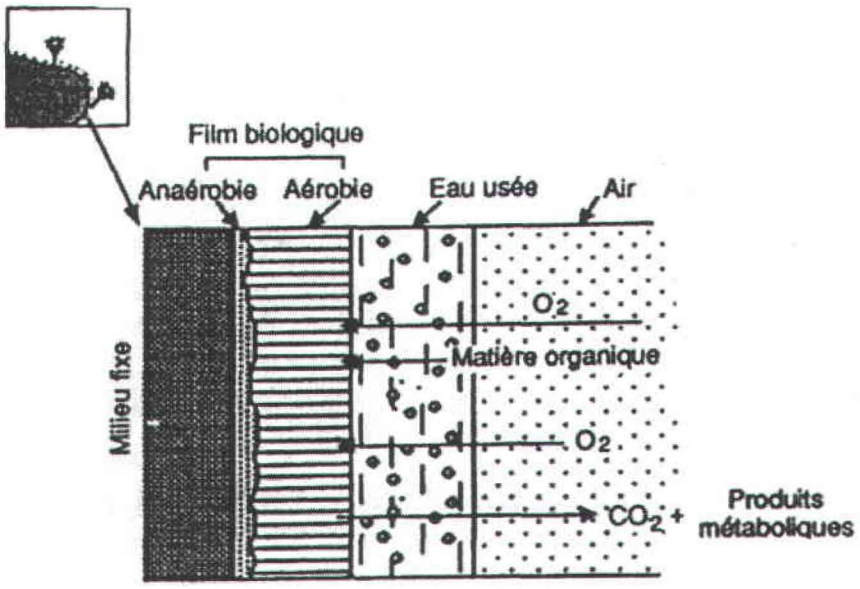


Figure 5 Vue macroscopique d'un biofilm (Pineau et Lessard 1994)

Les cellules suivent un développement progressif et commencent à secréter des EPS, ce qui entraîne un biofilm mature, ainsi qu'un changement dans l'expression des gènes (Kuchma et O'Toole 2000). Le biofilm mature est stratifié et non-homogène (Derlon 2008). La structure générale consiste en des agrégats de cellules et des espaces vides ou des canaux (Figure 6). Ces canaux servent au transport puisqu'il a été démontré que les concentrations d'oxygène étaient plus élevées dans les canaux qu'à proximité des agrégats (De Beer *et al.* 1996).

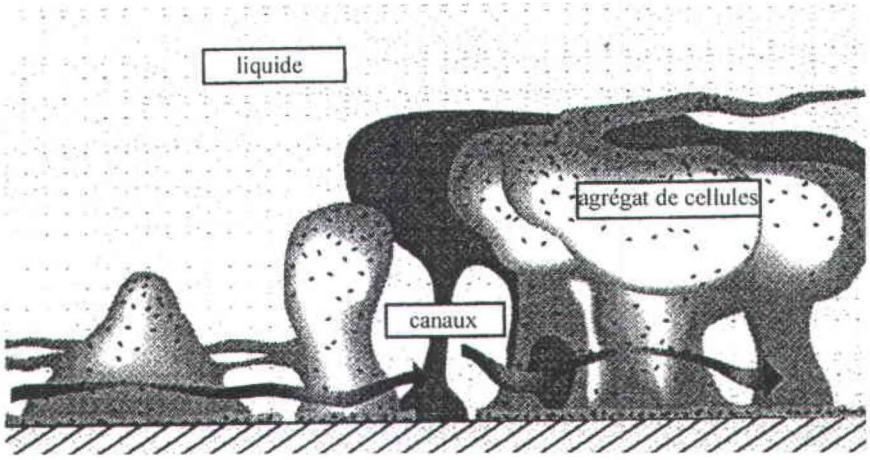


Figure 6 Schéma de la structure d'un biofilm (Lewandowski et al. 1995)

Le comportement d'une population dans un biofilm est le même que dans une population microbienne classique à peu de différences près. La phase de latence est la fixation au support et le développement progressif de la biomasse, laquelle est suivie de la période de croissance exponentielle. Suite à cela se produit un ralentissement de la croissance, où l'oxygène devient limitant pour les couches internes du biofilm (Pineau et Lessard 1994; Verma *et al.* 2006). Le système devient stationnaire en équilibre entre la mort et le renouvellement des cellules. Lorsque les réserves dans les couches internes sont épuisées le biofilm se décroche. L'absence d'oxygène provoque de la fermentation et la fragilisation de la structure par la formation de gaz (Srivastava et Majumder 2008). Cela s'explique par le fait que vu l'épaisseur du biofilm, les nutriments sont absorbés et consommés avant d'atteindre les couches intérieures. Les microorganismes tombent en phase endogène et ne sont plus capables de demeurer accrochés. La dynamique de mouvement des fluides dans le biofiltre provoque l'élimination par érosion du biofilm mort.

Les cellules dans le biofilm croissent grâce à la diffusion des nutriments, de l'oxygène et des accepteurs d'électron de la phase liquide à la frontière physique du consortium organique. Il y a trois étapes dans le processus d'utilisation du substrat: 1) le transport vers la surface externe du biofilm, 2) la diffusion du substrat et 3) la consommation par les microorganismes (Zhang et Bishop 1994). Ce transport de masse est un facteur limitant pour le biofilm (De Beer *et al.* 1996). La diffusion est influencée par des facteurs comme la densité, l'âge, l'épaisseur, la spéciation et les interactions électrostatiques (Bishop *et al.* 1995). La diffusion de l'oxygène est cruciale pour les réactions d'oxydo-réduction de la respiration aérobie et dépend de la structure du biofilm et du taux de consommation par les microorganismes.

Une relation de diffusion existe entre la transformation de la matière organique complexe en composé plus simple et en biomasse. Elle se décrit par l'équation ci-dessous tirée de Metcalf & Eddy Inc. (2003):

$$\mathbf{r_s = -(Ehk_oS)/(K_m+S)} \qquad \textbf{Équation 7}$$

Cette équation illustre le comportement du taux de flux organique dans la biomasse lorsque la diffusion contrôle le taux de réaction. Le facteur d'efficacité « E » est proportionnel à la concentration en DBO dans l'affluent. ($0 < E < 1$). Les autres paramètres de l'équation sont « h », l'épaisseur du biofilm (m), « K_m » la constante de demi vélocité (mg L^{-1}), « k_0 » le taux maximal de réaction (jr^{-1}), « r_s » le taux du flux organique entrant (m jr^{-1}) et, enfin « S » la concentration de la DBO dans le liquide en volume (mg L^{-1}). Par ailleurs, il existe d'autres

modèles ébauchés pour expliquer la dynamique dans les biofilms (Beyenal et Lewandowski 2005; Hermanowicz 1999; Liu *et al.* 2003; Wasche *et al.* 2000; Zhang et Bishop 1994).

2.3.2 Lit de percolation et disques biologiques

Les premiers systèmes étudiés et utilisé dans le traitement des eaux furent les lits de percolation (ou lit bactérien) et les disques biologiques rotatifs (RBC). Plusieurs études dans la littérature existent sur le sujet, étalées sur les dernières décennies dont celles de Pederson (1982), Hinton et Stensel (1994) et Parker et Bradtby (2001).

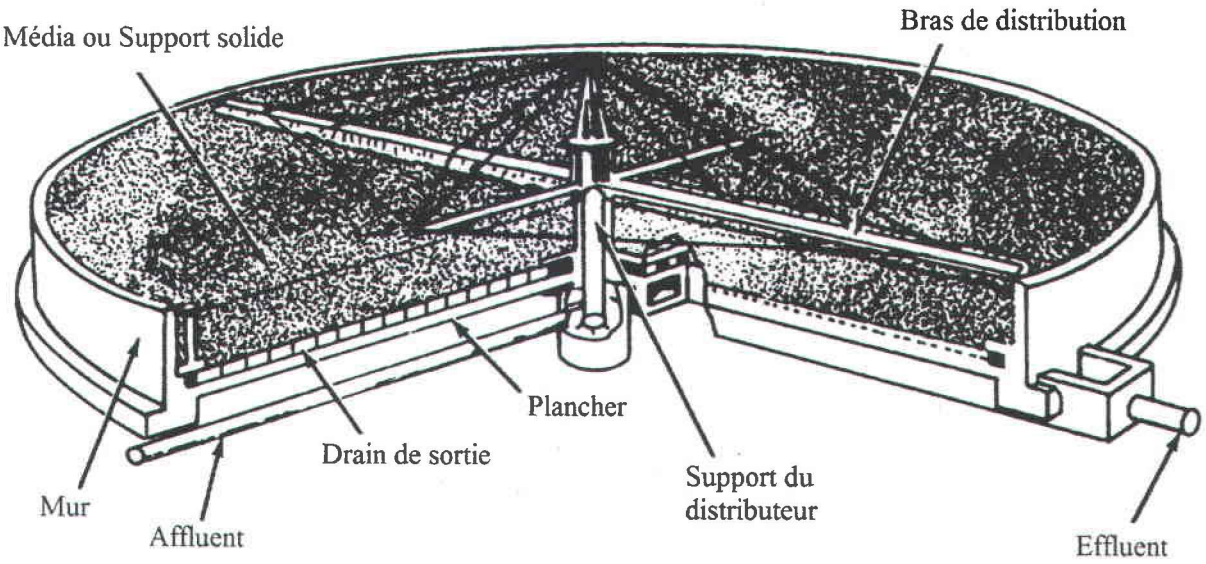


Figure 7 Schéma en coupe d'un lit bactérien (Liu et al. 1997)

Le lit bactérien ou lit de percolation origine du début du 20^{ième} siècle (Verma *et al.* 2006). Il consiste en l'enlèvement des polluants par l'écoulement de l'eau à traiter sur le biofilm attaché

au support solide non immergé choisi (ex.: pierres ou cylindres en plastique). La percolation contrôlée entraine une purification de l'eau déversée (Figure 7). Ce système n'est efficace que pour la pollution en solution.

Le support peut être naturel (gravier, pierre et tourbe) ou artificiel (polymères). La dimension du support oscille entre 5 et 10 cm et constitue un compromis entre la superficie de la biomasse et l'espace disponible pour l'écoulement. Désormais, le support plastique est préféré puisqu'il est plus léger et possède de bonnes propriétés mécaniques. Lors de la conception d'un lit bactérien, il faut considérer la charge hydraulique, le système de distribution, le support, le système de drainage, la ventilation, le format du bassin (profondeur entre 5 et 6 m) et les décanteurs (Parker et Bradtby 2001). Les paramètres importants pour la conception d'un lit bactérien sont, selon Metcalf & Eddy Inc. (2003), la charge organique volumétrique, la charge par unité de surface et la charge hydraulique.

Il existe donc trois catégories de lit de bactérien selon la grosseur de leurs systèmes hydrauliques de chargement et leur taux de traitement: faible taux (1 à 4 m^3 m^{-2} d^{-1}), intermédiaire et élevé (4 à 10 et 10 à 40 m^3 m^{-2} d^{-1} respectivement) et dégrossisseur (40 à 200 m^3 m^{-2} d^{-1}). Dans les lits bactériens intermédiaires et élevés il est possible de faire recirculer les eaux à traiter.

L'affluent est distribué par un arroseur à la tête du biofiltre, permettant ainsi une dispersion plus uniforme. L'aération peut être naturelle (passive) ou par ventilation. Il est conseillé d'aérer lorsque la charge à traiter est importante, comme c'est le cas pour l'industrie porcine (Garzon-Zuniga 2007). La percolation ne doit pas être trop rapide pour une oxydation efficace. Il est conseillé de mettre un décanteur pour récolter le biofilm détaché ou les boues biologiques à la sortie du lit bactérien.

Les avantages du lit de percolation sont une faible consommation énergétique, une bonne capacité de traiter de fortes charges, une facilité d'opération et le fait qu'il nécessite peu d'entretien. Il est moins sensible aux chocs toxiques qu'un système avec les microorganismes en suspension, comme les boues activées (Cohen 2001). Le lit de percolation est aussi efficace dans les traitements tertiaires comme la nitrification (Lekang et Kleppe 2000). Par contre, le lit bactérien demande un prétraitement pour ne pas entraver le bon fonctionnement du procédé. On peut aussi noter sa sensibilité au colmatage, au froid et au développement de mouches et de mauvaises odeurs, produites par les boues fermentées et l'accumulation en excès de biomasse (Verma *et al.* 2006). Enfin, ce système demande beaucoup d'espace et est incapable de tenir compte de l'hydrodynamique de la biomasse.

Les RBC sont une série de disques en matériau composite (polyéthylène ou polystyrène) disposés parallèlement sur un arbre (Figure 8). Ces arbres peuvent atteindre de 7 à 8 m et maintenir des disques de 3 à 4 m de diamètre. L'espace entre chaque disque est une zone où est faite la distribution de l'affluent. L'arbre tourne lentement grâce à un moteur motoréducteur avec une vitesse moyenne de 1 à 6 rotations par minute. La vitesse choisie dépend de la dimension des disques et de la charge de l'effluent à traiter. Le biofilm, qui se développe sur ces disques partiellement submergés, est responsable de la majeure partie du traitement des eaux, tandis que les microorganismes non-fixés jouent un rôle négligeable (Ware et Pescod 1989). La rotation permet un contact alternatif entre l'air et l'effluent. Le disque en tournant entraine un apport en oxygène dissous. Une portion de la biomasse finit par se détacher et se retrouver dans l'eau à épurer, un décanteur secondaire est donc recommandé à la sortie du RBC.

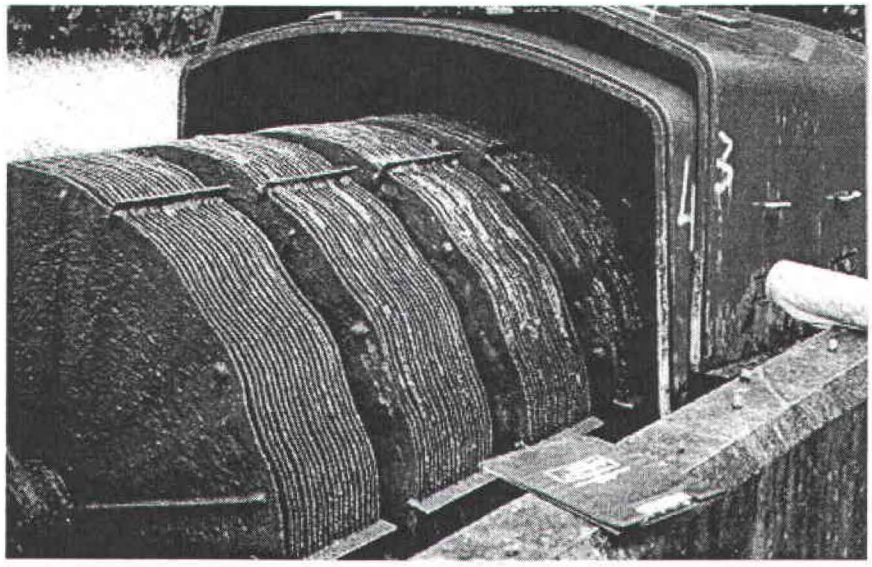


Figure 8 **Photographie d'un système à disques biologiques rotatifs (Mba et Bannister 2007)**

Les points importants pour la performance des RBC sont la vitesse de rotation des disques, les charges organique et hydraulique et l'oxygène dissous. Les biodisques peuvent aussi servir de polissage suite à un traitement anaérobie.

Les avantages de cette technologie se résument à une facilité dans la construction, l'opération et l'entretien, une stabilité face aux variations de charge et une faible consommation d'énergie. Malgré cela, les RBC sont de conception élémentaire et peuvent avoir des ennuis mécaniques et des problèmes reliés à la corrosion (Mba et Bannister 2007; Mba *et al.* 1999).

2.3.3 Biofiltre immergé

Ce système de traitement biologique consiste, quant à lui, à faire tenir les microorganismes sur un support solide poreux complètement immergé. Le système combine l'enlèvement des MES et de la matière en solution par écoulement gravitaire. La Figure 9 présente les deux modes

opératoires possibles (eau-air à co-courant ou à contre-courant). La biomasse de développe sur un support fin (entre 2 et 6 mm). La majeure partie des microorganismes sont fixés sur le support tandis que le reste est libre dans la portion du volume vide dans le biofiltre. Les points positifs, en plus de ceux énumérés pour le lit bactérien, sont une faible emprise au sol, un aspect modulaire, une rétention d'une bonne partie des MES dans le biofiltre et une capacité de traitement sur un large spectre de charge organique (Canler et Perret 1995; Rusten *et al.* 2006; Zidane *et al.* 2006). Ce système est aussi capable d'effectuer la nitrification (Galvez *et al.* 2003; Jeong *et al.* 2006). Les inconvénients sont assez similaires à ceux du lit bactérien en ce qui touche le colmatage, la sensibilité au froid et les chocs toxiques. L'oxygénation doit aussi être adéquate. Durant les dernières années des études ont été réalisées en biofiltration au Québec sur des effluents industriels, principalement dans le domaine des pâtes et papiers. L'usage de ce type de technologie est déjà populaire en Europe pour les industries du papier, de l'aluminium et agro-alimentaire.

De plus, certains biofiltres ont été commercialisés et brevetés, dont Biodrof, Biofor, Biostyr, Biocarbone, Ecoflo, Biosor et Kaldnes (Pineau et Lessard 1994; Verma *et al.* 2006). Leurs paramètres d'opération et de conception diffèrent de l'un à l'autre (Tableau 2). L'effluent peut être distribué soit par le bas, comme dans le procédé Biofor (ascendant) ou par le haut, comme pour Biocarbone et Biodrof (descendant). Le système peut aussi être immergé (Biocarbone et Biodrof) ou opéré par ruissellement (Biodrof). L'aération peut être naturelle ou par ventilation par le bas du biofiltre. L'interface air-eau n'étant pas suffisante pour combler les besoins en profondeur du biofiltre, il est préférable lorsque le support est immergé d'aérer pour pallier le manque d'oxygène et éviter l'anoxie ou l'anaérobie. Il est aussi conseillé que l'air injecté soit en bulles fines (Regnault 1990; Sokol et Korpal 2004). Une alimentation à co-courant (affluent et

air dans le même sens), comme pour Biofor et Biodrof, aiderait à la circulation et la répartition de l'affluent, tandis que celle à contre-courant (par exemple Biocarbone), améliorait le transfert d'oxygène (Canler et Perret 1995).

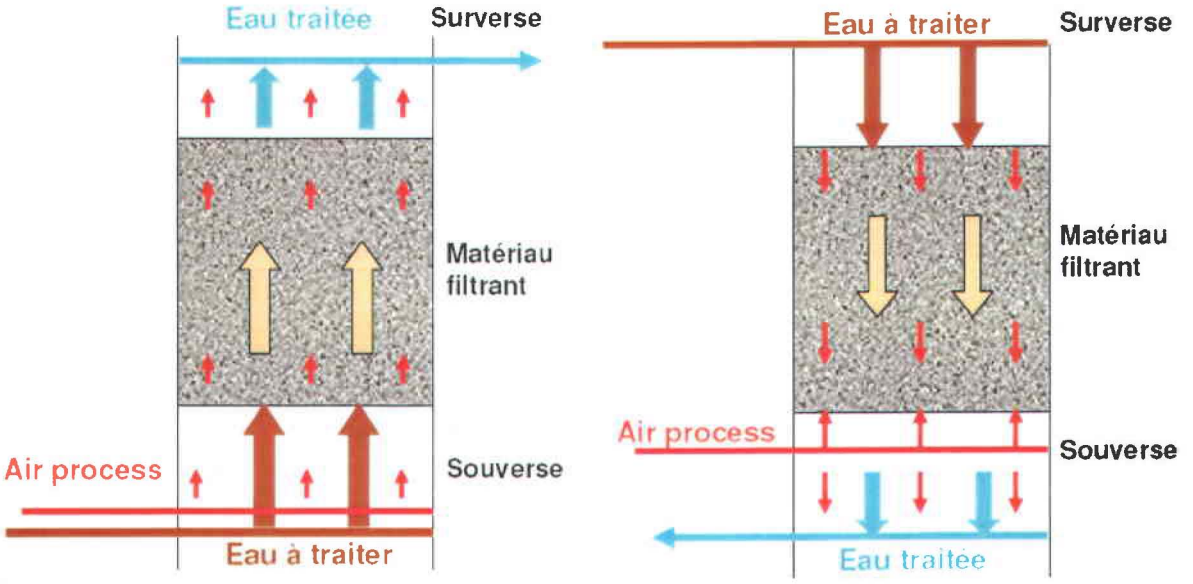


Figure 9 **Modes opératoires d'un biofiltre aérobie: co-courant et contre-courant (Vigne 2007)**

Tableau 2 Paramètres d'opération et de conception de différents biofiltres commerciaux (adapté de Verma et al. 2006)

Paramètres	Biofor	Biodrof	Biostyr	Kaldnes	Biocarbone	Ecoflo
Charge hydraulique ($L\ m^{-2}\ min^{-1}$)	5.6	-	-	-	2.4-4.8	0.05-0.2
Charge organique ($kg\ DBO_5\ m^{-2}\ d^{-1}$)	2-5	2-6	8-10	1.0-1.4	3.5-4.5	0.02-0.1
Enlèvement DBO_5 (%)	75-85	70-80	80-90	70-80	80-90	70-85
Enlèvement MES (%)	70-85	85-90	90-95	60-70	75-85	60-75
Enlèvement NH_4^+-N (%)	70	60-70	75-85	80-90	70-80	75-85
Mode d'écoulement vertical		Mode ascendant à co-courant			À contre-courant	-
Médium filtrant	Biolite	Biolite	Biostyrène	Plastique polyéthylène	Biodagène	Gravel
	(2.5-3.8 mm)		(3 mm)		(3-6 mm)	Tourbe
	Sable					
	(1.35 mm)					

2.3.3.1 Procédé Biofor

Le procédé Biofor (BIOlogical Filtration Oxygenated Reactor) utilise comme support de biomasse de la biolite (argile expansée) ou du sable. La distribution de l'air de l'eau est ascendante à co-courant (Figure 10). Biofor permet une bonne dégradation de la MO et une filtration efficace (Pujol et Tarallo 2000). Ce procédé rend donc la clarification avant le passage par le traitement Biofor superflue. Selon Pineau et Lessard (1994), les applications possibles pour le Biofor sont l'enlèvement de la DBO_5 pour des effluents aux concentrations de moins de 300 mg L^{-1}, la rétention des MES pour des valeurs inférieures à 150 mg L^{-1}, la nitrification, la dénitrification et l'enlèvement du phosphore (Deront *et al.* 1997; Metcalf & Eddy Inc. 2003; Nikolavcic *et al.* 2000; Pineau et Lessard 1994). Ce procédé est en opération dans les villes de Chateauguay, de Joliette et de Saint-Sauveur au Québec (Canada) (Pineau et Lessard 1994).

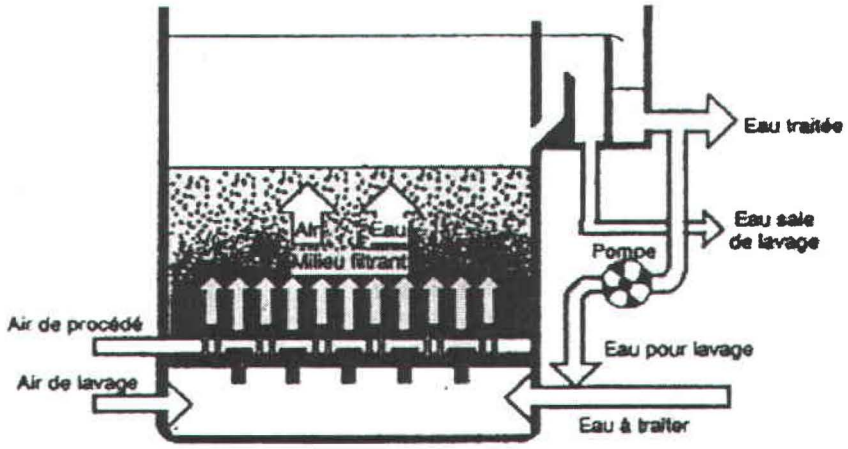


Figure 10 Schéma du procédé Biofor (Pineau et Lessard 1994)

2.3.3.2 Procédé Biodrof

Le procédé Biodrof (BIOlogical Dry Oxygenated Filter) origine des années 70 en Allemagne. Son principe de fonctionnement revient à distribuer par buses l'affluent sur le support du biofiltre ce qui ressemble un peu au principe du lit de percolation (Figure 11). Le support solide pour la biomasse est de la biolite. L'aération du système se réalise par pression négative avec une pompe à vide sous le biofiltre. L'écoulement et l'aération se font donc à co-courant descendant. Le procédé est plus ou moins efficace pour les eaux peu chargées et le système doit subir des lavages périodiques. Il faut aussi mentionner que l'affluent a besoin d'une clarification avant d'être traiter par ce procédé. Le procédé Biodrof est utile pour l'enlèvement des MES et de la MO, pour le traitement secondaire d'effluents peu chargés ou comme traitement tertiaire (Pineau et Lessard 1994). Depuis 1992, la ville de Québec utilise deux stations d'épuration des eaux municipales (Québec Est et Québec Ouest) où le procédé Biodrof, ou biofiltration sur lit

ruisselant, a été choisi comme traitement secondaire. Les stations ont un débit moyen total de 388 000 $m^3 jr^{-1}$ et desservent 512 300 personnes (Rousseau 1994).

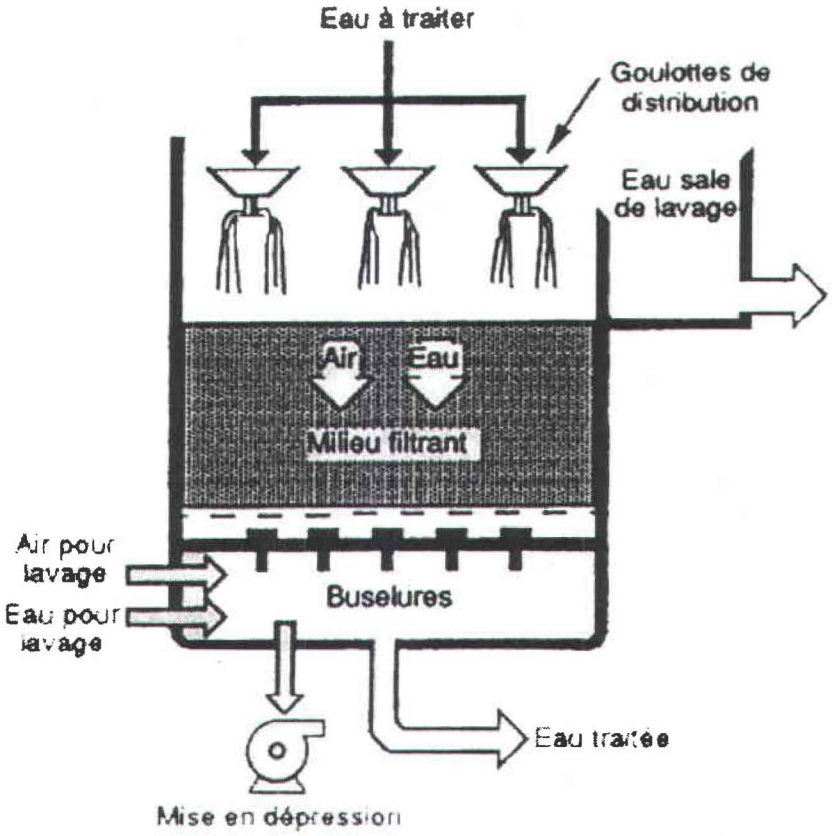


Figure 11 Schéma du procédé Biodrof (Pineau et Lessard 1994)

2.3.3.3 Procédé Biostyr

Le Biostyr est un procédé de biofiltration à lit immergé de deuxième génération. Il est polyvalent et peut servir au traitement de la pollution carbonée, azotée – nitrification dénitrification et phosphorée (Falkentoft *et al.* 1999; Pineau et Lessard 1994; Veolia Water 2006). L'eau et l'air

sont à co-courant ascendant (Figure 12). Le média qui garnit le biofiltre est constitué de particules de biostyrène ou de billes de polystyrène d'un diamètre de 3 mm. Ce polystyrène expansé a une superficie élevée par unité de volume, ce qui alloue beaucoup d'espace à la biomasse et un pouvoir de traitement pour de fortes charges. Il y a une zone anoxique à la base du biofiltre ce qui permet la dénitrification (Pineau et Lessard 1994). Le procédé a été implanté à quelques endroits en Europe dont la France, à Montpellier, pour l'enlèvement de la pollution carbonée suite au passage dans les boues activées et à Achères en aval de la Seine pour la nitrification-dénitrification, la Suisse, à Neufchâtel, pour l'enlèvement du carbone après le traitement primaire et l'Angleterre, à Shepton Mallet, pour la nitrification tertiaire suite au lit fluidisé (Veolia Water 2006).

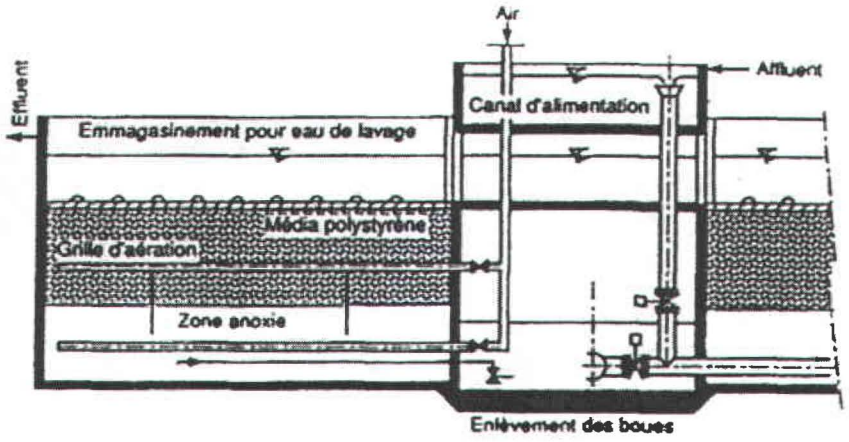


Figure 12 Schéma du procédé Biostyr

2.3.3.4 Procédé Kaldnes

Le procédé Kaldnes ou réacteur à lit mouvant et un procédé originaire de la Norvège vers la fin des années 80. Le procédé est désormais utilisé dans plus de 400 centrales dans 22 pays (Rusten *et al.* 2006). Le réacteur peut être utilisé pour des traitements aérobie, anoxique ou anaérobie (Figure 13). Le procédé est capable d'enlever la MO et de faire la nitrification. Le média est à base de polyéthylène et se vend en plusieurs formats selon le traitement choisi, par exemple en ordre de croissant de grandeur le K1, le K2 et le K3 (Figure 14). Le procédé est déjà en opération en Scandinavie depuis longtemps dans les papetières et en Australie (Anonyme 1995). Le réacteur à lit mouvant est aussi employé dans les fermes d'aquaculture commerciale (Rusten *et al.* 2006).

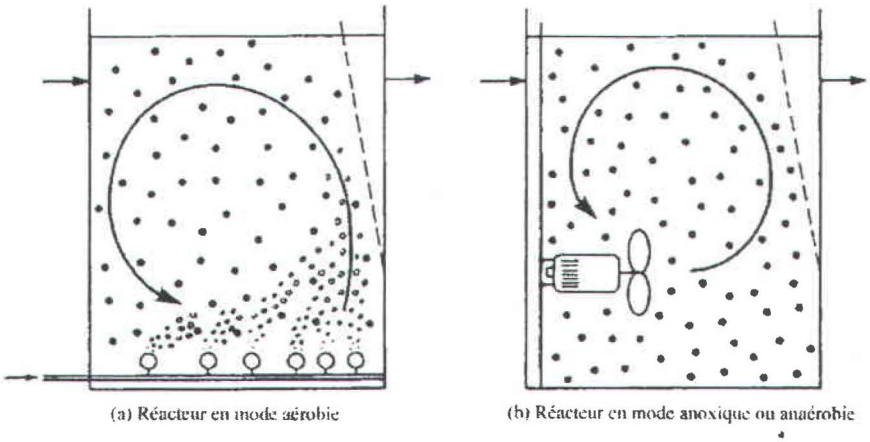


Figure 13 **Schémas du procédé Kaldnes selon le mode (a) aérobie et (b) anoxique ou anaérobie (Rusten et al. 2006)**

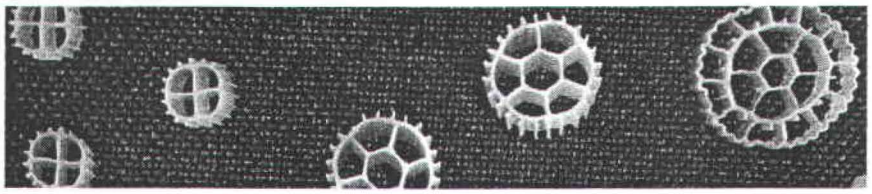


Figure 14 Photo de supports Kaldnes de type K1 – K2 – K3 (Rusten et al. 2006)

2.3.3.5 Procédé Biocarbone

Le Biocarbone ou BAF est un procédé qui utilise une membrane de type granulaire où l'eau et l'air circulent à contre-courant (Figure 15). Les avantages de ce modèle sont un format compact, un potentiel élevé épuratoire, un excellent transfert d'oxygène et un rajeunissement rapide (Metcalf & Eddy Inc. 2003). Le système nécessite par contre des lavages aux 2 à 3 ans. Le média utilisé pour le garnissage est souvent du schiste expansé ou biodagène avec pour caractéristiques principales une importante surface spécifique et une résistance à l'abrasion (Kantardjieff 1989; Pineau et Lessard 1994). Les applications possibles sont l'enlèvement de la pollution carbonée, la nitrification ou la dénitrification. Le Biocarbone peut être placé dans une chaîne d'épuration au traitement secondaire ou tertiaire. Le procédé est en fonction dans quelques villes de la province de Québec, dont Sherbrooke, Auteuil, Saint-Eustache, Boisbriand et les îles de Perrot et Orford (Pineau et Lessard 1994).

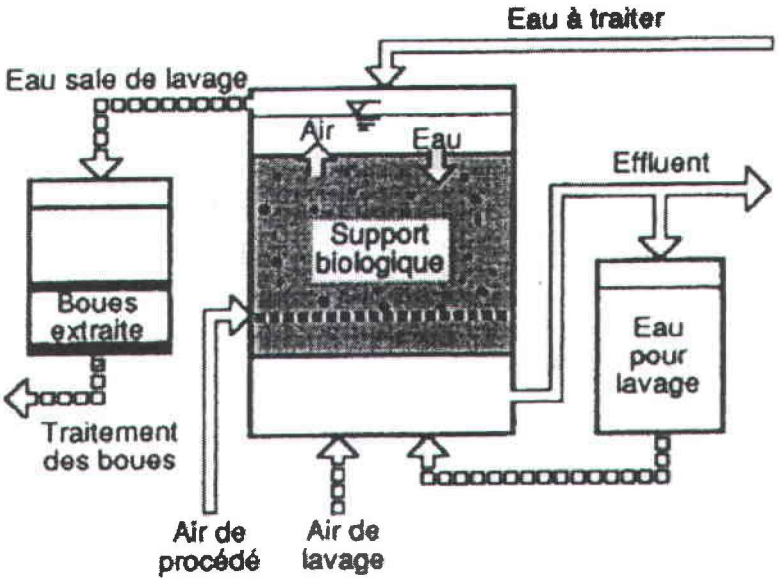


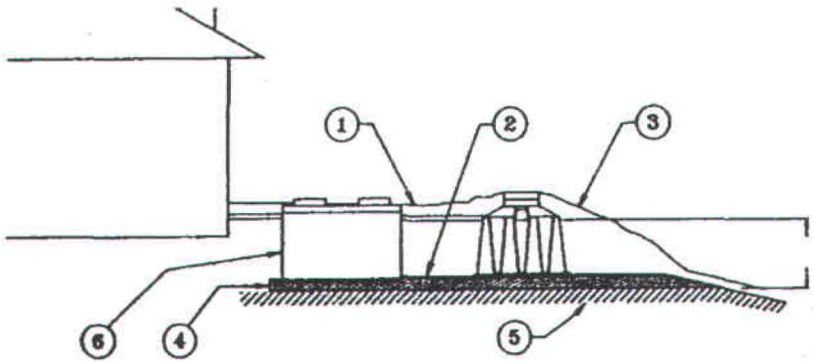
Figure 15 Schéma du procédé Biocarbone (Pineau et Lessard 1994)

2.3.3.6 Procédé Écoflo

Le procédé Écoflo utilise comme média de biofiltration de la mousse de tourbe. Il est surtout en fonction dans les petites municipalités (Talbot *et al.* 1996). C'est un procédé développé par l'entreprise PremierTech[1] à Rivière du Loup, Québec. Son principe consiste à faire s'écouler l'eau usée d'une fosse septique sur la surface du filtre au travers d'une coquille en fibre de verre. L'eau passe dans la tourbe traitée pour enlever une bonne partie des MES (90%) et épurer (dégradation 95% de la MO – élimination 99% des pathogènes de type coliforme). Par la suite, l'effluent se décharge par infiltration dans le sol ou un cours d'eau (Figure 16).

---

[1] PremierTech: http://www.premiertech.com



1 Terrain naturel
2 Membrane géotextile
3 Remblai (sol perméable)
4 Pierre concassée pour l'évacuation de l'effluent
5 Niveau du roc ou de la nappe d'eau souterraine
6 Fosse septique

Figure 16 Schéma du procédé Écoflo (Entreprise Premier CDN Ltée et al. 1994)

2.3.4 Type de support

Le support solide a deux fonctions principales: la fixation des microorganismes ainsi que la rétention des matières en suspension (MES) par la filtration de l'eau. Les facteurs physiques, chimiques et biologiques les plus importants à rencontrer sont: 1) une grande surface spécifique; 2) une faible masse volumique; 3) un grand taux de vide; 4) une composition inerte; 5) une grande porosité; 6) un caractère hydrophile; 7) un faible coût; 8) une facilité de maintenance; 9) une résistance au colmatage et à la compaction; 10) une quantité suffisante de nutriments (N, P et K); 11) une grande capacité de rétention d'eau; 12) un pH neutre ou alcalin; 13) ainsi qu'une bonne capacité tampon (Moe et Irvine 2000; Ramirez-Lopez *et al.* 2003; Talbot *et al.* 2004; Verma *et al.* 2006). L'efficacité globale d'un biofiltre est en grande partie régie par les propriétés et les caractéristiques du support, qui comprennent la porosité, le degré de compactage, la

capacité de rétention d'eau et la capacité d'accueil des populations microbiennes (Moe et Irvine 2000; Srivastava et Majumder 2008).

Il y a deux manières d'effectuer le remplissage: aléatoire et structuré avec compartimentation (flux vertical: en nids d'abeilles ou flux horizontal: modules rectangulaires). Le remplissage aléatoire possède une bonne fraction de vide, un poids peu élevé et une résistance au colmatage, mais devient problématique au moment de vider le biofiltre. Le remplissage structuré possède divers avantages: une résistance mécanique élevée, légèreté, une facilité d'installation et d'enlèvement du support et une baisse des coûts énergétiques (Verma *et al.* 2006).

Le support dans un biofiltre peut être de type inorganique: gravier, silice, céramique, charbon activé, porcelaine et divers polymères (thermoplastiques: polypropylène et polyéthylène). Le gravier et les cailloux furent utilisés dès le 19^{e} siècle. Ils ont été remplacés avec le temps puisque ce genre de support possède une faible fraction de vide et un poids non négligeable. Les années 50 ont vu l'apparition des supports plastiques (Verma *et al.* 2006). Le Kaldnes en polyéthylène, est couramment utilisé en biofiltration (Samb *et al.* 1998; Rusten *et al.* 2006; Zidane *et al.* 2006). Les avantages d'un support synthétique sont la résistance aux attaques microbiennes et chimiques, une meilleure circulation du flux et une meilleure thermostabilité (Cohen 2001).

Un support organique a une meilleure absorptivité par rapport à un support inorganique. Cela s'explique par le nombre de groupes fonctionnels (carboxyle, hydroxyle, amine, etc.) situés sur la surface du matériel organique. À l'appui, l'adsorption microbienne est de 248 mg g^{-1} pour des copeaux de bois versus 2 mg g^{-1} pour de la silice (Cohen 2001). Ce type de support possède aussi une certaine quantité de nutriments présents naturellement qui aide à la croissance de biomasse. Il se dégrade naturellement et nécessite un changement plus fréquent qu'un média non-biodégradable. Il n'a pas besoin de lavage. Les boues biologiques produites, selon les polluants

présents, peuvent être valorisées (Cohen 2001). Les supports organiques peuvent être très variés, allant du compost à la tourbe, aux sous-produits du bois ou aux résidus agro-alimentaires. La tourbe est largement utilisée (Entreprise Premier CDN Ltée 1994; Garzon-Zuniga *et al.* 2007; Rock *et al.* 1984) comme par exemple dans la ville d'Orford (Québec, Canada) avec le procédé Biocarbone (Kantardjieff 1989). Ces dernières années, avec le développement durable, des études visent de plus en plus à trouver de nouveaux supports organiques provenant de coproduits d'industrie. Un brevet a été déposé en 2004 concernant un biofiltre à base d'enveloppes de noix de coco (Talbot *et al.* 2004) et une étude a été réalisée par Krishnakumar *et al.* (2007) sur le même support.

2.4 Écailles de cacao

Le cacao ou *Theobroma cacao* serait originaire des Andes et connu de l'humanité depuis 2600 ans (Lecumberri 2007). Il est désormais cultivé principalement en Côte d'Ivoire, au Ghana, au Nigéria, au Brésil et en Malaisie (Plange-Bart et Baryeh 2003). Il existe trois variétés de cacaoyers: *Forastéro*, *Criollo* et *Trinitario*. Le *Forastéro* est le plus abondant dans le commerce mondial (70-75%) et se cultive en Afrique, au Brésil et en Équateur. Le *Criollo* donne un cacao plus fin et aromatique (5-18% de la production mondiale). Le *Trinitario* est un croisement entre les deux espèces précédentes et se cultive un peu partout dans le monde. Le cacao est utilisé pour faire du chocolat et ses dérivés, ainsi que des produits pharmaceutiques et cosmétiques. C'est aussi une source non négligeable de théobromine et de vitamine D (Plange-Bart et Baryeh 2003).

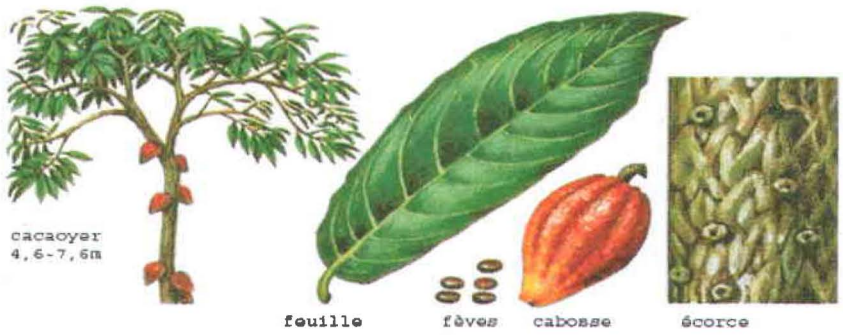


Figure 17 Cacaoyer et ses parties (Haploscience 2008)

Le cacaoyer produit des fruits, les cabosses, qui ont la forme d'un ballon de football (Figure 17). La cabosse est divisée en trois parties bien distinctes: l'enveloppe, les fèves et la pulpe gélatineuse qui les retient (Maduako et Faborode 1994). Une cabosse pèse environ 500 g et contient en moyenne de 20 à 50 fèves. Dans le processus de transformation menant au chocolat, les fèves sont lavées, grillées (100-140°C), broyées et séparées par tamisage. Les coproduits obtenus pendant ces étapes sont les gousses, les écailles, de la poussière et le « gâteau ». L'écaille de la fève de cacao, 12% de son poids total, est souvent vue comme le coproduit le plus important à gérer pour les industries du chocolat (Meunier 2003). En 2004, le prix en vrac des EC vendu en horticulture pour la couverture des sols était d'environ 65-75 $US par tonne métrique (Meunier *et al.* 2004). Les EC contiennent une grande proportion de matières organiques, soit plus de 90%. La composition donnée dans Abiola et Tewe (1991) est 95% de matières sèches, 13,2% de protéines, 13,0% de fibres, 12,3% d'extrait d'éther, 7,2% de cendres et 1,9% de théobromine. Aregheore (2002) donne des valeurs semblables: 91% de matières sèches, 13,8% de protéines brutes, 31,7% de fibres brutes, 11% d'extrait d'éther et 9% de

cendres. Le Tableau 3 donne la composition détaillée des EC donnée par Greenwood-Barton (1965) et Aregheore (2002).

Tableau 3 Composition détaillée des écailles de cacao

Composition	Concentration	Composition	Concentration
Eau	3,8%	Hydrates de carbone	
Graisses	3,4%	Sucrose	-
Cendre total	8,1%	Glucose	0,1%
Soluble dans l'eau	3,5%	Amidon (takadiastase)	2,8*
Insoluble dans l'eau	4,6%	Pectines	8%
Silice	1,1%	Fibres	18,6%
Alcalinité (en K_2O)	2,6%	Cellulose	13,7%
Chlorure (en NaCl)	0,07%	Pentosanes	7,1%
Azote total	2,8%	Mucilage	9%
Azote protéinique	2,1%	Tannins	
Azote ammoniacal	0,04%	Acétone soluble	1,8%
Azote aminé	0,1%	Acide tannique	1,3%
Theobromine	1,3%	Couleur rouge	2%
Caféine	0,1%	Acides	
Calcium	1,26 g kg^{-1}	Acide acétique (libre)	0,1%
Phosphore	0,44 g kg^{-1}	Acide citrique	0,7%
Potassium	1,65 g kg^{-1}	Acide oxalique	0,32%
Sodium	0,33 g kg^{-1}	Extractables	
Magnésium	0,24 g kg^{-1}	Eau froide	20%
Cuivre	134 mg kg^{-1}	Alcool	10%
Fer	457 mg kg^{-1}		
Manganèse	46 mg kg^{-1}		
Zinc	89 mg kg^{-1}		

* Pas d'amidon véritable

Les EC contiennent aussi une part de matériel inorganique, laquelle est constituée de minéraux essentiels. Selon Meunier *et al.* (2002), il y aurait 3% d'azote, 1% de phosphore, 1% de potassium, et enfin, un peu de magnésium et de calcium.

Les écailles, selon ces caractéristiques seraient de bonnes candidates comme support de biofiltration (Ramirez-Lopez *et al.* 2003). Les Figures 18a (Meunier 2003) et 18b (Wantanaphong et Mooney 2005) ci-dessous sont des images obtenues par microscopie électronique à balayage. Les EC sont un matériel poreux avec une surface irrégulière.

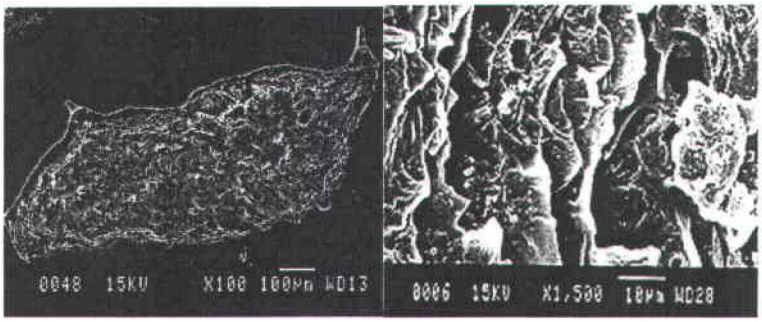


Figure 18 a) Écaille de cacao, grossissement 100 x, b) 1 500 x

2.5 Objectifs de recherche

Le choix du traitement pour respecter les normes de DBO_5 et de pH doit être rapide, facile d'opération, compact et peu dispendieux. Dans les possibilités de traitements énumérés dans les derniers points, le traitement aérobie par biofiltration semble le plus avantageux. Il est connu que les traitements biologiques peuvent être sensibles aux chocs toxiques, mais heureusement Biscuits Leclerc œuvre dans le secteur de l'alimentation. De plus, les eaux usées possèdent une bonne fraction biodégradable. Les procédés comme le lit bactérien ou le biofiltre ont besoin d'un support pour la biomasse et les écailles de cacao pourraient remplir cette fonction. L'idée a déjà été explorée par Ramirez-Lopez *et al.* (2003) sur d'autres coproduits: écailles d'arachides, enveloppes de riz, écailles de noix de coco, chaume de maïs et bagasse de canne à sucre.

L'objectif général de cette étude consiste à **évaluer le potentiel des écailles de cacao comme support de biofiltration pour le traitement d'effluents agro-alimentaires**.

Les sous-objectifs se définissent comme suit:

- Évaluer la performance de deux types de configuration pour l'utilisation des écailles de cacao comme support, soit le lit bactérien et biofiltre aérobie;
- Évaluer la performance des principaux paramètres opératoires (TRH, taux de remplacement du support, compaction, granulométrie des écailles, pH, apport de nutriments);
- Comparer la performance des écailles de cacao avec un support standard de biofiltration en matériau plastique (Kaldnes, K1).

À grande échelle, il est prévu que les boues biologiques, une fois extraites du procédé de biofiltration, seront valorisées par compostage avec d'autres déchets agroalimentaires dans des proportions déterminées. Cette partie du projet de valorisation des coproduits par compostage fait l'objet du mémoire de maîtrise de Madame Élaine Boutin.

3. MÉTHODOLOGIE

3.1 Matériel

3.1.1 Biofiltre

Les colonnes utilisées pendant les essais de biofiltration étaient en plexiglas. Il y avait quatre colonnes disponibles pour les expérimentations dans le laboratoire de l'INRS-ETE, toutes identiques. Les colonnes étaient d'une hauteur totale de 150 cm et d'un diamètre intérieur de 11 cm. La hauteur du liquide dans les colonnes était de 144 cm, ce qui donne un volume utile total de 13,7 L. La Figure 19 présente la version schématique d'une colonne. Durant les fins de semaine, les prélèvements pour analyse ne pouvant être effectués et afin d'éviter tout problème de fuite ou de tuyauterie, les colonnes ont été opérées en mode discontinu.

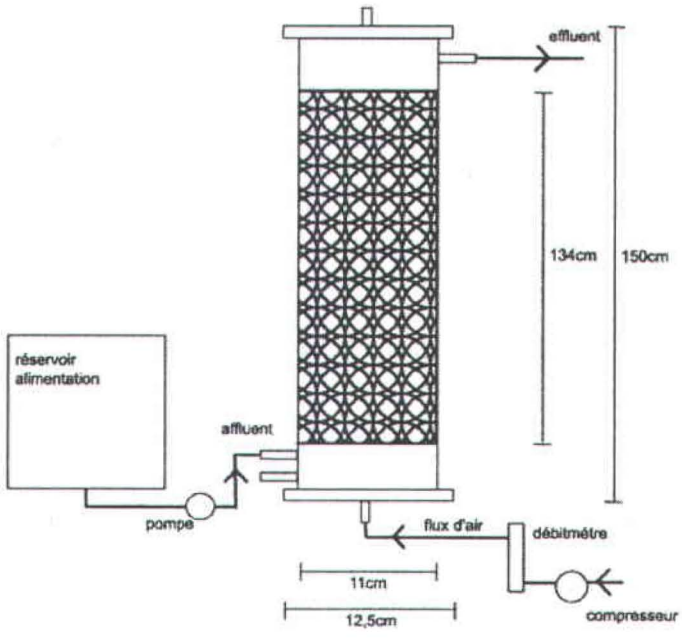


Figure 19 Colonne de biofiltration utilisée à l'échelle laboratoire

L'eau était acheminée avec des tubes #24 Masterflex par des pompes péristaltiques de marque Masterflex à contrôle digital. Les essais ont été faits à température ambiante. L'oxygénation du réacteur, pour le biofiltre immergé, s'effectuait par le bas à l'aide d'un compresseur et de débimètres pour donner un débit de 1 L d'air min^{-1}. Lors des premiers essais, il n'y avait aucun diffuseur dans le biofiltre, l'air passait simplement par un petit orifice à la base. Lors des derniers essais, des serpentins d'aquarium ont servis de diffuseurs et fournissaient de l'air sous forme de fines bulles. Le choix du débit a été fait selon les expériences antérieures (Blais *et al.* 2006) et d'autres études hydrodynamiques faites par Samb *et al.* (1996, 1998). Un faible débit d'eau et d'air donne des pertes de charges minimes.

3.1.2 Supports de remplissage

Les deux supports de remplissage utilisés sont le Kaldnes[2] (modèle K1) et les EC. Les caractéristiques du support plastique sont données au Tableau 4 et la Figure 20 donne un aperçu visuel. Le Kaldnes a été acheté chez Water management Technologie (Baton Rouge, LA). Les colonnes contenant le support Kaldnes ont été remplies chacune de 2 kg de garnissage sur une hauteur de 120 cm.

Les EC ont été fournies par l'usine de chocolat de Biscuits Leclerc (Québec, QC, Canada) et leurs caractéristiques ont été discutées au point « *1.2 Écailles de cacao* ». Les colonnes contenant le support EC ont été remplies chacune de 1,2 kg de garnissage sur une hauteur de 120 cm.

---

[2] Pour plus d'informations (http://www.kaldnes.com)

Tableau 4 Caractéristiques du garnissage utilisé comme support de biomasse dans les colonnes de biofiltration

Paramètres	Valeurs / Caractéristiques
Matériau	Polyéthylène
Couleur	Blanc naturel
Diamètre nominal	9.1 mm
Longueur nominale	7.2 mm
Surface volumique	500 $m^2 m^{-3}$
Densité spécifique	0.95 g cm^{-3}
Densité en vrac	152 kg m^{-3}
Nombre d'unités par volume	1 029 000 unités m^{-3}
Surface par unité	4.86 cm^2
Taux de vide	93%

Figure 20 Support Kaldnes (type K1) dans une colonne de biofiltration

Les écailles de cacao fraîches relarguent beaucoup de matière organique. Un rinçage préalable a donc été nécessaire en deux étapes: I - trempage pendant 1 h, et II - circulation en boucle d'un volume de 40 L. Les premiers litres d'eau ayant traversé le lit de cacao ressortaient d'une teinte brun foncée, tandis qu'après plusieurs lavages, l'eau écoulée était plus claire, d'une teinte marron

clair. Les colonnes ont été remplies chacune de 1,2 kg de garnissage sur une hauteur de 120 cm. La Figure 21 donne un aperçu des écailles.

Figure 21 Écailles de cacao fournies par Biscuits Leclerc

3.2 Préparation des eaux

Les effluents de l'usine de Biscuits Leclerc sont ceux provenant du complexe de Saint-Augustin, c'est-à-dire ceux de l'usine de biscuit (Québec, QC, Canada). L'eau usée a été acheminée au site de l'INRS-ETE par un transporteur privé dans des barils en plastique de 200 L. Les barils ont été conservés dans une chambre froide à 4°C. Le pH des eaux était à tendance acide (pH 4,0-5,5). Il a donc été ajusté près de la neutralité avec une solution d'hydroxide de sodium (NaOH 2M). Les concentrations d'azote et de phosphore étaient très faibles à l'arrivée des barils. Pour éviter les carences nutritives des microorganismes des ajouts d'urée et d'acide phosphorique ont été incorporés au réacteur d'alimentation des biofiltres (Poole *et al.* 1998; Wang *et al.* 2007). Le

dosage des nutriments se faisait en rapport avec la DCO et se calculait selon le ratio C/N/P de 100/5/1 (Suman Raj et Anjaneyulu 2005; Tsang *et al.* 2007).

3.3 Inoculum

La première biomasse a été développée et acclimatée en opérant les colonnes en mode discontinu pendant une semaine: l'effluent aéré avec le support en système fermé. Il n'y a eu aucun autre inoculum supplémentaire rajouté. À la fin d'un essai, les boues biologiques des EC étaient conservée et servait d'inoculum au prochain. Pour chaque masse de 1 kg d'EC fraîches, 0,2 kg de boues étaient ajoutés et mélangés.

3.4 Description des essais en laboratoire

3.4.1 Lit bactérien

Le premier essai a été celui du lit bactérien d'une durée de 32 jours. Les quatre colonnes (A1-A2-A3-A4) ont été installées en série, puis l'effluent commençait par passer dans la colonne A1 jusqu'à la colonne A4 (Figure 22). Le débit d'alimentation de la première colonne était de 92 mL min^{-1}. Les eaux usées percolait par le haut de la colonne dans le support granulaire: les EC. À la sortie de chaque colonne un petit réservoir en acrylique de 10 L recueillait l'effluent et le faisait circuler dans la colonne suivante à un débit de 280 mL min^{-1} à partir de réservoirs en acrylique situés à la base de chaque colonne. Le TRH total était de 4 h. Les eaux usées utilisées pour ces essais ont été prélevées en amont du système de traitement physico-chimique des eaux de l'usine de Biscuits Leclerc.

Lors de cet essai, les mesures de DCO_{tot}, de pH et d'OD ont été réalisées quotidiennement, tandis que les mesures de DCO_{sol}, P_{tot}, P_{sol}, NTK et NH_4 ont été effectuées à raison d'une fois par semaine.

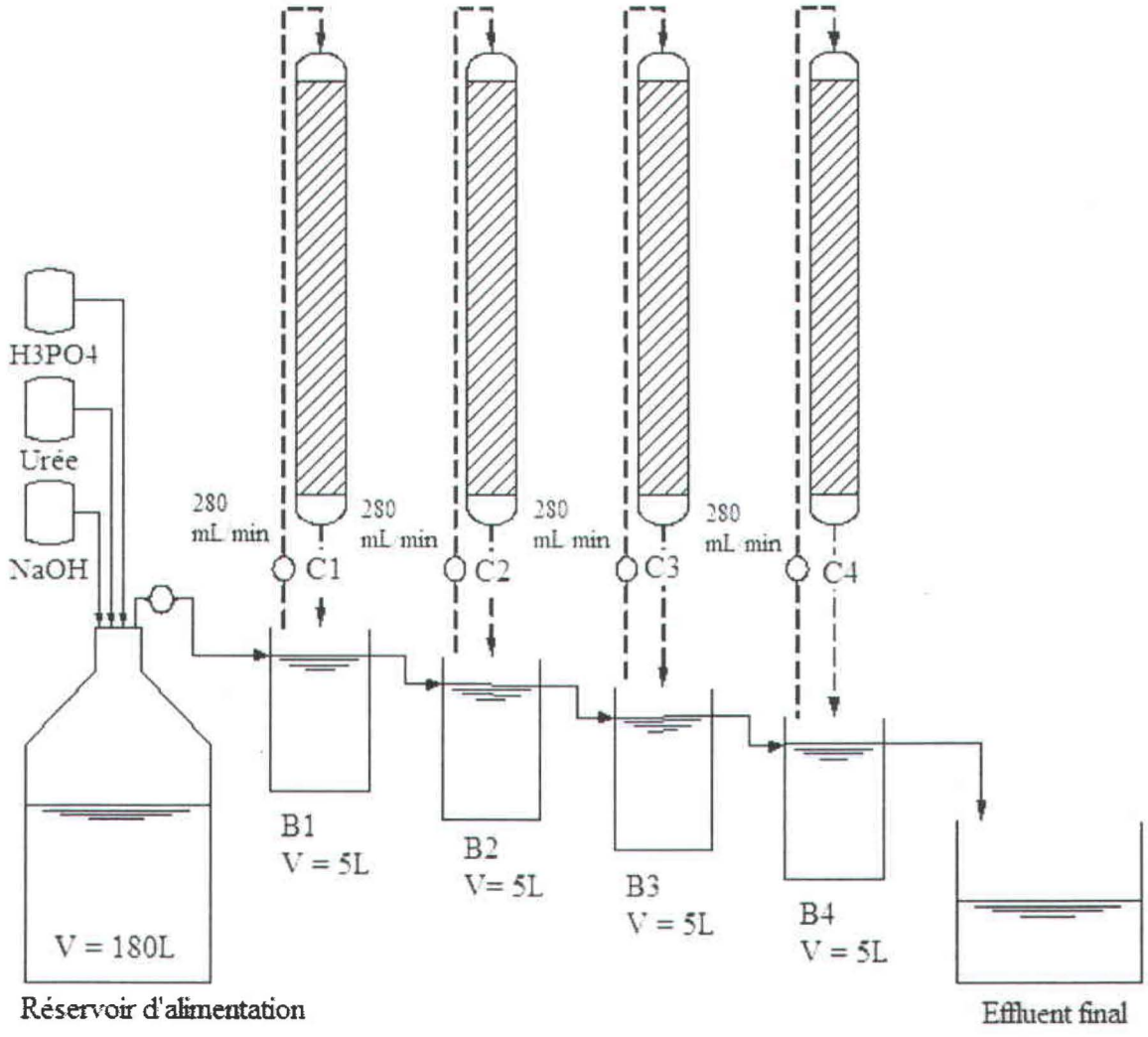


Figure 22 Schéma du lit bactérien

3.4.2 Biofiltre immergé

3.4.2.1 Plastique versus écailles de cacao

La deuxième série d'essais a permis de comparé les EC (colonne B1 et B2 en série) et le support Kaldnes (colonne B3 et B4 en série) pendant 55 jours. Les quatre colonnes étaient remplies également pour avoir la même hauteur de support. L'air et l'effluent furent acheminés à co-courant ascendant. Le débit de 24 mL min^{-1} pour chaque colonne a été calculé d'après un projet antérieur de Biscuits Leclerc (Blais *et al.* 2006). Ce qui donne un TRH de 12 h pour chaque type de biofiltre monté en série. L'affluent utilisé pour cet essai a été prélevé en amont du système de traitement physico-chimique des eaux de l'usine de Biscuits Leclerc. La Figure 23 montre le schéma du biofiltre immergé.

Durant cette expérience et lors des essais suivants, les mesures de DCO_{tot}, DCO_{sol}, pH et OD avaient lieu chaque jour et les mesures de P_{tot}, P_{sol}, NTK, NH_4 et de MES, deux fois par semaine.

Le lavage des colonnes remplies de support plastique a été nécessaire afin d'éviter le colmatage, suite au développement du biofilm. Le lavage a été effectué une fois par semaine. La première étape consistait à vider les colonnes du liquide, puis de les remplir à contre-courant (du haut vers le bas) jusqu'au ¾ de la hauteur normale du liquide. Par la suite, de l'air était injecté pour permettre un bon nettoyage du support plastique. La durée du brassage se situait en moyenne entre 10 à 15 min. Ensuite, il fallait vider l'eau de lavage et recommencer les opérations normales avec l'eau à traiter. Les colonnes avec les EC étaient enfin vidées complètement, lavées à l'eau du robinet et les boues biologiques principalement envoyées au compost. Le changement d'EC se faisait aux 2 à 3 semaines environ.

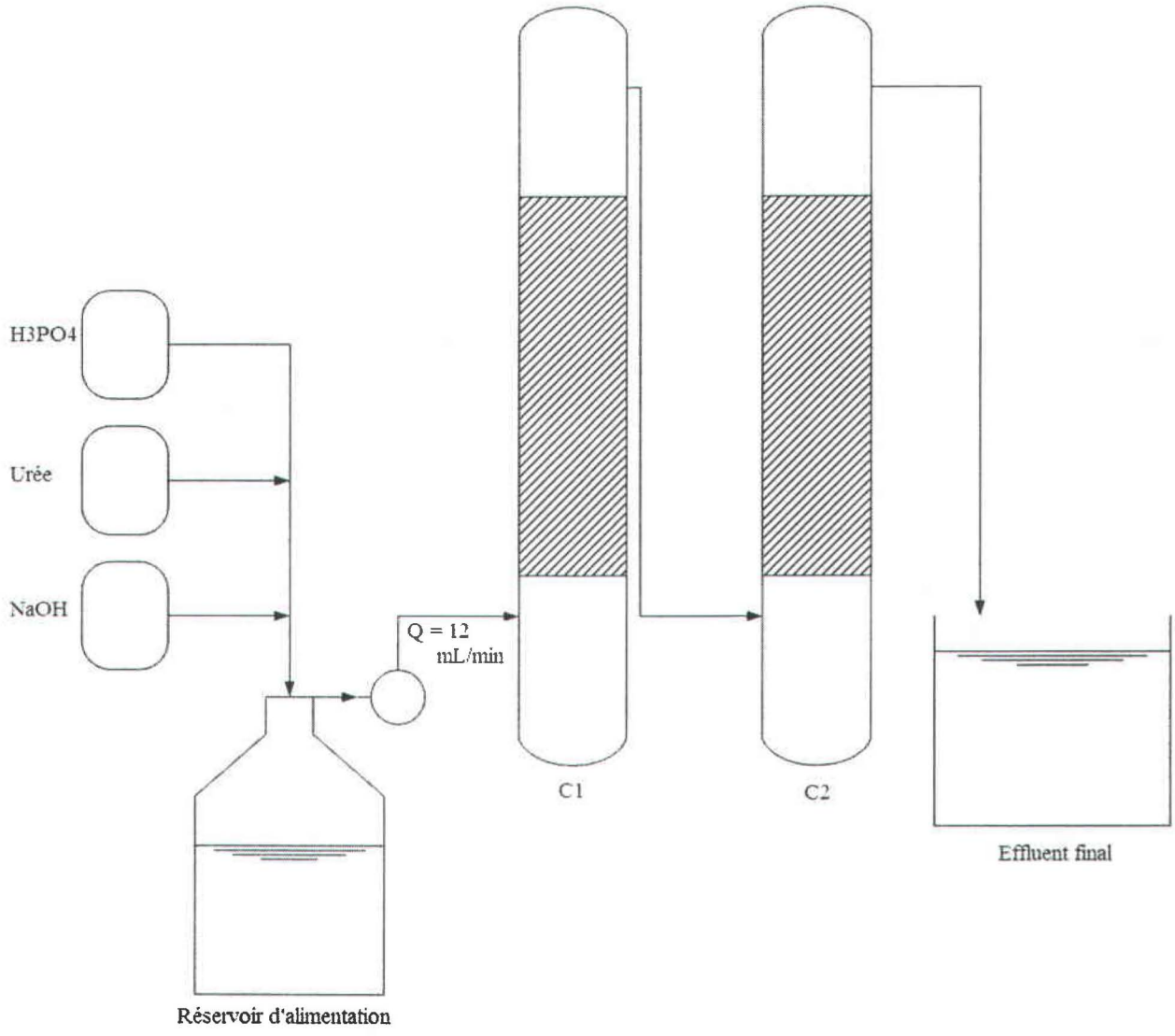


Figure 23 Schéma biofiltre immergé – 2 colonnes en série

3.4.2.2 Effet du temps de rétention et décantation

La troisième série comparait deux paramètres: un TRH de 6 et 12 h, ainsi que l'effet de la décantation, pour une période de 25 jours, à l'aide de deux colonnes, C1 (TRH = 6 h) alimentée

avec un débit de 24 mL min^{-1} et C2 (TRH = 12 h) avec un débit de 12 mL min^{-1}. Chaque colonne était échantillonnée deux fois, la première fois sans décantation, puis avec une étape de décantation de 30 min (C1D et C2D). La décantation s'effectuait dans un bécher de 2 L. Les essais subséquents subiront tous une étape de décantation.

3.4.2.3 Effet de la granulométrie

Une quatrième série réalisée pendant 15 jours, a été menée avec deux colonnes (D1: EC broyé ; D2: EC non-broyé). L'alimentation se faisait avec un débit de 24 mL min^{-1} (TRH = 6 h). Le broyage a été fait par Biscuits Leclerc. L'affluent utilisé pour cet essai a été prélevé en amont du système de traitement physico-chimique des eaux de l'usine de Biscuits Leclerc.

3.4.2.4 Effet du type d'effluent

Plusieurs essais ont testé les affluents prélevées à la sortie du système de traitement physico-chimique des eaux de l'usine de Biscuits Leclerc: le cinquième (E: 2 semaines; 2 colonnes ; TRH = 8 et 16 h), le sixième (F: 1 semaine ; 2 colonnes ; TRH = 6 et 12 h), le septième (G: 2 semaines ; 1 colonne ; TRH = 12 h) et le huitième (H: 1 semaine ; 2 colonnes ; TRH = 6 et 9h). Les colonnes ont été remplies avec des écailles non-broyées.

3.4.2.5 Effet de l'ajustement du pH

L'avant dernier essai (I) a comparé l'effet du pH sur l'efficacité de traitement pendant une semaine avec deux colonnes et deux réacteurs d'alimentation (I1: pas d'ajustement du pH et I2: ajustement du pH « colonne de contrôle »). Les affluents injectés dans les colonnes ont été prélevés à la sortie du système de traitement physico-chimique des eaux de l'usine de Biscuits Leclerc, lesquelles subissaient un ajout de nutriments. Le garnissage était fait avec des écailles de cacao non broyées.

3.4.2.6 Effet de l'ajout de nutriments

Le dernier essai (J) a comparé l'effet des nutriments sur l'efficacité de traitement pendant une semaine avec deux colonnes et deux réacteurs d'alimentation (J1: pas d'ajout de nutriments et J2: ajout de nutriment « colonne de contrôle »). Les affluents injectés dans les colonnes ont été prélevés à la sortie du système de traitement physico-chimique des eaux de l'usine de Biscuits Leclerc subissaient un ajustement du pH. Le garnissage était fait avec des écailles de cacao non broyées.

3.5 Paramètres suivis

3.5.1 pH, POR et OD

Les mesures de pH et du potentiel d'oxydo-réduction (POR) ont été déterminées en utilisant un pH-mètre *Accumet Research* modèle *AR 25 Dual Channel pH/Ion meter* de *Fisher Scientific* (Nepean, ON, Canada) équipé d'une double jonction *Cole-Parmer* avec une électrode de pH Ag/AgCl calibrée chaque jour entre 4 et 9 (*Cole Parmer Instrument*, Anjou, QC, Canada). Le potentiel d'oxydoréduction (POR) a été mesuré simultanément avec le même appareil que le pH avec une électrode platinum band (testée avec une solution de quinhydrone, *Sigma Chemical Co.*). L'oxygène dissous (OD) avec un appareil *Accumet Research,* modèle *AB40* de *Fisher Scientific.*

3.5.2 MES

Les matières en suspension (MES) ont été mesurées suivant la méthode 2540D (APHA *et al.* 1999) avec des membranes *Whatman 934-AH* de 1.5 µm de porosité.

3.5.3 DCO et DBO_5

La demande chimique en oxygène totale (DCO_{tot}) et soluble (DCO_{sol}) a été mesurée selon la méthode 5220D (APHA *et al.* 1999) avec une courbe standard (0-1000 mg L^{-1}) à l'aide d'un spectrophotomètre UV de marque *Varian* (modèle *Cary 50, Varian Canada Inc*). Un échantillon certifié (no 4013, lot 44640 et DR-176-2001-1 *Stream water and nutrients*, Québec, QC, Canada) a également été digéré en tant que contrôle. Pour les mesures de la DCO_{sol}, les échantillons étaient acidifiés (H_2SO_4 0,2%) et filtrés sur filtre *Whatman 934-AH*. Les mesures de demande biochimique en oxygène (DBO_5) ont été effectuées par le laboratoire *Bodycote Groupe D'Essais* (Québec, QC, Canada). Le paramètre de la DCO n'est pas régit par le règlement R.V.Q 416 de la ville de Québec, par contre l'analyse de celui-ci est plus rapide que celle de la DBO_5 (quelques heures versus plus d'une semaine). La DCO était le premier indicateur pour l'abattement de la matière organique, si l'essai s'avérait concluant, des échantillons étaient envoyés chez *Bodycote Groupe D'Essais*. Cela explique le fait que les résultats présentés à la section «Discussion» sont présentés pour la DCO ainsi que pour la DBO_5.

3.5.4 Nutriments

Les teneurs en phosphore total et soluble ont été déterminées par spectrophotométrie à émission de plasma induit (ICP-AES) (Méthode EPA 6010 B) sur un appareil *Varian* (modèle *Vista AX CCO Simultaneous ICP-AES*, Palo Alto, CA, USA). Le P_{tot} dans les eaux usées a été mesuré par ICP-AES après digestion acide selon la méthode 3030I de l'APHA *et al.* (1999). Pour les mesures de P_{sol}, les échantillons ont été filtrés sur Whatman 934-AH et acidifiés à 5% HNO_3. Un échantillon certifié (lot 7256497, 900-Q30-101, phosphore standard, *SCP Science*, Lasalle, QC, Canada) a également été digéré en tant que contrôle.

La technique de digestion pour l'analyse de l'azote Kjeldahl (NTK), qui comprend l'azote organique et l'ammonium, a été tirée de la méthode *Block Digestor QuickChem* 13-107-06-2-D. Un échantillon certifié de nutriments 4022 (lot 43088-43089) a été digéré comme contrôle. Les NTK et azote ammoniacal (NH_4) ont été quantifiés sur un autoanalyseur *Technicon* de *Lachat Instruments* (Loveland, CO, USA) en utilisant la méthode *QuickChem* 10-107-06-2-B (NH_4, NTK).

3.5.5 Éléments chimiques et anions

Les éléments (Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Fe, Mg, Mn, Mo, Na Ni, Pb, S, Se Zn) contenus dans les eaux ont été mesurés par ICP-AES après digestion acide selon la méthode 3030I de l'APHA *et al.* (1999). Des contrôles de qualité ont été effectués en analysant des échantillons liquides certifiés (lot SC0019251, no. catalogue 900-Q30-002, multi-elements standard, *SCP Science*, Lasalle, QC, Canada). Les anions (Br^-, Cl^-, F^-, NO_2^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}) et acide organique ont été mesurés avec la chromatographie ionique avec un appareil ISC-2000 ion chromatography system de *Dionex*.

4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Performance du lit de percolation avec le support de cacao

Le Tableau 5 présente les valeurs moyennes avec écart-type obtenues pour les différents paramètres étudiés lors de cet essai en mode lit bactérien. Le pH subit une diminution constante lors du passage de l'affluent dans les quatre colonnes. La valeur de pH de départ de l'affluent est de 6.53 et l'effluent final atteint 5.23 à la sortie du système. Les concentrations en oxygène dissous subissent aussi une baisse qui s'explique par une consommation par la biomasse présente dans les biofiltres. La valeur initiale est de 3.4 mg L^{-1} et celle notée à la colonne 4 est de 1.5 mg L^{-1}. Les conditions où l'oxygène est limité représentent un facteur qui contribue au déclin d'efficacité pour le lit bactérien (Hinton et Stensel 1994).

Tableau 5 Performance épuratoire du lit bactérien (4 colonnes en série) avec supports d'écailles de cacao

Paramètres	Initial	Effluent			
		Colonne 1	Colonne 2	Colonne 3	Colonne 4
pH	6.53 ± 0.54	5.72 ± 0.64	5.55 ± 0.62	5.40 ± 0.53	5.23 ± 0.41
OD (mg L^{-1})	3.4 ± 2.6	2.2 ± 1.3	2.3 ± 1.6	1.9 ± 0.8	1.5 ± 1.0
NTK-N (mg L^{-1})	149 ± 74	100 ± 69	89 ± 52	69 ± 52	51 ± 28
P_{tot} (mg L^{-1})	24 ± 8	27 ± 12	27 ± 14	27 ± 19	24 ± 15
P_{sol} (mg L^{-1})	16 ± 5	17 ± 8	18 ± 7	18 ± 11	26 ± 16
DCO_{tot} (mg L^{-1})	7260 ± 2410	6980 ± 2240	6800 ± 2530	6620 ± 2270	5960 ± 3080
DCO_{sol} (mg L^{-1})	6290 ± 1050	5280 ± 1330	4960 ± 1420	5240 ± 1120	4770 ± 1250

Des ajouts de nutriments (urée et acide phosphorique) ont été effectués pour prévenir les carences et ne pas limiter l'activité des microorganismes. L'azote total (NTK) dans l'affluent du bassin d'alimentation présente une concentration de 149 mg L^{-1} et diminue à 51 mg L^{-1} à la sortie du système de biofiltration. La biomasse a dû consommer l'azote pour son propre développement. Les valeurs de phosphore total ont été stables oscillant entre 24 et 27 mg L^{-1}, tandis que celles du phosphore soluble ont subi une légère augmentation au fil des colonnes du lit bactérien.

Le premier paramètre suivi pour évaluer la performance du système était la DCO. Les résultats témoignent que lit bactérien n'a pas été très efficace pour l'épuration d'un affluent agro-alimentaire chargé (Figure 24). Les écarts-types sont élevés pour cet essai, cela s'explique par le fait que ces valeurs sont des moyennes sur plusieurs semaines et que les affluents livrés ont eu des DCO très variables selon les arrivages de barils (entre 3800 et 11600 pour la DCO_{tot}).

La DCO_{tot} du bassin d'alimentation est de 7260 mg L^{-1} et suite au traitement sur support de cacao elle descend à 5960 mg L^{-1}, ce qui représente un faible pourcentage d'enlèvement (18%). La DCO_{sol} suit la même tendance: un faible pourcentage d'enlèvement de 24%, avec une DCO_{sol} initiale de 6290 mg L^{-1} et finale de 4770 mg L^{-1} à la sortie de la quatrième colonne.

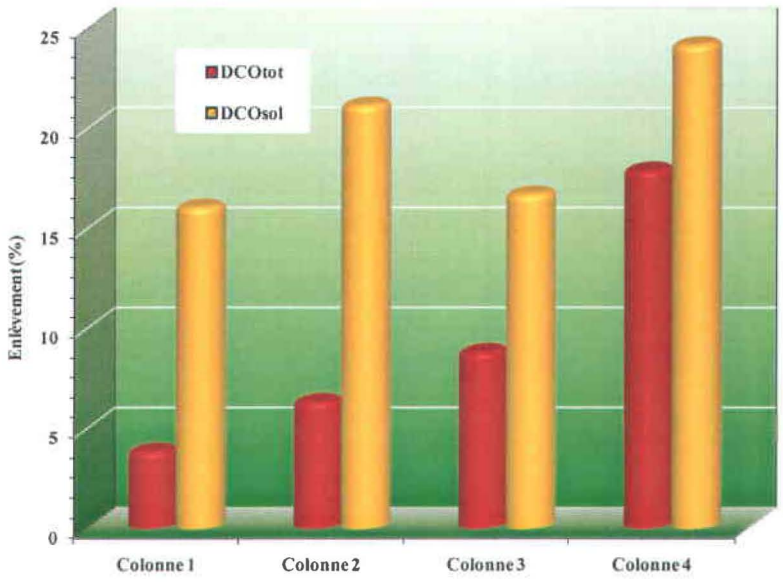


Figure 24 **Évolution des rendements d'enlèvement de la DCO_{tot} et de la DCO_{sol} lors du traitement par lit de percolation (système à quatre colonnes en série) avec le support d'écailles de cacao**

La DCO est un bon indicateur pour évaluer la performance, mais n'est pas retenue comme paramètre dans les normes de rejet à l'égout. Le paramètre important dans cette étude est la DBO, qui doit respecter la norme R.V.Q. 416 de la Ville de Québec, c'est-à-dire être inférieure à 500 mg L^{-1} pour le rejet urbain. Puisque les résultats obtenus avec la DCO ne furent pas très concluants la DBO n'a pas été analysée.

Cette configuration simple d'opération et ayant fait ses preuves depuis plus d'un siècle n'est pas efficace dans ce cas-ci. L'explication la plus plausible est que le temps de contact avec le cacao n'est pas suffisant pour une bonne épuration. L'eau percole trop rapidement et le TRH total n'est que de 4 h pour les quatre colonnes. La baisse de pH peut aussi s'expliquer par un milieu anoxique et la production d'acides organiques, ce qui nuirait aussi à la performance du système.

La population de microorganismes qui s'est développé n'était peut être pas adéquate pour ce type de pollution organique. Un biofiltre qui fonctionne à pH = 4 est dominé souvent pas les champignons, tandis que celui opéré à pH = 8 présente habituellement une dominance bactérienne (Qi et Moe 2006). Un biofiltre qui fonctionne à pH acide serait plus efficace pour d'autres types de traitements, tels que les composés organiques volatils ou les HAP. Par exemple, Qi et Moe (2006) ont opéré deux biofiltres à pH = 3 et pH = 7 pour traiter un mélange de solvants de peinture.

L'expérience avec un montage de type lit bactérien n'a pas été poursuivie, le second système choisi a été le biofiltre aérobie submergé pour un contact optimal entre les eaux usées et le support.

4.2 Comparaison de la performance des écailles de cacao et du support plastique

Le Tableau 6 présente les valeurs moyennes (± écarts-types) différents paramètres analysés au cours de la comparaison des deux types de supports de biomasse. Dans le cas des deux supports, une hausse du pH dans les effluents des colonnes 1 et 2 a été constatée par rapport aux eaux usées non traitées (pH initial = 6.71). Au terme d'une période de traitement de 12 h, le pH des effluents des colonnes de EC et de support plastique se stabilise au environ de pH = 8.0. Cette hausse de pH a été constatée lors de tous les essais. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la dégradation des protéines présentes, lesquelles peuvent être hydrolysées en polypeptides, puis en acides aminés jusqu'à une dégradation en molécules simples, avec libération d'ammoniaque (Rowe *et al.* 1995). Une étude de Kornaros et Lyberatos (2006) a également observé un

phénomène de hausse du pH lors du traitement d'un affluent (9700 mg DCO L^{-1}) par biofiltration. Le comportement du pH à subi une baisse entre le premier et le quatrième jour (7.0 à 5.5) avec un rendement de 65% d'enlèvement de DCO. Lors du 9^{e} jour, une croissance de pH a été observée pour atteindre des valeurs d'environ 7.5 et un rendement de 74% d'enlèvement de DCO. Suite à cela, Kornaros et Lyberatos (2006) ont ajouté un tampon pour maintenir le pH près de 8.0 et ainsi obtenir 80% d'enlèvement de DCO.

Concernant la teneur en OD dans les biofiltres, des valeurs moyennes plus faibles (col 1 - 0.83 et col 2 - 1.79 mg L^{-1}) ont été mesurées avec les EC par rapport au support plastique (col 1 - 1.42 et col 2 - 2.07 mg L^{-1}). Ceci s'explique probablement par la demande en oxygène plus importante nécessaire à la dégradation du support, en plus de celle de la matière organique présente dans l'eau à traiter.

La présence des MES dans les effluents des colonnes est attribuable à la fois aux MES présentes initialement dans les eaux à traiter (450 mg MES L^{-1}), ainsi que par le détachement de la biomasse des supports. De plus, dans le cas des EC, on doit ajouter les MES associées à la perte du support lui-même par désagrégement. Les teneurs élevées en MES dans les effluents avec support de cacao font en sorte qu'une étape de décantation serait requise en aval de l'étape de biofiltration. Il ne faut pas oublier que la limite de rejet maximale est de 600 mg L^{-1} selon la norme R.V.Q. 416 de la ville de Québec. Les effluents sortant des deux colonnes avec garnissage de cacao dépassent largement cette limite. Les MES relâchés croissent entre la colonne 1 et 2, il semble y avoir une addition de MO (Figure 25). Les effluents traités avec le support de Kaldnes restent en deçà de la limite et diminuent avec le passage dans la deuxième colonne (Figure 25).

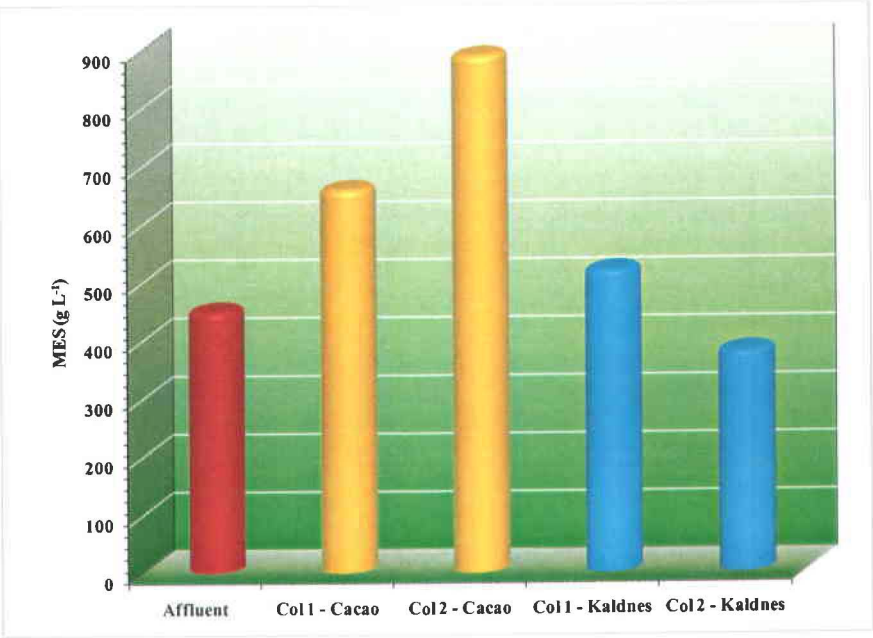


Figure 25 **Évolution des concentrations en MES lors du traitement par biofiltre submergé aéré (2 colonnes en série, TRH = 12 h) avec support d'écailles de cacao et support plastique Kaldnes**

Tableau 6 Comparaison de la performance épuratoire des biofiltres aérobies avec supports de garnissage plastique et d'écailles de cacao

Paramètres	Initial	Écailles de cacao		Garnissage plastique	
		Effluent (col 1)	Effluent (col 2)	Effluent (col 1)	Effluent (col 2)
pH	6.71 ± 0.62	7.55 ± 0.74	7.97 ± 0.85	8.13 ± 0.52	8.09 ± 0.84
OD (mg L^{-1})	1.63 ± 1.86	0.83 ± 1.97	1.79 ± 3.10	1.42 ± 1.98	2.07 ± 3.11
MES (mg L^{-1})	450 ± 440	660 ± 590	890 ± 830	520 ± 270	380 ± 320
NTK-N (mg L^{-1})	89 ± 54	116 ± 58	111 ± 44	93 ± 49	97 ± 61
NH_4-N (mg L^{-1})	41 ± 5	50 ± 30	58 ± 25	73 ± 24	42 ± 29
P_{tot} (mg L^{-1})	32 ± 18	30 ± 27	42 ± 38	29 ± 13	20 ± 9
P_{sol} (mg L^{-1})	28 ± 9	22 ± 22	29 ± 29	15 ± 11	12 ± 8
DCO_{tot} (mg L^{-1})	5710 ± 1610	6150 ± 3410	4980 ± 3220	2840 ± 1500	2520 ± 1400
DCO_{sol} (mg L^{-1})	3870 ± 850	2630 ± 2200	2250 ± 2760	1280 ± 1180	1150 ± 1530

De faibles variations non-significatives des teneurs en azote NTK et ammoniacal ont été dénotées dans les effluents des colonnes d'EC et de support plastique. Les valeurs en azote NTK ont toutefois tendance à être plus élevée avec les EC, ce qui pourrait s'expliquer par le relarguage d'azote associé à la dégradation progressive des EC. Le même phénomène a également été constaté dans le cas du phosphore.

Pour ce qui est de l'abattement de la DCO_{tot}, des résultats peu encourageants ont d'abord été constatés pour les deux colonnes en série remplies d'EC. En effet, l'affluent montrait une DCO_{tot} moyenne de 5710 mg L^{-1}. Or, suite au traitement par biofiltration, des valeurs moyennes de 6150 mg L^{-1} (enlèvement de -8%) et 4980 mg L^{-1} (enlèvement de +13%) ont été respectivement mesurées pour les effluents des première et deuxième colonnes (Figure 26a). Dans le cas du média Kaldnes, l'épuration a été plus efficace avec une valeur de 2840 mg L^{-1} à la sortie de la colonne 1 et 2520 mg L^{-1} pour la colonne 2, ce qui donne respectivement des rendements d'élimination de la DCO_{tot} de 50 et 56% (Figure 26b). Les MES libérées par le support organique semble avoir eu un impact important sur les valeurs de DCO_{tot}.

Les résultats obtenus pour la DCO_{sol} étaient plus encourageants (Figure 26). Pour un affluent ayant une DCO_{sol} moyenne de 3870 mg L^{-1}, des valeurs de 2630 mg L^{-1} (enlèvement de +32%) et de 2250 mg L^{-1} (enlèvement de +42%) ont été mesurées pour les deux colonnes d'EC opérées en série. Par contre, le média Kaldnes était beaucoup plus performant avec des valeurs respectives de 1280 mg L^{-1} (enlèvement de +67%) et 1150 mg L^{-1} (enlèvement de +70%).

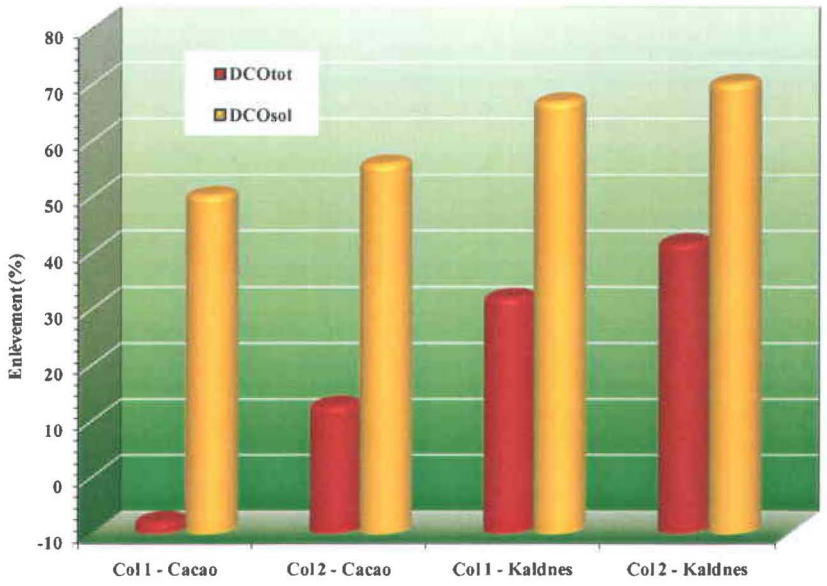


Figure 26 **Rendements d'élimination de la DCO_{tot} et de la DCO_{sol} lors du traitement par biofiltre submergé aéré (2 colonnes en série, TRH = 12 h) avec support d'écailles de cacao et de plastique**

Les affluents traités avaient une forte charge organique. Ce qui est souvent le cas pour les eaux de procédés alimentaires. Une étude de Schlegel et Koeser (2007) discute du traitement d'eaux usées alimentaires avec un réacteur aéré à lit fixe submergé qui utilise un support plastique. Le biofiltre subissait aussi un lavage périodique pour éviter le colmatage et l'accumulation de biomasse. La valeur moyenne de DCO de l'affluent oscillait entre 500 et 4000 mg L^{-1} et pour l'effluent traité de 50 à 500 mg L^{-1}. Ce type de rejets peut s'apparenter à ceux de Biscuits Leclerc puisque l'affluent approximait les 5710 mg L^{-1} pour la DCO_{tot} et à la sortie de la 2^{e} colonne, 2520 mg L^{-1}. Le rendement obtenu pour l'essai fait à INRS n'est pas aussi optimal. Les raisons de cette différence s'expliquent par un affluent plus chargé, ce qui demande plus d'effort au système, et une aération non efficace. Une autre étude faite pour Biscuits Leclerc en Ontario

avec le Kaldnes comme support de biofiltration a donné de très bons résultats : 1107 mg DCO L^{-1} à l'affluent et 237 mg DCO L^{-1} à l'effluent. L'oxygénation était efficace avec des valeurs entre 8 et 9 mg L^{-1} d'OD (Blais *et al.* 2006).

4.3 Effet du TRH et de l'ajout d'une étape de décantation

Le Tableau 7 présente les valeurs moyennes des différents paramètres analysés lors des essais effectués à deux TRH (6 et 12 h par colonne; 2 colonnes en série) et incluant ou non l'ajout d'une étape de décantation de 30 min au terme de l'étape de biofiltration.

Les valeurs en oxygène dissous sont très faibles (moins de 1 mg L^{-1}) mais celles pour le système avec un TRH de 12 h sont légèrement supérieures. Une étude de Krumins *et al.* (2002) a montré une relation entre l'enlèvement de la DBO, le TRH et la concentration d'OD. Leur étude portait sur un biofiltre prototype pour la NASA pour récupérer les nutriments inorganiques. La relation trouvée est que lorsque le TRH diminue cela entraine une diminution de l'OD et de l'efficacité d'enlèvement de la DBO.

Les valeurs de MES témoignent de l'intérêt de procéder à une étape de décantation, puisque celles-ci diminue d'un facteur 3 (Figure 27). La décantation post-biofiltration permet d'être sous la limite maximale de rejet à l'égout permise par la ville de Québec pour les MES, laquelle est de 600 mg L^{-1} (Ville de Québec 2003).

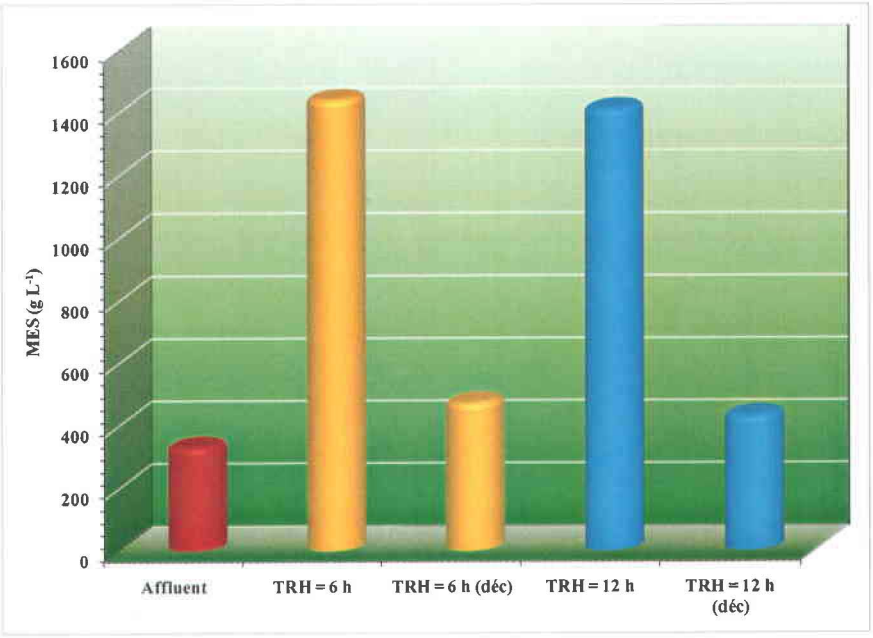


Figure 27 **Évolution des concentrations en MES lors du traitement par biofiltre submergé aéré (2 colonnes en série) avec le support de cacao pour un TRH de (a) 6 h et de (b) 12 h**

Tableau 7 **Effet du temps de rétention hydraulique (TRH) et de l'addition d'une étape de décantation sur la performance épuratoire des biofiltres à base d'écailles de cacao**

Paramètres	Initial	TRH = 6 h par colonne		TRH = 12 h par colonne	
		Sans décantation	Avec décantation	Sans décantation	Avec décantation
pH	6.21 ±0.60	-	7.53 ± 0.30	-	7.97 ± 0.20
OD (mg L^{-1})	1.68 ± 0.90	0.62 ± 0.15	-	0.74 ± 0.46	-
MES (mg L^{-1})	330 ± 150	1440 ± 1070	470 ± 150	1410 ± 480	430 ± 90
NTK-N (mg L^{-1})	91 ± 58	114 ± 61	109 ± 59	129 ± 53	97 ± 28
NH_4-N (mg L^{-1})	13 ± 4	61 ± 11	61 ± 16	29 ± 10	24 ± 13
P_{tot} (mg L^{-1})	22 ± 6	24 ± 12	16 ± 2	27 ± 13	19 ± 5
P_{sol} (mg L^{-1})	18 ± 5	-	13 ±7	-	17 ± 4
DCO_{tot} (mg L^{-1})	5830 ± 990	5920 ± 1670	2810 ± 640	4540 ± 1700	1880 ± 510
DCO_{sol} (mg L^{-1})	5140 ± 860	-	2460 ± 520	-	1990 ± 720
DBO_5 (mg L^{-1})	4150 ± 920	-	1240 ± 370	-	650 ± 210

La décantation joue aussi un rôle non négligeable sur les concentrations de nutriments dans les effluents, comme pour les NTK et le P_{tot}. Cela s'explique par le fait que les deux paramètres subissent une digestion acide avant l'analyse. La réduction des MES fait donc inévitablement baisser les teneurs en nutriments insolubles dans les effluents.

L'abattement de la DCO_{tot} est également très influencé par la décantation. Ainsi, la DCO_{tot} a été réduite de 5920 à 2810 mg L^{-1} par l'addition de la décantation dans le cas du TRH de 6 h, alors qu'une baisse de 4540 à 1880 mg L^{-1} a été constatée dans le cas du TRH de 12 h (Figure 28).

Pour ce qui est de la DCO_{sol}, la moyenne de l'affluent était de 5140 mg L^{-1}. Après un traitement avec un TRH de 6 h, elle est passée à 2460 mg L^{-1} (enlèvement de +52%) et à 1990 mg L^{-1} (enlèvement de +61%) pour un TRH de 12 h (Figure 29). Les résultats étant encourageants du côté de la DCO, des analyses de DBO_5 ont été réalisées sur les effluents décantés. La moyenne pour l'affluent se situait à 4150 mg L^{-1}, alors qu'une valeur de 1240 mg L^{-1} (enlèvement de +70%) a été obtenue avec un TRH de 6 h. L'essai avec un TRH de 12 h a, quant à lui, permis d'obtenir une DBO_5 moyenne de 650 mg L^{-1} (enlèvement de +84%). La limite de rejet à l'égout pour la ville de Québec étant de 500 mg DBO_5 L^{-1} (Ville de Québec 2003), la valeur souhaitée n'était pas encore atteinte.

Les résultats sont plus prometteurs avec le TRH de 12 h ce qui va dans le même sens que l'étude de Krumins *et al.* (2002). Cette observation est logique, un temps de contact plus grand entre l'affluent et le biofilm permet une meilleure performance épuratoire..

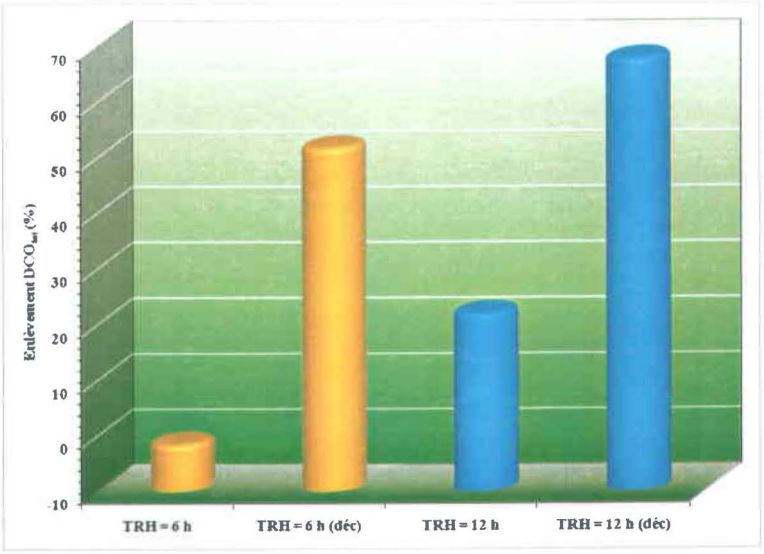


Figure 28 **Rendements d'élimination de la DCO_{tot} lors du traitement par biofiltre submergé aéré (2 colonnes en série) avec le support de cacao avec un TRH de 6 h et 12 h**

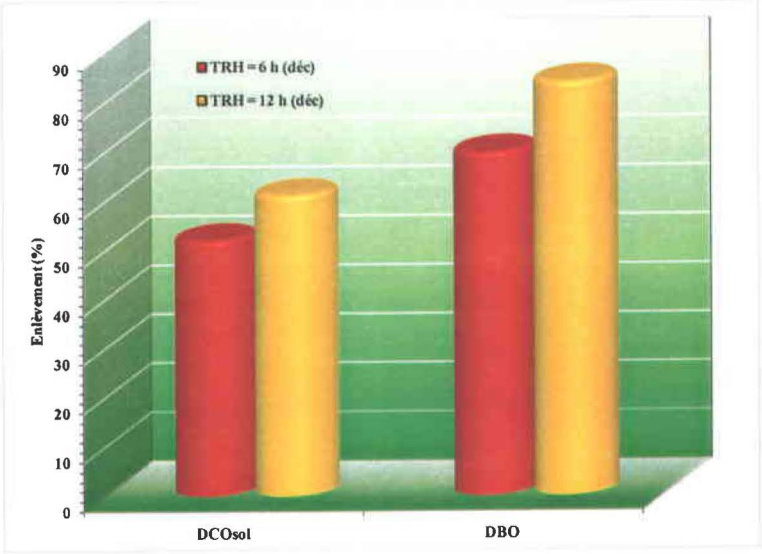


Figure 29 **Rendements d'élimination de la DCO_{sol} et de la DBO_5 lors du traitement par biofiltre submergé aéré (2 colonnes en série) avec le support de cacao avec un TRH de 6 h et 12 h**

4.4 Effet de la granulométrie des écailles de cacao

Cet essai visait à évaluer l'effet de la granulométrie du support organique sur l'efficacité du traitement de biofiltration. Le transport des écailles impliquant un coût non-négligeable, une plus petite granulométrie entrainerait moins de perte d'espace qu'une écaille entière et serait plus rentable économiquement. Ce contexte de rentabilité a entrainé l'idée de tester les écailles broyées par Biscuits Leclerc comparativement à celles restées entières. Les deux systèmes fonctionnaient chacun avec une colonne ayant un TRH de 6 h. Une première colonne était remplie avec des EC broyées et l'autre des EC non broyées identiques aux EC utilisées pour tous les autres essais. Le choix d'un temps de rétention plus court découle du fait que le montage ne comportait qu'une seule colonne en fonction. L'idée étant de comparer rapidement la granulométrie pour éventuellement revenir à un TRH de 12h lors des essais ultérieurs.

Lekang et Kleppe (2000) dans leur étude discutent de l'effet de la taille des particules dans un biofiltre. La granulométrie influencerait selon eux le temps de rétention, la consommation d'oxygène, la capacité hydraulique et les risques de colmatage. Le Tableau 8 présente les différents paramètres analysés dans le cadre de cet essai. Les effluents obtenus subissaient une décantation de 30 min avant échantillonnage suite aux conclusions des essais antérieurs.

Malgré l'étape de décantation, les résultats des MES provenant du biofiltre avec EC broyées sont plus du double des MES mesurées pour le biofiltre avec EC non broyées, c'est à dire 434 mg L^{-1} versus 153 mg L^{-1}. La teneur élevée de MES s'expliquerait par le fait que les particules broyées passaient au travers du grillage (diamètre de 4 mm) qui retenait le média dans la colonne et que la décantation de 30 min n'était pas suffisante, car de fines particules demeurent malgré tout en suspension. De plus, le biofiltre rempli avec le support d'EC broyées était très sujet au colmatage

et aux problèmes de surpression. La stagnation à peut être aussi influencée à la hausse la concentration de matière organique dans le système, et par le fait même les MES.

Tableau 8 Effet de la granulométrie des écailles sur la performance épuratoire des biofiltres à base d'écailles de cacao

Paramètres	Initial	Effluent	
		Écailles broyées	Écailles non-broyées
pH	6.87 ± 0.53	7.81 ± 0.75	8.03 ± 0.15
OD (mg L^{-1})	2.15 ± 1.90	0.36 ± 0.15	0.36 ± 0.16
MES (mg L^{-1})	180 ± 40	434 ± 41	153 ± 28
NTK-N (mg L^{-1})	221 ± 94	160 ± 50	143 ± 22
NH_4-N (mg L^{-1})	38 ± 26	89 ± 12	54 ± 14
P_{tot} (mg L^{-1})	15 ± 4	15 ± 8	15 ± 5
P_{sol} (mg L^{-1})	14 ± 9	10 ± 6	14 ± 9
DCO_{tot} (mg L^{-1})	3160 ± 430	3310 ± 1260	1770 ± 820
DCO_{sol} (mg L^{-1})	2810 ± 620	2600 ± 1230	1230 ± 430
DBO_5 (mg L^{-1})	2430 ± 120	1380 ± 490	580 ± 90

La DCO_{tot} moyenne pour l'affluent durant cet essai était de 3160 mg L^{-1}. Suite au traitement de biofiltration, la DCO_{tot} de l'effluent pour le support broyé est passé à 3310 mg L^{-1} (enlèvement de -5%) et pour le support non-broyé à 1770 mg L^{-1} (enlèvement de +44%). Pour ce qui est de la DCO_{sol}, la valeur moyenne de l'affluent se situait à 2810 mg L^{-1}. La DCO_{sol} est passée à des valeurs de 2600 mg L^{-1} (enlèvement de +7%) et 1230 mg L^{-1} (enlèvement de +56%) lors du traitement avec des EC broyées et non broyées, respectivement. Enfin, la DBO_5 a été réduite de 2430 mg L^{-1} dans l'affluent, à des valeurs moyennes de 1380 mg L^{-1} (43%) et 580 mg L^{-1} (76%) pour les mêmes cas. En résumé, la valeur cible (< 500 mg DBO_5 L^{-1}) n'a pas été atteinte dans cet

essai, mais l'utilisation des EC non broyées a permis d'avoir des résultats beaucoup plus intéressants et occasionnent moins de problèmes de maintenance que les EC broyées (Figure 30).

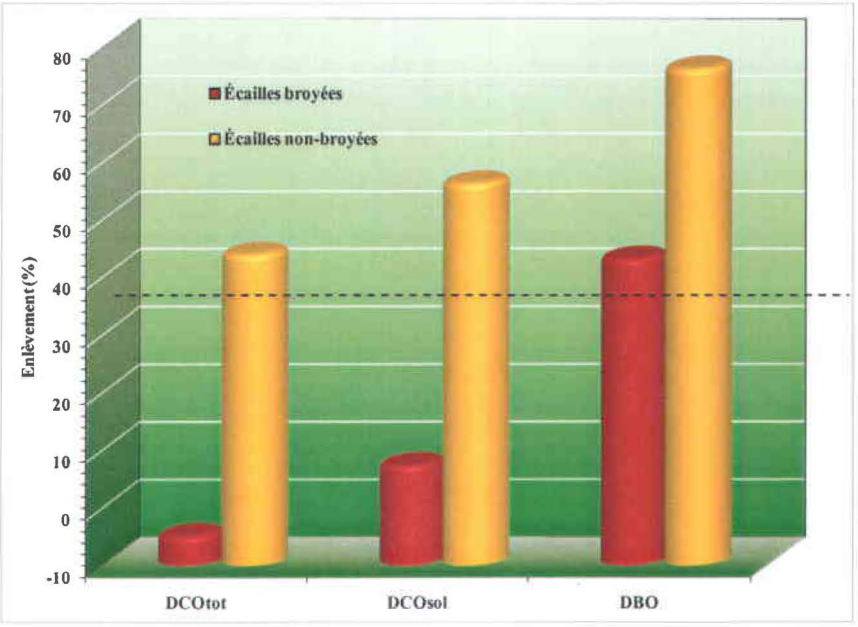


Figure 30 **Rendements d'élimination de la DCO_{tot}, de la DCO_{sol} et de la DBO_5 lors du traitement par biofiltre submergé aéré (1 colonne, TRH = 6 h) avec le support de cacao (écailles broyées et non-broyées)**

Une autre étude de Tay et Show (1998) suit aussi le même raisonnement, cette fois pour un biofiltre anaérobie. Ils ont testé des anneaux de Raschig identiques sauf sur trois aspects de conception : la porosité, la surface spécifique et le nombre de trous. Les essais ont été aussi faits sur différentes charges organiques de 2 à 16 g L^{-1} d^{-1}. Pour les trois supports, l'écart entre les performances n'est pas très marqué pour de faibles charges (2 g L^{-1} d^{-1}) mais devient beaucoup plus clair avec une charge de DCO importante (16 g L^{-1} d^{-1}). Leurs résultats démontrent qu'un média avec une grande porosité et de larges pores diminue les zones mortes, augmente

l'efficacité épuratoire et diminue le colmatage dans le biofiltre. Le support de cacao non-broyé est celui qui a une plus grande surface spécifique et qui permet d'avoir une meilleure circulation de l'affluent (moins de volume mort).

4.5 Effet de l'ajustement initial du pH

Cet essai visait à vérifier l'influence de l'ajustement initial du pH sur le traitement épuratoire. Les deux systèmes fonctionnaient avec une colonne ayant un TRH de 12 h et avec un ajout de nutriments. Les effluents sortants subissaient tous les deux une décantation de 30 min avant échantillonnage. Aucun ajustement de pH n'a été effectué dans les eaux alimentant le premier système (pH initial moyen de 4.27), alors que le second système a été alimenté avec des eaux dont le pH était ramené près de la neutralité (pH initial moyen de 6.84). Après traitement, on constate que le pH des effluents augmente avec des valeurs moyennes de 6.68 (pH initial non ajusté) et 7.55 (pH initial ajusté) (Tableau 9).

Le POR des eaux a été mesuré lors de cet essai. Les affluents présentent des valeurs négatives, reflétant des conditions réductrices (conditions presque anoxiques), alors que les effluents étant oxygénés, obtiennent des valeurs positives montrant des conditions nettement plus oxydantes.

Tableau 9 Effet de l'ajustement initial du pH sur la performance épuratoire des biofiltres à base d'écailles de cacao

Paramètres	pH non ajusté		pH ajusté	
	Initial	Effluent	Initial	Effluent
pH	4.27 ± 0.14	6.68 ± 0.88	6.84 ± 0.36	7.55 ± 0.63
POR (mV)	-262 ± 288	163 ± 80	-177 ± 301	84 ± 54
OD (mg L^{-1})	0.94 ± 0.59	4.40 ± 0.89	1.13 ± 0.90	3.16 ± 1.50
MES (mg L^{-1})	165 ± 78	160 ± 0	185 ± 50	165 ± 7
NTK-N (mg L^{-1})	146 ± 85	135 ± 103	132 ± 52	79.5 ± 26.2
NH_4-N (mg L^{-1})	7 ± 4	14 ± 7	14 ± 7	20 ± 12
P_{tot} (mg L^{-1})	20 ± 4	17 ± 3	23 ± 10	12 ± 5
P_{sol} (mg L^{-1})	19 ± 1	13 ± 13	17 ± 6	8 ± 4
DCO_{tot} (mg L^{-1})	3130 ± 280	1430 ± 940	2890 ± 380	1160 ± 200
DCO_{sol} (mg L^{-1})	2280 ± 110	1300 ± 1000	2100 ± 140	800 ± 100
DBO_5 (mg L^{-1})	2200 ± 280	760 ± 620	1750 ± 70	350 ± 40

Pour ce qui est de la concentration d'OD présente à la sortie des colonnes, elle est du même ordre pour les deux biofiltres, soit environ 3 à 4 mg L^{-1}, ce qui est une bonne amélioration par rapport aux essais antérieurs qui étaient souvent sous la barre des 1 mg L^{-1}. En effet, l'apport en oxygène lors des essais précédents était probablement limité par un mauvais transfert de masse. Les bulles d'air n'étant pas suffisamment fines, cela créait une mauvaise diffusion dans le matériel et, par conséquent, l'apparition de zones mortes (surtout pour le support fait d'EC). La capacité d'oxygénation est reliée à la configuration de la colonne ou à la manière de disperser l'air. Une bonne distribution augmente l'interface aire par volume et augmente la capacité d'oxygénation (Deront *et al.* 1998). Pour y remédier, l'aération a été modifiée en deux étapes. Premièrement, des serpentins d'aquarium ont été ajoutés afin d'obtenir une meilleure diffusion dans les biofiltres avec des bulles plus fines. Toutefois, malgré ce changement, l'OD dans les

colonnes est demeuré bas, soit moins de 1 mg L^{-1}. Puis, dans un deuxième temps, le débit d'air a été augmenté de 0.125 à 0.200 volume d'air par volume de bioréacteur par minute (VVM).

Concernant les MES, celles-ci sont sous la limite dictée par la ville de Québec, avec une valeur aux environs de 200 mg L^{-1}. On peut donc considérer que la décantation est toujours efficace.

Pour la DCO_{tot}, l'affluent avec pH non ajusté présentait une concentration moyenne de 3130 mg L^{-1}, alors que l'effluent avait une valeur moyenne de 1430 mg L^{-1} (enlèvement de +54%). Pour sa part, l'affluent avec le pH neutralisé avait une DCO_{tot} de 2890 mg L^{-1}, alors que la DCO_{tot} de l'effluent traité était de 1160 mg L^{-1} (enlèvement de +60%). Des résultats comparables ont été obtenus en ce qui concerne la DCO_{sol}.

Enfin, la DBO_5 a été réduite de 65% et de 80% par les systèmes alimentés avec les eaux non neutralisées et neutralisées, respectivement. La valeur cible de 500 mg DBO_5 L^{-1} a ainsi été atteinte pour le biofiltre alimenté avec des eaux neutralisées (350 mg DBO_5 L^{-1}), mais pas dans l'autre cas (760 mg DBO_5 L^{-1}).

Ces derniers résultats semblent montrer que le biofiltre alimenté avec l'affluent non neutralisé prend un peu plus de temps à se stabiliser et à atteindre son plateau optimal pour les microorganismes aérobies (pH entre 7 et 8 dans ce cas-ci). Le milieu semble se tamponner lui-même avec les jours qui passent, par contre pour avoir une efficacité opératoire, il est plus avantageux de neutralisé l'affluent. Un affluent neutralisé permet au biofiltre de se stabiliser plus rapidement et d'avoir un traitement efficient (Figure 31).

Beaucoup d'essais de biofiltration contrôlent leur pH avec des ajouts de tampon pour garder les affluents dans une zone de neutralité. Par exemple, Tay et Show (1998) ont maintenu les eaux à un pH entre 6.5 et 7.3 avec du bicarbonate de sodium. Kim et Sorial (2007) ont fait aussi usage

d'un agent chimique ($NaHCO_3$) pour que la solution contenant les nutriments soit à un pH entre 7.5 et 8.0. Izanloo *et al.* (2006) ont utilisé aussi du bicarbonate de sodium pour maintenir le pH près de 7.5. La plupart des bactéries communes des eaux usées fonctionnent à des pH entre 6.0 et 8.5 (Jou et Huang, 2003).

Rinaudi *et al.* (2006) ont étudié les effets du pH sur la formation de biofilm avec une culture de *Sinorhizobium meliloti*. Les valeurs du pH entre 6 et 8 donnent les meilleurs résultats de croissance, avec un pH optimal de 7. La formation de biofilm décroit beaucoup aux extrêmes. Pour un pH de 4, la croissance est très lente, mais le nombre de cellules dans le biofilm est très élevé. Donc, la neutralisation et le contrôle du pH permet de rester dans la zone confortable et d'effectuer un traitement adéquat et efficace, ce qui a été vérifié dans l'essai ci-présent.

Il ne faut pas oublier que l'adhésion de la cellule à une surface dépend de l'hydrophobicité de la surface du substrat. Le pH joue un rôle important puisqu'il change l'état d'ionisation des groupes fonctionnels (groupe carboxyle et amine). Une étude de Sheng *et al.* (2008) a observé qu'à pH = 9, les forces d'adhésion étaient supérieures à celles prévalants à pH = 7. Une plus grande concentration de groupement COO^- et du fer oxydé sur la surface de l'acier à pH élevé expliquerait ce phénomène.

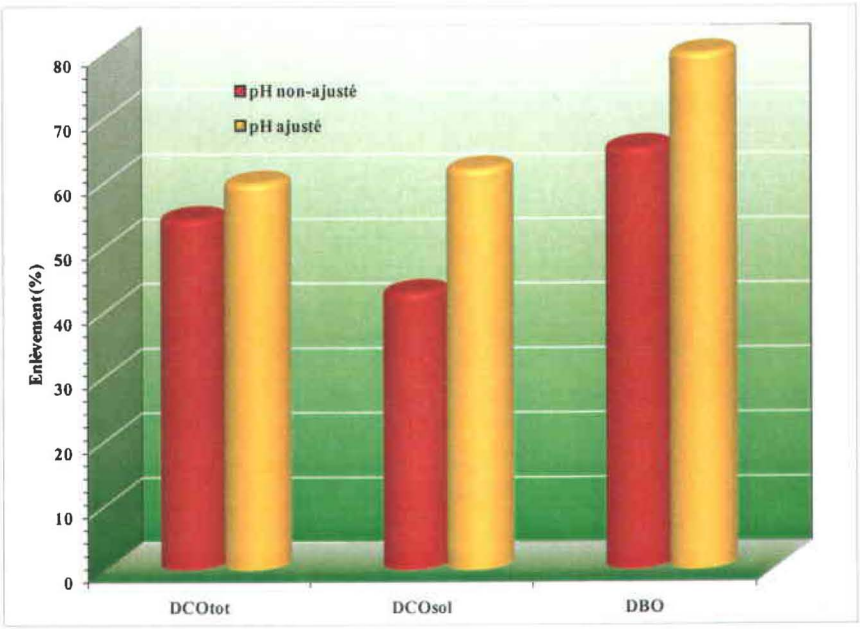


Figure 31 **Rendements d'élimination de la DCO_{tot}, de la DCO_{sol} et de la DBO_5 lors du traitement par biofiltre submergé aéré (1 colonne, TRH = 12 h) avec le support de cacao avec et sans ajustement du pH**

4.6 Effet de l'addition de nutriments

Cet essai consistait à vérifier l'effet de l'ajout de nutriments sur la performance du système de biofiltration avec EC. Les deux systèmes fonctionnaient avec une colonne ayant un TRH de 12 h, et dont les affluents respectifs étaient initialement neutralisés. Un premier système était alimenté avec un affluent sans apport supplémentaire de nutriment, alors que la seconde unité était alimentée avec un affluent contenant des ajouts d'urée et d'acide phosphorique dans une proportion C/N/P de 100/5/1. Les effluents subissaient dans les deux cas une décantation de 30 min avant leur échantillonnage.

Une différence notable a été observée dans les mesures du POR et de l'OD des affluents, avec des valeurs moyennes de +197 mV et 5.87 mg O_2 L^{-1} (sans ajout de nutriments) et de -329 mV et 0.62 mg O_2 L^{-1} (avec ajout de nutriments) (Tableau 10). Par contre, les deux effluents respectifs présentent des valeurs de POR positives et presque semblables. Cela concorde bien avec la concentration suffisante d'oxygène présente à la sortie des colonnes pour les deux biofiltres, qui est d'environ 5-6 mg L^{-1}.

Cette différence dans les résultats de POR et d'OD entre les deux affluents pourrait s'expliquer par le fait que l'ajout de nutriments dans l'affluent peut favoriser la croissance de biomasse, avant son passage dans le biofiltre et consommer de l'oxygène.

Par rapport au NTK, le biofiltre sans ajout d'azote et de phosphore présente une augmentation, passant de 8 à 61 mg L^{-1}, ce qui confirme que les EC relarguent naturellement un apport en azote lors de leur dégradation (Meunier *et al.* 2002). Par contre, une réduction de la concentration de NTK a été notée dans le cas des eaux enrichies en nutriments, ceci étant fort probablement attribuable à la consommation par la biomasse, laquelle est séparée par décantation lors des essais.

De leur côté, les concentrations de phosphore total et soluble sont demeurées faibles, avec une légère baisse observée pour les eaux enrichies en nutriments.

Tableau 10 Effet de l'addition de nutriments sur la performance épuratoire des biofiltres à base d'écailles de cacao

Paramètres	Sans addition de nutriments		Avec addition de nutriments	
	Initial	Effluent	Initial	Effluent
pH	7.30 ± 0.23	7.83 ± 0.61	7.10 ± 0.52	7.91 ± 0.55
POR (mV)	197 ± 101	122 ± 47	- 329 ± 360	104 ± 58
OD (mg L^{-1})	5.87 ± 3.00	6.14 ± 2.07	0.62 ± 0.29	5.17 ± 3.26
MES (mg L^{-1})	120 ± 0	135 ± 50	245 ± 64	215 ± 50
NTK-N (mg L^{-1})	8 ± 3	61 ± 58	240 ± 57	90 ± 7
NH_4-N (mg L^{-1})	2 ± 0	9 ± 1	41 ± 51	11 ± 3
P_{tot} (mg L^{-1})	15 ± 1	17 ± 16	20 ± 6	9 ± 1
P_{sol} (mg L^{-1})	10 ± 4	10 ± 6	19 ± 3	7 ± 1
DCO_{tot} (mg L^{-1})	3108 ± 227	2070 ± 720	2930 ± 1010	1040 ± 2070
DCO_{sol} (mg L^{-1})	2810 ± 610	1890 ± 950	2220 ± 960	860 ± 130
DBO_5 (mg L^{-1})	1850 ± 70	740 ± 230	1500 ± 200	210 ± 130

En ce qui concerne l'enlèvement de la matière carbonée, des rendements d'élimination de 33-34% (DCO_{tot} et DCO_{sol}) et 60% (DBO_5) ont été obtenus pour les eaux sans apport de nutriments, alors que des valeurs moyennes de 62% (DCO_{tot} et DCO_{sol}) et 86% (DBO_5) ont été mesurées dans les cas des eaux enrichies en nutriments (Figure 32).

À la lumière de ces résultats, il semble que le biofiltre alimenté avec un affluent sans ajout de nutriments supplémentaires fonctionne grâce à l'apport du support organique, mais tout de même moins efficacement qu'un système où le ratio C/N/P a été convenablement ajusté dans les eaux à traiter.

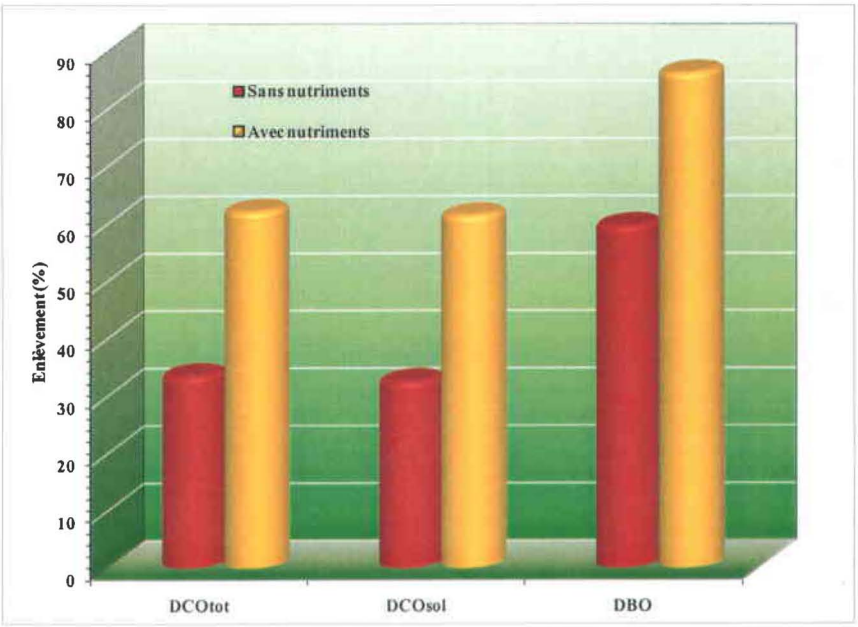


Figure 32 **Rendements d'élimination de la DCO_{tot}, de la DCO_{sol} et de la DBO_5 lors du traitement par biofiltre submergé aéré (1 colonne, TRH = 12 h) avec le support de cacao avec et sans addition de nutriments**

Rinaudi *et al.* (2006) ont étudié l'influence des nutriments sur la formation de biofilm. Un accroissement de nutriments (par exemple : sources de carbone, phosphate et calcium) augmente le potentiel de formation de biofilm. De plus, la concentration en phosphate sert de signal pour la régulation dans la formation de EPS. Le type de EPS produit est très important puisqu'il influence la structure d'un biofilm et compte pour plus de la moitié du carbone organique total (50-90%).

4.7 Évolution de la charge organique avec le support d'écailles de cacao

Au cours de leur utilisation, les EC subissaient une dégradation et une compaction progressive. Un renouvellement fréquent de ce support était donc requis, soit à une fréquence d'environ une fois toutes les 2 à 3 semaines. Le média se dégrade et entraîne un colmatage progressif, ainsi qu'une augmentation de la teneur en MES à la sortie des colonnes, diminuant par le fait même le rendement d'épuration des eaux. De plus, les EC libèrent beaucoup de matières organiques solubles (Meunier *et al.* 2002) en contact avec l'eau ce qui fait augmenter la DCO en début de traitement. La Figure 33 est une illustration d'un essai effectué pour un TRH de 12 h dans une simple colonne pendant 2 semaines. Les jours 1 et 2 représentent le démarrage du système avec des EC fraîches, ce qui explique que la DCO_{tot} est très élevée, soit aux alentours de 10 000 mg L^{-1}. Une période d'arrêt du système de biofiltration a eu lieu aux jours 6 et 7, ce qui a causé aux jours 8 et 9 une augmentation de la concentration de la DCO à l'effluent. Le système a fonctionné en mode discontinu, ce qui a eu pour effet de modifier la composition de la communauté microbienne. Dans le cas présent, la ré-acclimatation s'est effectuée assez rapidement, mais celle-ci peut dépendre de la durée de l'arrêt et de la source disponible en carbone (Kim et Sorial 2007). Dès le troisième jour après le début de l'essai ou après la période d'arrêt, on constate que la concentration de matière organique de l'effluent est inférieure à celle de l'affluent à traiter. On peut donc considérer que le biofiltre fonctionne et que la matière organique libérée par la dégradation des ECs est elle aussi réduite par le traitement biologique.

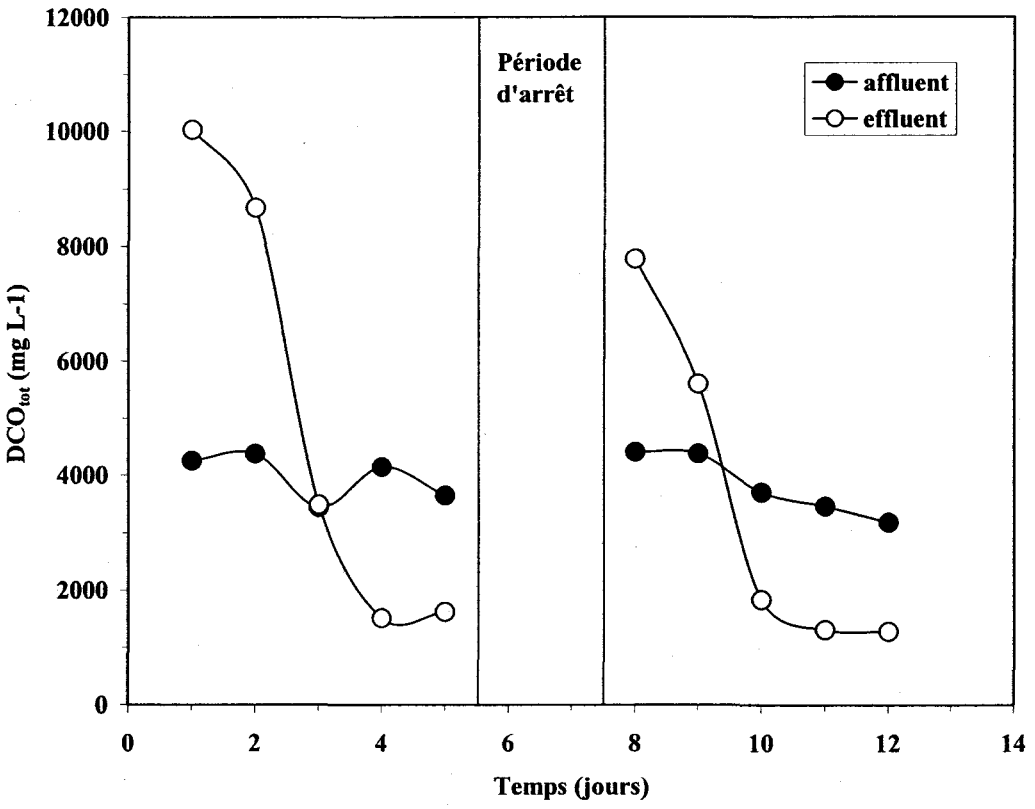


Figure 33 **Évolution de la DCO_{tot} au cours d'une période de fonctionnement de deux semaines avec un arrêt de la biofiltration de deux jours (écailles de cacao, une seule colonne avec TRH de 12 h)**

4.8 Évolution des cations et anions lors du traitement avec le support d'écailles de cacao

Un suivi des concentrations de cations et anions a été effectué lors du traitement avec le biofiltre aérobie submergé afin d'avoir une vue d'ensemble du comportement du support d'écailles de cacao (Tableau 11).

Tableau 11 Composition de l'affluent et l'effluent des colonnes d'écailles de cacao et tendances

Cations	Affluent (mg L^{-1})	Effluent (mg L^{-1})	Tendances
Al	0.6 ± 0.8	0.8 ± 0.9	constant
As	~0	~0	constant
Ca	20 ± 10	20 ± 10	constant
Cd	~0	~0	constant
Co	0.004 ± 0.005	0.01 ± 0.01	constant
Cr	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.02	constant
Cu	0.1 ± 0.1	0.2 ± 0.2	constant
Fe	10 ± 30	3 ± 3	baisse
K	70 ± 60	200 ± 200	hausse
Mg	5 ± 2	20 ± 20	hausse
Mn	0.2 ± 0.4	0.2 ± 0.2	constant
Mo	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01	constant
Na	300 ± 100	400 ± 100	hausse
Ni	0.04 ± 0.07	0.05 ± 0.06	constant
Pb	0.01 ± 0.01	0.02 ± 0.01	constant
S	30 ± 30	30 ± 30	constant
Se	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01	constant
Zn	0.3 ± 0.2	0.5 ± 0.4	constant

Pour la plupart des éléments, il n'y a pas vraiment de changement entre l'entrée et la sortie. Par contre, pour le potassium, le magnésium et le sodium un apport non négligeable est observé. Cette augmentation s'explique par des échanges cationiques avec les écailles de cacao (Meunier et al 2002). Les cations divalents présents, comme le Ca^{2+} et le Mg^{2+}, serviraient même à la stabilité du biofilm par la formation de liens réticulés avec les EPS (Rinaudi *et al.* 2006). La diminution du fer serait due à des phénomènes d'adsorption et de précipitation (pH légèrement basique).

Les principaux anions présents dans les eaux analysées sont le chlorure et le sulfate. Le bromure, le fluorure, les nitrates/nitrites ainsi que les phosphates sont pratiquement absents. La concentration de chlorure reste constante entre l'entrée (100 ± 30 mg L^{-1}) et la sortie du traitement (100 ± 30 mg L^{-1}). Ce fait indique que cet anion reste en solution et ne subit pas de phénomène physique d'adsorption ou de libération par les écailles de cacao.

La présence de NaCl ne semble pas problématique dans le traitement des effluents mais Rinaudi *et al.* (2006) ont émis des réserves lorsque les concentrations sont élevées. Pour des concentrations entre 0,0 et 0,3M de NaCl il n'y a aucun changement, mais entre 0,3 et 0,7M de NaCl, les cellules de *S. meliloti* résistent mais la stabilité du biofilm est affectée. Cette inhibition dans la formation de biofilm serait reliée à un effet osmotique.

Le sulfate n'est pas aussi constant entre l'affluent et l'effluent. Il diminue et doit s'adsorber sur le support ou précipiter en complexes chimiques stables. On observe aussi un changement entre les échantillons pris au début du traitement à l'usine de Biscuits Leclerc et à la sortie vers les égouts. La concentration de l'affluent à l'entrée est de 60 ± 30 mg L^{-1} et baisse à 20 ± 10 mg L^{-1} tandis que la concentration de l'affluent à la sortie est de 300 ± 30 mg L^{-1} et diminue à 200 ± 30

mg L^{-1}. Lors du traitement physico-chimique du sulfate ferrique est ajouté, ce qui pourrait expliquer la différence.

La chromatographie ionique a aussi révélé la présence d'acides organique comme l'acétate et le formate. Ces acides se forment plutôt en milieu anoxique ou anaérobie. Le manque d'oxygène expliquerait leurs présences.

4.9 Caractéristiques des boues biologiques

Un autre objectif de ce projet consistait à vérifier si la valorisation agronomique ou le compostage des boues biologiques générées par ce biotraitement avec les EC serait une option intéressante, lorsque celles-ci seraient remplacées dans le biofiltre par de nouvelles EC. Il était donc important de vérifier à prime abord que ces boues respectent les normes et les limites permises par les règlements d'épandage (Environnement Québec 2004). Le Tableau 12 présente en premier lieu la composition des EC et des boues biologiques, ainsi que les limitations selon les critères C1 et C2 du Gouvernement du Québec. Une boue qui dépasse le critère C1 peut être valorisée, mais avec certaines restrictions, tandis que si elle dépasse le critère C2 aucune valorisation n'est possible. Les boues biologiques ainsi que les EC respectent le critère C1 pour tous les paramètres en ce qui concerne les contaminants métalliques. Considérant également leur teneur élevée en azote (N = 2.6-2.8%) et leur rapport C/N relativement bien équilibré (C/N = 16-17), ces matières solides constituent sans doute de bonnes matières fertilisantes et des intrants intéressants de compostage.

Tableau 12 Caractéristiques des écailles de cacao et des boues biologiques produites par biofiltration

Paramètres	Unités	Écailles de cacao	Boue biologique[a]	Critères	
				C1[b]	C2[c]
Teneur en eau	(% p p^{-1})	1.2	83.0	-	
C	(g kg^{-1})	436	464	-	
N	(g kg^{-1})	25.9	28.0	-	
Rapport C/N		16.8	16.6	-	
S	(g kg^{-1})	0.15	0.27	-	
P	(g kg^{-1})	3.74	3.62	-	
Ca	(g kg^{-1})	3.20	9.55	-	
Mg	(g kg^{-1})	5.38	4.64	-	
Na	(g kg^{-1})	0.09	6.00	-	
K	(g kg^{-1})	27.5	2.35	-	
Al	(mg kg^{-1})	364	4.38	-	
As	(mg kg^{-1})	0.90	0.80	13	40
Cd	(mg kg^{-1})	0.15	0.20	3.0	10
Cr	(mg kg^{-1})	1.40	2.50	210	1 060
Co	(mg kg^{-1})	1.28	1.46	34	150
Cu	(mg kg^{-1})	30.6	36.7	400	1 000
Fe	(mg kg^{-1})	457	2340	-	-
Mn	(mg kg^{-1})	53.9	70.0	-	-
Mo	(mg kg^{-1})	0.39	1.29	5.0	20
Ni	(mg kg^{-1})	14.8	13.4	62	180
Pb	(mg kg^{-1})	0.60	2.00	150	300
Se	(mg kg^{-1})	0.63	0.49	2.0	14
Zn	(mg kg^{-1})	59.6	67.2	700	1 850

[a] Boues produites durant la biofiltration utilisant les écailles de cacao comme support.

[b] Classe C1: concentrations au-dessus desquelles des restrictions sont en vigueur pour la valorisation agricole des boues.

[c] Classe C2: concentrations limites pour la valorisation agricole des boues.

5. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

La présente étude avait pour but de démontrer que les écailles de cacao pouvaient être utilisées comme support de biofiltration pour le traitement d'effluent agro-alimentaire. Les écailles de cacao constituent un coproduit de la fabrication du chocolat par l'industrie Biscuits Leclerc. L'utilité de ce traitement vert était aussi de compléter le traitement physico-chimique effectué à l'usine de traitement des eaux de Biscuits Leclerc pour atteindre la limite de rejet à l'égout pour la ville de Québec.

Deux configurations ont été testées, premièrement le lit de percolation puis, en deuxième lieu, le biofiltre submergé aérobie. Les résultats pour le lit de percolation n'ont pas été très concluants, car la DCO ne diminuait pas beaucoup durant le passage dans les quatre colonnes en série. Le temps de contact trop court (moins de 4 h) serait une cause de l'échec de ce montage. Par contre, le biofiltre submergé aérobie a été plus performant. Des essais ont été effectués avec différentes conditions de TRH, de décantation, de granulométrie des écailles, d'ajustement du pH et d'ajout de nutriments. Ce qui se dégage de ceux-ci est que les performances épuratoires de ce support sont toutefois moins bonnes que l'utilisation d'un support à base de garnissage plastique (type Kaldnes K1). Il est efficace malgré tout puisque les objectifs d'atteindre les normes de rejets de la ville de Québec ont été atteints.

Les écailles de cacao utilisées dans le traitement de biofiltration comme support de biomasses possèdent une durée de vie relativement courte, de l'ordre de deux à trois semaines. Il faut donc les changer fréquemment pour éviter les problèmes de surpression dans le biofiltre. Il est normal dans un biofiltre de voir une augmentation de pression et de colmatage causée par l'accumulation de biomasse, ce qui diminue l'espace vide entre les particules et la porosité effective (Morgan-Sagastume *et al.* 2001). Voilà pourquoi des lavages sont effectués dans la plupart des biofiltres

commerciaux. Dans le cas des écailles, aucun lavage n'était effectué, c'est pourquoi les écailles étaient simplement changées avant la surpression. Le changement s'effectuait en observant l'état des écailles, les valeurs de DCO et de MES. Une augmentation des valeurs pour ces deux derniers paramètres montrait que le support devenait moins efficace.

Les essais ont démontré que pour un traitement optimal, le biofiltre devait avoir un TRH de l'ordre de 12 h, une décantation en aval pour respecter la norme de la ville de Québec concernant les MES, un support non-broyé ainsi qu'un affluent avec pH ajusté et ajout de nutriments (azote et phosphore). La décantation est une étape très importante car les résultats sont fortement influencés par ce paramètre. Les écailles, malgré une grille pour les retenir, finissaient par sortir du biofiltre et allaient dans le réservoir d'effluent, ce qui influençait les concentrations des nutriments, la DCO et la DBO_5. De plus, les écailles de cacao relarguent de la MO, participent à un échange cationique avec le milieu et provoquent une augmentation de K, Mg et Na dans l'effluent sortant.

Les résultats des derniers essais démontrent que le système de biofiltration rejette une eau sous les limites émises par le règlement des rejets de la ville de Québec. L'intervalle de pH permis pour un effluent est de 6 à 9,5 et les valeurs obtenues sont dans cette gamme. Les limites de DBO_5 (< 500 mg L^{-1}) et de MES (< 600 mg L^{-1}) sont aussi respectées lorsque les paramètres sont optimaux. Le biofiltre performe bien avec un pH moyen d'environ 7,7, et des concentrations résiduelles de 280 mg L^{-1} de DBO_5 et 190 mg L^{-1} de MES (moyenne approximée des deux derniers essais 4.6 et 4.7).

À la fin du traitement, les boues biologiques générées (support et biomasse remplacés) sont de bonne qualité et peuvent servir comme matières fertilisantes ou intrants de compostage. Ces

boues respectent le critère C1 du gouvernement du Québec en ce qui concerne les contaminants métalliques. Elles ont aussi une bonne teneur en azote et un rapport C/N bien équilibré.

Les résultats étant encourageants un programme d'essais a été mis sur pied afin d'évaluer la performance du procédé de biofiltration avec support d'écailles de cacao à l'échelle du pilote pré-industriel.

L'utilisation de coproduits organiques comme les écailles cacao dans le traitement des effluents fait partie des innovations intéressantes pour l'avenir. En effet, cela permet de donner une seconde vie à des déchets auparavant jetés. Par contre, l'usage de support organique nécessite encore des études afin de peaufiner les traitements, tester d'autres configurations et trouver des supports au potentiel comparable aux écailles de cacao.

Parmi les points qu'ils seraient possibles d'améliorer lors d'éventuels travaux futurs, l'oxygénation du système, afin que la biomasse ne soit pas en carence d'OD, est probablement le point le plus crucial. En effet, ce paramètre constitue l'un des facteurs les plus limitant. Pour optimiser l'acclamation de la biomasse, tamponner le système à un pH de 8.0 serait intéressant à essayer et vérifier par la suite si l'efficacité du biofiltre augmente.

6. BIBLIOGRAPHIE

Abiola, S.S., et Tewe, O.O. 1991. Chemical evaluation of cocoa by-products. *Trop. Agric.* **68(4):** 335-336.

ADEME (Agence de l'environnement et de la maitrise de l'énergie). 2006. *Les techniques membranaires à gradient de pression.* Département Industrie et Agriculture, Paris, France, 13 p.

Ahmad, A.L., Ismail, S., et Bhatia, S. 2005. Ultrafiltration behavior in the treatment of agro-industry effluent: pilot scale studies. *Chem. Eng. Sci.* **60:** 5385-5394.

Altinbas, M., Aydin, A.F., Sevimli, M.F., et Ozturk, I. 2003. Advanced oxidation of biologically pretreated baker's yeast industry effluents for high recalcitrant COD and color removal. *J. Environ. Sci. Health* A **38**: 2229–2240.

American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), et Water Pollution Control Federation (WPCF) 1999. *Standards methods for examination of water and wastewaters. 20^{ième} éd.* American Public Health Association, American Water Works Association et Water Pollution Control Federation, Washington, D.C.

Anonyme. 1995. The Kaldnes moving bed process for wastewater treatment at pulp and paper mills. *Filtr. Sep.* **32(5):** 389-391.

Aregheore, E.M. 2002. Chemical evaluation and digestibility of cocoa (*Theobroma cacao)* byproducts fed to goats. *Trop. Animal Health Production* **34:** 339-348.

Atkins, P.W. 2000. *Chimie Physique 6^{e} Édition.* De Boeck Université, Paris, France et Bruxelles, Belgique, 1015 p.

Bart-Plange, A., et Baryeh, E.A. 2003. The physical properties of category B cocoa beans. *J. Food Eng.* **60:** 219-227.

Beyenal, H., et Lewandowski, Z. 2005. Modeling mass transport and microbial activity in stratified biofilms. *Chem. Eng. Sci.* **60:** 4337-4348.

Bishop, P.L. 1997. Biofilm structure and kinetics. *Water Sci. Technol.* **36(1):** 287-294.

Bishop, P.L., Zhang, T.C., et Fu, Y.C. 1995. Effects of biofilm structure, microbial distribution ans mass transport on biodegradation processes. *Water Sci. Technol.* **31(1):** 143-152.

Blais, J.F., Simard, M.C., Drogui, P., Lounès, M., et Mercier, G. 2006. *Étude de traitabilité par biofiltration des effluents de l'usine de Biscuits Leclerc à Hawkesbury.* Rapport de recherche R-854, INRS-ETE, Université du Québec, Québec, QC, Canada, 35 p.

Canler, J.P., et Perret, J.M. 1995. *L'épuration par biofiltration.* Ministère de l'Agriculture et de la Forêt, Fonds National pour le Développement des Adductions d'Eau (FNDAE), Paris, France, 61 p.

Catarino, J., Mendonça, E., Picado, A., Anselmo, A., Nobre da Costa, J., et Partidário, P. 2007. Getting value from wastewater: by products recovery in a potato chips industry. *J. Cleaner Production* **15:** 927-931.

Cohen, Y. 2001. Biofiltration - the treatment of fluid by microorganisms immobilized into the filter bedding material: a review. *Bioresource Technol.* **77:** 257-274.

Costerton, J.W., Lewandowski, Z., Caldwell, D.E., Korber D.R., et Lappin-Scott, H.M. 1995. Microbial biofilm. *Ann. Rev. Microbiol.* **49:** 711-745.

Coufort, N., Derlon, N., Ochoa-Chaves, J., Line, A., et Paul, E. 2007. Cohesion and detachment in biofilm systems for different electron acceptor and donors. *Water Sci. Technol.* **55(8-9):** 421-428.

Crini, G. 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource Technol.* **97:** 1061-1085.

Daifullah, A.A.M., Girgis, B.S., et Gad, H.M.H. 2003. Utilization of agro-residues (rice husk) in small waste water treatment plant. *Materials Lett.* **57:** 1723-1731.

Dartois, J., et Daboval, B. 1999. *25 ans d'assainissement des eaux usées industrielles au Québec – un bilan.* Ministère de l'environnement, Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, 81 p.

De Beer, D., Stoodley, P., et Lewandowski, Z. 1996. Liquid flow and mass transport in heterogenous biofilms. *Water Res.* **30(11):** 2761-2765.

Derlon, N., Masse, A., Escudié, R., Bernet, N., et Paul, E. 2008. Stratification in the cohesion of biofilms grown under various envrionmental conditions. *Water Res.* **42:** 2102-2110.

Deront, M., Samb, F.M., Adler, N., et Peringer, P. 1998. Volumetric oxygen mass transfer coefficient in an upflow cocurrent packed-bed bioreactor. *Chem. Eng. Sci.* **53(7):** 1321-1330.

Devi, R., Singh, V., et Kumar, A. 2008. COD and BOD reduction from coffee processing wastewater using avocado peel carbon. *Bioresource Technol.* **99:** 1853-1860.

Ebihara, T., et Bishop, P.L. 1999. Biofilm structural forms utilized in bioremediation of organic compounds. *Water Sci. Technol.* **39(7):** 203-210.

Entreprise Premier CDN Ltée, Hydro-Québec, et EAT Environnement Inc. 1994. La mise au point de filières de traitement à base de tourbe pour l'assainissement automne des eaux usées domestiques au Québec: État de la pratique. *Sci. Techniques Eau* **27(3):** 55-64.

Estevinho, B.N., Ribeiro, E., Alves, A., et Santos, L. 2008. A preliminary feasibility study for pentachlorophenol column sorption by almond shell residues. *Chem. Eng. J.* **136:** 188-194.

Falkentoft, C.M., Harremoes, P., et Mosbaek, H. 1999. The significance of zonation in denitrifying, phosphorus removing biofilm. *Water Res.* **33(15):** 3303-3310.

Galvez, J.M., Gómez, M.A., Hontoria, E., et González-López, J. 2003. Influence of hydraulic loading and air flowrate on urban wastewater nitrogen removal with a submerged fixed-film reactor. *J. Hazard. Mater.* **B101:** 219-229.

Garzón-Zúñiga, M.A., Lessard, P., et Bueina, G. 2007. Aeration effect on the efficiency of swine manure treatment in a trickling filter packed with organic materials. *Water Sci. Technol.* **55(10):** 135-143.

Greenwood-Barton, L.H.1965. Utilization of cocoa by-products. *Food Manufacture* **Mai:** 62-56.

Han, R., Wang, Y., Yu, W., Zou, W., Shi, J., et Liu, H. 2007. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column. *J. Hazard. Mater.* **141:** 713-718.

Haplosciences ©: Le cacaoyer: l'arbre à chocolat. http://fauneetflore.haplosciences.com/cacao.html, [Consulté le 1 avril 2008].

Hermanowicz, S.W. 1999. Two-dimensional simulations of biofilm development: effects of external environmental conditions. *Water Sci. Technol.* **39(7):** 107-114.

Hinton, S.W. et Stensel H.D. 1994. Oxygen utilisation of trickling filter biofilm. *J. Environ. Eng. Div. ASCE* **120(5):**1284-1297.

Ifremer: Biofilm - Traitement de Surfaces. www.ifremer.fr/ic/fr/biofilm.htm, [Consulté le 1 mai 2008].

Izanloo, H., Mesdaghinia, A., Nabizadeh, R., Nasseri, S., Naddafi, K., Mahvi, A.H. et Nazmara, S. 2006. Effect of organic loading on the performance of aerated submerged fixed-film reactor (ASFFR) for crude oil-containing wastewater treatment. *Iran. J. Environ. Health Sci. Eng.* **3(2):** 85-90.

Jeong, J., Hidaka, T., Tsuno, H., et Oda, T. 2006. Development of biological filter as tertiary treatment for effective nitrogen removal: biological filter for tertiary treatment. *Water Res.* **40:** 1127-1136.

Jou, C.J.G. et Huang, G.C. 2003. A pilot study for oil refinery wastewater treatment using a fixed-film bioreactor. *Adv. Environ. Res.* **7:** 463-469.

Kantardjieff, A. 1989. Le premier filtre biologique canadien pour le traitement des eaux usées du canton d'Orford (Québec). *Sci. Techniques Eau* **22(1):** 73-82.

Kim, D., et Sorial, G.A. 2007. Role of biological activity and biomass distribution in air biofilter performance. *Chemosphere* **66:** 1758-1764.

Khoufi, S., Aloui, F., et Sayadi, S. 2006. Treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro-Fenton reaction and anaerobic digestion. *Water Res.* **40**: 2007-2016.

Kornaros, M. et Lyberatos, G. 2006. Biological treatment of wastewaters from a dye manufacturing compagny using a trickling filter. *J. Hazard. Mater.* **136:** 95-102.

Krishnakumar, B., Hima, A.M., et Haridas, A. 2007. Biofiltration of toluene-contaminated air using an agro by-product-based filter bed. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **74:** 215-220.

Kroyer, G.T. 1995. Impact of food processing on the environment- an overview. *Lebensm.-Wiss. Technol.* **28:** 547-552.

Krumins, V., Hummerick, M., Levine, L., Strayer, R., Adams, J.L. et Bauer, J. 2002. Effect of hydraulic retention time on inorganic nutrient recovery and biodegradable organic removal in a biofilm reactor treating plant biomass leachate. *Bioresource Technol.* **85:** 243-248.

Kuchma, S.L., et O'Toole, G. 2000. Surface-induced and biofilm-induced changes in gene expression. *Curr. Opin. Biotechnol.* **11:** 429-433.

Kulikowska, D., Klimiuk, E., et Drzewicki, A. 2007. BOD_5 and COD removal and sludge production in SBR working with or without anoxic phase. *Bioresource Technol.* **98:** 1426-1432.

Lecumberri, E., Mateos, R., Izquierdo-Pulido, M., Ruperez, P., Goya, L., et Bravo, L. 2007. Dietary fibre composition, antioxidant capacity and physico-chemical properties of a fibre-rich product from cocoa (*Theobroma cacao* L.). *Food Chem.* **104:** 948-954.

Lee, H., et Shoda, M. 2008. Removal of COD and color from livestock wastewater by the Fenton method. *J. Hazard. Mater.* **153:** 1314-1319.

Lekang, O.I., et Kleppe, H. 2000. Efficiency of nitrification in trickling filters using different filter media. *Aquacult. Eng.* **21:** 181-199.

Lewandowski, Z., Stoodley, P., et Altobelli, S. 1995. Experimental and conceptual studies on mass transport in biofilms. *Water Sci. Technol.* **31(1):** 153-162.

Liu, D.H.F., Liptak, B.G., et Bouis, P.A. 1997. *Environmental engineers' handbook. Second Edition*. Lewis Publisher, Boca Raton, Floride, 1431 p.

Liu, Y., Lin, Y.M., Yang, S.F., et Tay, J.H. 2003. A balanced model for biofilms developed at different growth and detachment forces. *Proc. Biochem.* **38:** 1761-1765.

Maduako, J.N., et Faborode, M.O. 1994. Characterisation of the breaking behaviour of whole cocoa pods. *J. Agric. Eng Res.* **59:** 89-96.

Maier, R.M., Pepper, I.L., et Gerba, C.P. 2000. *Environmental microbiology*. Academic Press, San Diego, CA, 585 p.

Mba, D., Bannister, R., et Findlay, G.E. 1999. Mechanical redesign of the rotating biological contactor. *Water Res.* **33(18):** 3679-3688.

Mba, D., et Bannister, R. 2007. Ensuring effluent standard by improving the design of rotating biological contactor. *Desalination* **208:** 204-215.

Metcalf & Eddy Inc. 2003. *Wastewater engineering, treatment and reuse. 4th Edition*. McGraw-Hill, New-York, NY, 1891 p.

Meunier, N. 2003. *Utilisation des écailles de cacao pour adsorber les métaux solubilisés lors de la lixiviation chimique de sols contaminés*. Thèse de doctorat, INRS-ETE, Université du Québec, Québec, QC, Canada, 277p.

Meunier, N., Blais, J.F., et Tyagi, R.D. 2002. Selection of a natural sorbent to remove toxic metals from acidic leachate produced during soil decontamination. *Hydrometallurgy* **67:** 19-30.

Meunier, N., Blais, J.F., et Tyagi, R.D. 2004. Removal of heavy metals from acid soil leachate using cocoa shells in a counter-current sorption process. *Hydrometallurgy* **73(3/4):** 225-235.

Moe, W.M., et Irvine, R.L. 2000. Polyurethane foam medium for biofiltration. I: characterisation. *J. Environ. Eng. Div. ASCE* **126(5):** 815-824.

Mohan, D., Singh, K.P., et Singh, V.K. 2008. Wastewater treatment using low cost activated carbons derived from agricultural byproducts – a case study. *J. Hazard. Mater.* **152:** 1045-1053.

Morgan-Sagastume, F., Sleep, B.E., et Grant Allen, D. 2001. Effects of biomass growth on gas pressure drop in biofilters. *J. Environ. Eng. Div. ASCE* **127(5):** 388-396.

Nandy, T., Shastry, S., et Kaul, S.N. 2002. Wastewater management in a cane molasses distillery involving bioresource recovery. *J. Environ. Manag.* **65:** 25-38.

Nikolavcic, B., Schweighofer, P., et Kroiss, H. 2000. COD balance and nitrogen removal in a biofilter pilot plant. *Water Sci. Technol.* **41(4-5):** 69-76.

O'Toole, G.A., Kaplan, H., et Kolter, R. 2000. Biofilm formation as microbial development. *Ann. Rev. Microbiol.* **54:** 49-79.

Oh, S.E., et Logan, B.E. 2005. Hydrogen and electricity production from a food processing wasterwater using fermentation and microbial fuel cell technologies. *Water Res.* **39:** 4673-4682.

Okieimen, F.E., et Imanah, J.E. 2006. Studies in the utilization of agricultural waste products as filler in natural rubber compounds. *J. Appl. Polymer Sci.* **100:** 2561-2564.

Parker, D.S., et Bradtby, H.J.R. 2001. Review of two decades of experience with TF/SC process. *J. Environ. Eng. Div. ASCE* **127(5):** 380-387.

Pederson, K. 1982. Method for studying microbial biofilm in flowing-water system. *Appl. Environ. Microbiol.* **43(1):** 6-13.

Pineau, M., et Lessard, P. 1994. Procédés de biofiltration et applications au Québec. *Sci. Techniques Eau* **27(1):** 13-16.

Poole, A.J., Cord-Ruwisch, R., et Jones, F.W. 1999. Biological treatment of chemically flocculated agro-industrial waste from the wool scouring industry by an aerobic process without sludge recycle. *Water Res.* **33:** 1981-1988.

Pujol, R., et Tarallo, S. 2000. Total nitrogen removal in two-step biofiltration. *Water Sci. Technol.* **41(4-5):** 65-68.

Qi, B. et Moe, W.M. 2006. Performance of low pH biofilters treating a paint solvent mixture: continuous and intermittent loading. *J. Hazard. Mater.* **B135:** 303-310.

Ramírez-López, R., Corona-Hernández, J., Dendooven, L., Rangel, P., et Thalasso, F. 2003. Characterization of five agricultural by-products as potential biofilter carriers. *Bioresource Technol.* **88:** 259-263.

Regnault, J.P. 1990. *Microbiologie générale.* Éditions Décarie, Montréal, QC, Canada, 859 p.

Rinaudi, L., Fujishige, N.A., Hirsch, A.M., Banchio, E., Zorreguieta, A. et Giordano, W. 2006. Effects of nutritional and environmental conditions on *Sinorhizobium meliloti* biofilm formation. *Res. Microbiol.* **157:** 867-875.

Rochex, A., et Lebeault, J.M. 2007. Effects of nutrients on biofilm formation and detachement of a *Pseudomonas putida* strain isolated from a paper machine. *Water Res.* **41:** 2885-2892.

Rock, C.A., Brooks, J.L., Bradeen, S.A., et Struchtemeyer, R.A. 1984. Use of peat for on-site wastewater treatment: I laboratory evaluation. *J. Environ. Qual.* **13(4):** 518-523.

Rousseau, P. 1994. Mise en route d'une station de traitement des eaux usées par biofiltration à lit ruisselant. *Sci. Techniques Eau*, **27(1):** 39-50.

Rowe, D.R., Al-Majid, A., et Muhammad, I. 1995. *Handbook of wastewater reclamation and reuse*. CRC Press, Boca Raton, FL, 550 p.

Rusten, B., Eikebrokk, B., Ulgenes, Y., et Lygren, E. 2006. Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors. *Aquacult. Eng.* **34:** 322-331.

Samb, F.M., Deront, M., Adler, N., et Péringer, P. 1996. Dynamic liquid holdup and oxygen mass transfer in a cocurrent upflow bioreactor with small packing at low Reynolds numbers. *Biochem. Eng. J.* **62:** 237-240.

Samb, F.M., Deront, M., Adler, N., et Péringer, P. 1998. Wastewater treatment with biofilm: Biokinetic parameters determination using discrete column. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **71:** 84-88.

Savage, A.J., et Tyrrel, S.F. 2005. Compost liquor bioremediation using waste materials as biofiltration media. *Bioresource Technol.* **96:** 557-564.

Schlegel, S. et Koeser, H. 2007. Wastewater treatment with submerged fixed bed biofilm reactor systems – design rules, operating experiences and ongoing developments. *Water Sci. Technol.* **55(8-9):** 83-89.

Sekoulov, J. 2002. Appropriate basis of effluent standard for industrial wastewaters. *Water Sci. Technol.* **45(12):** 315-320.

Sheng, X., Ting, Y.P. et Pehkonen, S.O. 2008. The influence of ionic strength, nutrients and pH on bacterial adhesion to metals. *J. Colloid Interface Sci.* **321:** 256-264.

Sokol, W., et Korpal, W. 2004. Determination of the optimal operational parameters for a three-phase fluidised bed bioreactor with a light biomass support when used in treatment of phenolic wastewaters. *Biochem. Eng. J.* **20:** 49-56.

Srivastava, N.K., et Majumder, C.B. 2008. Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. *J. Hazard. Mater.* **151:** 1-8.

Statistique Canada. 2002. Le système de classification des industries de l'Amérique du Nord (SCIAN). Gouvernement du Canada. http://www.statcan.ca/francais/Subjects/Standard/naics/2002/naics02-menu_f.htm, [Consulté le 19 mars 2008].

Suman-Raj, D.S., et Anjaneyulu, Y. 2005. Evaluation of biokinetic parameters for pharmaceutical wastewaters using aerobic oxidation integrated with chemical treatment. *Process Biochem.* **40:** 165-175.

Sutherland, I.W. 2001. Exopolysccharides in biofilms, flocs and related structures. *Water Sci. Technol.* **43(6):** 77-86.

Taiwo, O.E., et Osinowo, F.A.O. 2001. Evaluation of various agro-wastes for traditional black soap production. *Bioresource Technol.* **79:** 95-97.

Talbot, P., Bélanger, G., Pelletier, M., Laliberté, G., et Arcand, Y. 1996. Development of a biofilter using an organic medium for on-site wastewater treatment. *Water Sci. Technol.* **34(3-4):** 435-441.

Talbot, P., Pettigrew, D., Lacasse, R., Bélanger, G., Arcand, Y., et Dautais, J.P. 2004. *Coconut mesocarp-based biofilter material and its use in a wastewater treatment system*. Demande de brevet américain, No. 2004/0124139 A1.

Tay, J.H. et Show, K.Y. 1998. Media-induced hydraulic behaviour and performance of upflow biofiltre. *J. Environ. Eng.* **124(8):** 720-729.

Tilche, A., et Orhon, D. 2002. Appropriate basis of effluent standard for industrial wastewaters. *Water Sci. Technol.* **45(12):** 1-11.

Tsang, Y.F., Hua, F.L., Chua, H., Sin, S.N., et Wang, Y.J. 2007. Optimization of biological treatment of paper mill effluent in a sequencing batch reactor. *Biochem. Eng. J.* **34:** 193-199.

Veolia Water. 2006. Water treatment: Paris plant gets Veolia Water's *Biostyr* treatment. *Filtr. Sep.* **43(6):** 25-27.

Verma, M., Brar, S.K., Blais, J.F., Tyagi, R.D., et Surampalli, R.Y. 2006. Aerobic biofiltration processes – advances in wastewater treatment. *Practice Periodical Toxic Hazard. Radioactive Waste Manag.* **10(4):** 264-276.

Vigne, E. 2007. *Étude et modélisation dynamique d'un procédé par biofiltration en nitrification tertiaire*. Thèse de Doctorat, Université Laval, Québec, QC, Canada, 294 p.

Ville de Québec. 2003. *Règlement sur la quantité et la qualité des eaux usées, Règlement R.V.Q. 416*. Québec, QC, Canada, 22 p.

Wang, S.H, Liu, X.W, Gong, W.X, Gao, B.Y, Zhang, D.H., et Yu, H.Q. 2007. Aerobic granulation with brewery wastewater in a sequencing batch reactor. *Bioresource Technol.* **89:** 2142-2147.

Wantanaphong, J., Mooney, S.J., et Bailey, E.H. 2005. Natural and waste material as metal sorbents in permeable reactive barriers. *Environ Chem. Lett.* **3:** 19-23.

Ware, A.J., et Pescod, M.B. 1989. Full-scale studies with an anaerobic/ aerobic RBC unit treating brewery wastewater. *Water Sci. Technol.* **21:** 197-208.

Wasches, S., Horn, H., et Hempel, D.C. 2000. Mass transfer phenomenon in biofilm systems. *Water Sci. Technol.* **41(4):** 357-360.

WEF. 2008. *Industrial wastewater management, treatment, and disposal. Third Edition. Manual of practice No. FD-3.* Water Environment Federation, Alexandria, VA, 568 p.

Zhang, T.C., et Bishop, P.L. 1994. Experimental determination of the dissolved oxygen boundary layer and mass transfer resistance near the fluid-biofilm interface. *Water Sci. Technol.* **30(11):** 47-58.

Zidane, F., Louzi, B.B., Lekhlif, B., Lounès, M., et Blais, J.F. 2006. Performances d'un biofiltre à garnissage plastique pour le traitement d'effluents fortement contaminés en phénol, cadmium et chrome. *J. Environ. Eng. Sci.* **5(4):** 317-327.