

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

**PAHs removal from municipal wastewater sludge using
chemical, electrochemical and biological treatments**

Par

Xue-Jing Zheng
B. Sc. Chimie Organique

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

Jury d'évaluation

Examineur Externe	Catherine Mulligan Université Concordia
Examineur interne	Rajeshwar Dayal Tyagi INRS-ETE
Directeur de recherche	Jean-François Blais INRS-ETE
Codirecteur de recherche	Guy Mercier INRS-ETE
Codirecteur de recherche	Mario Bergeron INRS-ETE

© Droits réservés de Xue-Jing Zheng

Mars 2007

ACKNOWLEDGMENTS

At first, I gratefully acknowledge my supervisor Professor Jean-François Blais for his valuable academic guidance, encouragements and financial supports in all time during my two-year study at INRS.

I would like to thank Professor Guy Mercier and Professor Mario Bergeron, my co-supervisors, who have also guided and encouraged me in my study.

I would like to thank Mrs. Myriam Chartier and Dr Patrick Drogui for their helpful work in the laboratory, and Mrs. Myriam Chartier had always the patience in correcting my French.

Special thanks are given to Professor Rajeshwar Dayal Tyagi for his encouragements in my study. I would like to thank Julia Mouton for the useful discussions about our PAHs project and I also would like to thank all of our group members.

My deepest thankfulness goes to all the people in my family: my husband Jian-Xin Wang, our parents, my sisters and brothers in law, my niece and nephews, for their love, encouragements and supports.

At last, sincere thanks are due to NSERC and Canada Research Chair program for their financial support.

RÉSUMÉ

Les HAPs ont été largement étudiés, puisqu'ils sont présents dans presque tous les écosystèmes et sont très toxiques. Du fait de leur forte hydrophobicité, laquelle est liée à la présence de cycles aromatiques, ces molécules s'adsorbent fortement aux matières particulaires des sols, des sédiments ou des boues, ce qui les rend peu accessibles à la biodégradation. Dans le cadre de cette recherche, les performances de différents procédés de traitement des boues ont été évalués pour l'élimination de 11 HAPs (5.5 mg de chaque HAP kg⁻¹ MS) préalablement additionnés à des boues d'épuration. Deux procédés biologiques (la digestion aérobie mésophile (MAD) et le procédé simultané de digestion des boues et de lixiviation des métaux (METIX-BS)) ont été testés afin d'évaluer leur capacité de biodégrader les HAPs. En parallèle, deux procédés chimiques (METIX-AC et STABIOX) et un procédé électrochimique (ELECSTAB) ont été testés afin de mesurer l'élimination des HAPs par ces procédés oxydatifs. De plus, la solubilisation des HAPs à partir des boues suite à l'addition d'un surfactant non-ionique (Tween 80) a aussi été explorée. Les meilleurs rendements d'élimination des HAPs ont été obtenus par les procédés biologiques (MAD et METIX-BS) avec plus de 95% d'enlèvement des HAPs à 3 cycles après une période de traitement de 21 jours. L'ajout de Tw80 lors de l'opération du procédé MAD a permis de hausser le taux d'enlèvement des HAPs à 4 cycles. De plus, plus de 45% des HAPs à 3 cycles ont été enlevés à partir des boues d'épuration par METIX-AC et approximativement 62% d'enlèvement des HAPs à 3 cycles par le processus ELECSTAB. Cependant, peu d'enlèvement (< 35%) pour des HAPs à 3 cycles par STABIOX. Aucun des procédés testés ne s'est avéré efficace pour l'élimination des HAPs à haut poids moléculaire (≥ 5 cycles) à partir des boues d'épuration.

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) have been widely studied due to their presence in all the environmental media and toxicity to life. These molecules are strongly adsorbed on the particulate matters of soils, sludges or sediments because of their strong hydrophobicity which makes them resistant to biodegradation. Various treatment processes of sewage sludge were tested to evaluate their performance for PAHs removal from sewage sludge prealably doped with 11 PAHs (5.5 mg each PAH kg⁻¹ DM). Two biological processes (mesophilic aerobic digestion (MAD) and simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching (METIX-BS)) were tested in order to evaluate PAHs biodegradation in sewage sludge. In parallel, two chemical processes (METIX-AC and STABIOX) and one electrochemical process (ELECSTAB) were tested to measure PAHs removal by these oxidative processes. Moreover, PAHs solubilisation from sludge by addition of a nonionic surfactant (Tween 80) was also tested. Best PAH removal yields have been obtained by biological processes (MAD and METIX-BS) with more than 95% of removal for acenaphtene (ACN), fluorene (FLU) and phenanthrene (PHE) after a 21-day treatment period. Tw80 addition during MAD treatment increased 4-ring PAHs removal rate. In addition, more than 45% of 3-ring PAHs were removed from sludge by METIX-AC and during ELECSTAB process were quiet good with approximately 62% of 3-ring PAHs removal. However, little weaker removal of 3-ring PAHs (< 35%) by STABIOX. None of the tested processes were efficient for the elimination of high molecular weight PAHs (≥ 5-ring) from sewage sludge.

TABLE OF CONTENTS

Acknowledgments	iii
Résumé	v
Abstract.....	vii
Table of contents	ix
List of tables	xv
List of figures.....	xvii
List of abbreviations	xix
1. Synthèse française	1
1.1. Introduction	1
1.2. Démarche méthodologique.....	4
1.2.1 Échantillonnage des boues.....	4
1.2.2 Méthode de dopage des boues	4
1.2.3 Enlèvement des HAPs dans les boues d'épuration	5
1.2.3.1 Essais contrôles	5
1.2.3.2 Traitement par digestion aérobie mésophile (MAD)	7
1.2.3.3 Traitement MAD+Tw80	7
1.2.3.4 Traitement METIX-BS	7
1.2.3.5 Traitement METIX-AC.....	8
1.2.3.6 Traitement METIX-AC+Tw80	8
1.2.3.7 Traitement STABIOX.....	9
1.2.3.8 Traitement ELECSTAB	9
1.2.3.9 Traitement au surfactant non-ionique	10
1.2.4 Extraction, purification et analyse des HAPs	11
1.2.4.1 Extraction Soxhlet pour échantillons solides	11
1.2.4.2 Saponification	11

1.2.4.3	Extraction rotative pour échantillons liquides.....	12
1.2.4.4	Purification des extraits par chromatographie rapide sur colonne de gel de silice	13
1.2.5	Méthodes analytiques	13
1.2.6	Produits chimiques	14
1.3.	Résultats et discussion.....	15
1.3.1	Efficacité d'extraction et de purification des HAPs.....	15
1.3.2	Traitements biologiques (MAD et METIX-BS).....	15
1.3.3	Traitements chimiques (METIX-AC, STABIOX) et électrochimique (ELECSTAB).....	24
1.3.4	Traitement au surfactant non-ionique.....	27
1.4.	Conclusions	29
2.	Introduction	31
2.1.	Objectives	32
2.2.	Overview	33
3.	Litterature review	35
3.1.	Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)	35
3.1.1	Definition and origin of PAHs.....	35
3.1.1.1	Structures of PAHs.....	35
3.1.1.2	Sources of PAHs	35
3.1.2	Physical and chemical properties of PAHs.....	36
3.1.2.1	Solubility and vapor pressure of PAHs.....	36
3.1.2.2	Octanol-water coefficient.....	38
3.1.2.3	Henry's Law constants.....	38
3.1.3	PAHs in the environments.....	40
3.1.4	Health effects.....	40
3.1.5	Directive products of PAHs.....	42
3.2.	Technologies for analysis of PAHs in pollutants	44
3.2.1	Sample pretreatment.....	44

3.2.2	Extract PAHs from the pollutants.....	45
3.2.2.1	Soxhlet extraction.....	45
3.2.2.2	Ultrasonic extraction.....	47
3.2.2.3	Microwave-assisted solvent extraction (MAE).....	48
3.2.2.4	Supercritical fluid extraction (SFE).....	49
3.2.2.5	Solid phase extraction (SPE).....	49
3.2.2.6	Solid phase micro-extraction (SPME).....	50
3.2.2.7	Conclusions.....	51
3.2.3	Clean-up samples.....	53
3.2.4	Instrumental analysis of PAHs.....	53
3.2.4.1	Gas Chromatography with Mass Spectrometry (GC-MS).....	53
3.2.4.2	Gas Chromatography with Flame Ionization Detection (GC-FID).....	54
3.2.4.3	High Performance Liquid Chromatography (HPLC).....	55
3.2.4.4	Conclusions.....	55
3.3.	Removals of PAHs from polluted matrix.....	55
3.3.1	Biological treatments.....	56
3.3.1.1	Aerobic degradation.....	57
3.3.1.2	Anaerobic degradation.....	59
3.3.2	Chemical treatment.....	60
3.3.2.1	Photodegradation of PAHs.....	60
3.3.2.2	PAHs oxidation by chemical reagents.....	65
3.3.3	Enhanced solubilization of PAHs by surfactants.....	67
4.	Materials and methods.....	71
4.1.	Sewage sludge sampling and characteristics.....	71
4.2.	Procedure of sludge HAP-spiking.....	71
4.3.	Sludge treatments.....	71
4.3.1	Control assays.....	72

4.3.2 Mesophilic aerobic digestion (MAD) treatment.....	72
4.3.3 MAD+Tw80 treatment.....	74
4.3.4 METIX-BS treatment.....	74
4.3.5 METIX-AC treatment.....	74
4.3.6 METIX-AC+Tw80 treatment.....	75
4.3.7 STABIOX treatment.....	75
4.3.8 ELECSTAB treatment.....	75
4.3.9 Non-ionic surfactant treatment.....	76
4.4. PAHs extraction, purification and analysis.....	76
4.4.1 Soxhlet extraction for solid samples.....	76
4.4.2 Saponification.....	77
4.4.3 Rotating extraction for liquid samples.....	77
4.4.4 PAHs purification by silica gel column flash chromatography.....	78
4.5. Analytical methods.....	78
4.6. Chemicals.....	79
5. Results and discussion.....	81
5.1. Efficiency of PAHs extraction and purification.....	81
5.1.1 Biological treatments (MAD and METIX-BS).....	81
5.1.2 Chemical (METIX-AC and STABIOX) and electrochemical (ELECSTAB) treatments.....	89
5.1.3 Non-ionic surfactant treatments.....	93
6. Conclusions.....	97
7. References.....	99
8. Annexes.....	117
8.1. Metal concentrations determination.....	117
8.2. Extractions, purification and analysis of PAHs.....	117
8.2.1 Soxhlet extraction plus saponification for solid samples.....	119
8.2.1.1 Dry weight determination of the solid samples.....	119

8.2.1.2 Soxhlet extraction.....	119
8.2.1.3 Saponification	120
8.2.2 Rotating extraction for liquid samples.....	122
8.2.3 Clean-up of the PAHs.....	123
8.2.3.1 Identification of PAHs using thin layer chromatography (TLC).....	123
8.2.3.2 Purification of PAHs by silica gel flash chromatography.....	125
8.2.4 Quantitative analysis of PAHs by GC-MS	125
8.2.4.1 Conditions of the instruments	125
8.2.4.2 Preparation of sample solutions and calibration standards	126
8.2.4.3 Measurement of limits of detection (LD).....	129
8.2.5 Calculation of the PAHs concentrations in samples.....	130
8.3. Chromatography of GC-MS for the extract.....	134
8.4. Results of the PAHs removal assays from sewage sludge	137

LIST OF TABLES

Tableau 1.1	Teneurs en HAPs (mg kg^{-1} MS) dans les boues non-dopées et dopées.....	6
Tableau 1.2	Conditions expérimentales des différents essais d'enlèvement des HAPs.....	6
Tableau 1.3	Concentrations (mg kg^{-1} MS) et rendements finaux d'enlèvement (%) des HAPs dans les boues après les différents traitements biologiques.....	21
Tableau 1.4	Rendements de solubilisation (%) des HAPs dans les boues après les différents traitements biologiques, chimiques et électrochimiques.....	22
Tableau 1.5	Concentrations (mg kg^{-1} MS) et rendements finaux d'enlèvement (%) des HAPs dans les boues après les différents traitements chimiques et électrochimiques.....	26
Tableau 1.6	Rendements de solubilisation (%) des HAPs dans les boues après les différents traitements au surfactant.....	28
Table 4.1	PAHs concentrations (mg kg^{-1} DM) in no doped and doped sewage sludge	73
Table 4.2	Experimental conditions of the different assays of PAHs removal.....	73
Table 5.1	Final PAHs concentrations (mg kg^{-1} DM) and removal yields (%) in the sludge after different biological treatments.....	87
Table 5.2	PAHs solubilization yields (%) from the sludge after different biological, chemical and electrochemical treatments.....	88
Tableau 5.3	Final PAHs concentrations (mg kg^{-1} DM) and removal yields (%) in the sludge after different chemical and electrochemical treatments	92
Table 5.4	PAHs solubilization yields (%) from the sludge after different surfactant treatments.....	95
Table 8.1	Optimized conditions for the analysis of PAHs by GC-MS.....	126
Table 8.2	Preparation of sample solutions.....	127
Table 8.3	Preparation of standard solutions	128
Table 8.4	Preparation of calibration standard solutions	129
Table 8.5	Target compounds and their parameters.....	130

LIST OF FIGURES

Figure 1.1	Variation temporelle de la dégradation des HAPs dans les boues lors du traitement MAD.....	16
Figure 1.2	Variation temporelle de la dégradation des HAPs dans les boues lors du traitement MAD+Tw80.....	17
Figure 1.3	Variation temporelle de la dégradation des HAPs dans les boues lors du traitement METIX-BS.....	18
Figure 1.4	Rendements finaux d'enlèvement des HAPs dans les boues après les différents traitements biologiques en fonction du nombre de cycles aromatiques des HAPs.....	23
Figure 3.1	Procedure for Soxhlet extraction.....	46
Figure 3.2	Mechanism of TiO ₂ catalyzed photodegradation process.....	64
Figure 3.3	Proposed oxidation of PAHs by organic peroxy acid.....	66
Figure 3.4	Enhanced solubilization of PAHs by surfactants.....	69
Figure 5.1	Time variation of the PAHs degradation in the sludge during MAD treatment.....	84
Figure 5.2	Time variation of the PAHs degradation in the sludge during MAD+Tw80 treatment.....	85
Figure 5.3	Time variation of the PAHs degradation in the sludge during METIX-BS treatment.....	86
Figure 5.4	Final PAHs removal yields in the sludge after different biological treatments in relation to the number of aromatic rings.....	89
Figure 8.1	Experiments designed for extraction, purification and analysis of PAH.....	118
Figure 8.2	Rotating extraction for liquid samples.....	123
Figure 8.3	Identification of PAHs using TLC.....	124

LIST OF ABBREVIATIONS

ACN	Acenaphtene
BAP	Benzo(a)pyrene
BJK	Benzo(b,j,k)fluoranthene
BPR	Benzo(ghi)perylene
CAM	Ceric-sulfate ammonium molybdate
CMC	Critical micelle concentration
CV	Coefficient of variation
DAC	Doped and autoclaved control
DM	Dry matter
DO	Dissolved oxygen
DOC	Doped control
DSA	Dimensional stabilized anode
EERC	Energy & environmental research center
EU	European union
FID	Flame ionization detection
FLR	Fluoranthene
FLU	Fluorene
FMAE	Focused microwave-assisted solvent extraction
GC-FID	Gas chromatography with flame ionization detection
GC-MS	Gas chromatography with mass spectrometry
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
Hc	Henry's Law constants
HPLC	High performance liquid chromatography
INP	Indeno(1,2,3-cd)pyrene
INRS	Institut national de la recherche scientifique
Kow	Octanol-water coefficient

LD	Limit of detection
MAD	Mesophilic aerobic digestion
MAE	Microwave-assisted solvent extraction
MS	Matière sèche
NDC	No doped control
ORP	Oxidation reduction potential (mV)
PAH	Polycyclic aromatic hydrocarbons
PCB	Polychlorinated biphenyls
PCDD	Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxin
PCDF	Polychlorinated dibenzofuran
PHE	Phenanthrene
PMAE	Pressurized microwave-assisted solvent extraction
POP	Persistent organic pollutants
POR	Potentiel d'oxydo-réduction (mV)
PYR	Pyrene
RPM	Rotations per minute
RRF	Relative response factors
S	Solubility
S/L	Separation solid-liquid
SD	Standard deviation
SDWA	Safe drinking water act
SFE	Supercritical fluid extraction
SIM	Selected ion monitoring
SPE	Solid phase extraction
SPME	Solid-phase micro-extraction
ST	Solides totaux
TLC	Thin layer chromatography
TS	Total solids

Tw80	Tween 80
USEPA	United States environment protection agency
UV	Ultraviolet and visible
Vp	Vapor pressure

1. SYNTHÈSE FRANÇAISE

1.1. Introduction

Les boues d'épuration sont les déchets incontournables du traitement des eaux usées. Elles sont riches en matières organiques, éléments nutritifs comme l'azote, le phosphore et le potassium, composants principaux des engrais agricoles. Au cours des dernières années, le recyclage des boues comme fertilisant a bien été étudié. Aujourd'hui, environ 40% des boues d'épuration produites dans le monde sont utilisées pour la fertilisation des sols (Webber *et al.*, 1996; Recyc-Quebec, 2002).

Dans bien des cas, les boues d'épuration ne peuvent pas être directement appliquées sur les sols puisqu'elles contiennent une très grande variété de pathogène, certains métaux lourds (comme le cadmium, zinc, cuivre, etc.) et des polluants organiques (comme les biphényls polychlorés (BPCs), les dioxines et furannes (PCDDs/PCDFs), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) etc.). Ces polluants peuvent être toxiques pour l'humain, les animaux ou les plantes. L'utilisation des boues d'épuration en agriculture est interdite lorsque la concentration d'un ou plusieurs polluants dépasse une valeur limite.

Les HAPs sont des composés organiques neutres, constitués exclusivement de carbone et d'hydrogène et dont la structure moléculaire comprend au moins deux cycles benzéniques. Ces composés sont considérés comme les polluants organiques classiques les plus importants dans l'environnement. De plus, étant hydrophobes, liposolubles et pour la plupart non-volatils, les HAP tendent à s'adsorber à la matière organique ainsi qu'aux particules solides dans les sols, les sédiments ou les boues. Ces HAPs présentent un risque toxicologique important même à de

faibles concentrations pour les microorganismes, les animaux ou les hommes. Plusieurs HAPs sont considérés cancérigènes et mutagènes.

Les HAPs proviennent de sources naturelles et anthropiques. Les sources anthropiques incluent les activités industrielles comme les usines pétrochimiques, les usines de gazéification du charbon etc., mais aussi des sources reliées au domaine du résidentiel et du transport. Les HAPs peuvent également se former naturellement lors de feux de forêts ou d'éruptions volcaniques.

En Europe, la limite de concentration pour total des 11 HAPs¹ dans les boues d'épuration ne devrait pas excéder 6 mg kg⁻¹ de boues sèches si celles-ci sont destinées à être utilisées pour des épandages agricoles (EU, 2000).

Actuellement, plusieurs groupes travaillent sur différentes méthodes d'extraction (USEPA, 1982; 1990b; Chen et Pawliszyn, 1995; Camel, 2000), de purification (Mangas *et al.*, 1998; Harmsen *et al.*, 2003) et de mesures des HAPs dans les sols (USEPA, 1998; Khim *et al.*, 1999). À l'inverse, le même type d'études sur l'extraction et l'analyse des HAPs dans les boues d'épuration est beaucoup plus rare.

La plupart des HAPs sont peu biodégradables du fait de leur faible solubilité dans l'eau et de leur fort pouvoir adsorbant (Goyer *et al.*, 1995). Diverses approches ont été explorées pour l'élimination des HAPs dans les sols contaminés. Ces technologies comprennent notamment : la biodégradation par les bactéries (Cerniglia, 1992), la photodégradation (Mill *et al.*, 1981; Fukuda *et al.*, 1988; Sigman *et al.*, 1991, 1996, 1998), l'oxydation chimique (Yao et Masten, 1992) et la

¹11 HAP: acénaphthène (ACN), phénanthrène (PHE), fluorène (FLU), fluoranthrène (FLR), pyrène (PYR), benzo(bjk)fluoranthène (BJK), benzo(a)pyrène (BAP), indeno(1.2.3-cd)pyrène (INP) et benzo(ghi)perylène (BPR).

solubilisation par les surfactants (Bury et Miller, 1993; Volkering *et al.*, 1995; Doong *et al.*, 1996).

Un certain nombre de procédés tels que METIX (Blais *et al.*, 1992, 2004, 2005), STABIOX (Blais *et al.*, 2003) et ELECSTAB (Drogui *et al.*, 2005) ont été testés avec succès pour l'enlèvement des métaux toxiques ou la stabilisation (élimination des pathogènes et des odeurs) des boues d'épuration municipales et industrielles. Toutefois, aucune étude ne s'est portée sur la possible application de ces procédés, ou d'autres technologies de traitement des boues, pour l'élimination des HAPs présents dans les biosolides issus du traitement des eaux usées.

D'un point de vue analytique, le suivi des HAPs dans les boues a été réalisé par la technique d'extraction Soxhlet et saponification, suivi par une purification sur gel de silice et l'analyse des par GC-MS.

En terme de décontamination, divers types de technologies ont été évaluées afin d'identifier les filières de traitement les plus prometteuses. Ces technologies comprennent deux procédés biologiques (METIX-BS et digestion aérobie mésophile (MAD)), deux procédés chimiques (STABIOX, METIX-AC) et un procédé électrochimique (ELECSTAB). L'étude a également porté sur la possible utilisation de surfactant (Tween-80) pour l'enlèvement des HAPs des boues d'épuration. Enfin, des combinaisons comprenant l'utilisation d'un surfactant avec un procédé biologique (MAD) ou chimique (METIX-AC) ont également été explorées.

1.2. Démarche méthodologique

1.2.1 Échantillonnage des boues

Les boues de l'usine d'épuration des eaux usées municipales de Haute-Béancour (Black Lake, QC, Canada) ont été choisies. Ces boues sont générées par des réacteurs biologiques séquentiels (RBS). Les boues ont été conservées à 4 °C dans des contenants de polypropylène jusqu'à leur utilisation après avoir été échantillonnées en mai 2005. La teneur en solides totaux (ST) de ces boues a été ajustée à 18.0 et 30.0 g ST L⁻¹ pour l'ensemble des expériences. Les teneurs en métaux et en nutriments (mg kg⁻¹ de matière sèche (MS)) des boues étaient les suivantes: Al (19 000 ± 400), Ca (13 900 ± 200), Cd (3,0 ± 0.1), Cr (139 ± 4), Cu (1 800 ± 40), Fe (37 100 ± 900), K (7 200 ± 200), Mg (17 100 ± 200), Mn (468 ± 7), Na (4 700 ± 100), Ni (134 ± 3), P (19 900 ± 400), Pb (87 ± 1), S (5 000 ± 200), Zn (620 ± 10).

1.2.2 Méthode de dopage des boues

Avant les expériences, les boues ont été dopées avec 5 mg kg⁻¹ MS de chacun des 11 HAPs par ajout de solutions standards Mix 44 (1 000 mg l⁻¹ dans CH₂Cl₂-benzène) et benzo(j)fluoranthène (2 000 mg L⁻¹ dans CH₂Cl₂-benzène). Ces solutions standards ont été obtenues chez Sigma-Aldrich Canada Ltd (Oakville, ON, Canada). Les boues ont été mélangées mécaniquement (Mechanical shaker, Lab-Line Environ-Shaker, modèle 3528) pendant au moins 1 h à la température ambiante (20 ± 2 °C) et conservées à 4 °C pendant 24 h.

1.2.3 Enlèvement des HAPs dans les boues d'épuration

Au cours des traitements et après ceux-ci, des échantillons de boues (300 à 600 ml) ont été prélevés et les phases solide et liquide ont été séparées par centrifugation (2 050 x g pendant 30 min, Beckman Coulter Inc., modèle Allegra™ 6 centrifuge) ou filtration sous vide (membrane Whatman No. 4, porosité de 15 à 20 µm). Des étapes d'extraction et de purification des HAPs ont ensuite été effectuées en triplicata sur ces phases solide et liquide.

1.2.3.1 Essais contrôles

Dans un premier temps, afin de démontrer l'efficacité de différents traitements pour l'enlèvement des HAPs dans les boues, trois essais contrôles ont été réalisés en utilisant trois volumes d'approximativement 2 L de boues. Le premier contrôle comprenait les boues non-dopées et non-traitées (NDC). Le second contrôle (DOC) a été préparé en utilisant des boues préalablement dopées, mais n'ayant subi aucun traitement. Un troisième contrôle (DAC) a aussi été préparé en stérilisant (autoclavage à 121 °C, sous une pression de 15 psi et pendant 15 min) les boues. Les boues stériles ont ensuite été réparties dans quatre erlenmeyers de 1 L de capacité et ont été dopées selon la procédure décrite précédemment. Par la suite, les boues contenues dans un erlenmeyer ont été séparées par centrifugation. Les phases solide et liquide ont été conservées pour les extractions et les analyses. Les boues présentes dans les trois autres erlenmeyers ont été conservés à température ambiante pendant des périodes respectives de 7, 14 et 21 jours avant d'être centrifugées. Les teneurs en HAPs dans ces boues contrôles sont illustrées au Tableau 1.1.

Tableau 1.1 Teneurs en HAPs (mg kg⁻¹ MS) dans les boues non-dopées et dopées

HAPs	Contrôle non-dopé (NDC)	Contrôles dopés	
		(DOC)*	(DAC)**
ACN	0,036 ± 0,001	4,58 ± 0,12	5,56 ± 0,01
FLU	0,042 ± 0,002	4,51 ± 0,12	5,56 ± 0,01
PHE	0,207 ± 0,010	5,11 ± 0,17	5,73 ± 0,03
FLR	0,493 ± 0,012	4,92 ± 0,56	6,03 ± 0,07
PYR	0,522 ± 0,028	5,07 ± 0,22	6,06 ± 0,06
BJK	0,910 ± 0,084	16,82 ± 0,30	17,72 ± 0,11
BAP	0,493 ± 0,012	4,94 ± 0,22	5,93 ± 0,06
INP	0,392 ± 0,037	5,65 ± 0,45	6,14 ± 0,05
BPR	0,534 ± 0,045	6,02 ± 0,16	6,07 ± 0,04
Total (11 HAPs)	3,586 ± 0,214	57,84 ± 2,31	64,79 ± 0,43

* ST = 18,0 g l⁻¹,** ST = 30,0 g l⁻¹.**Tableau 1.2 Conditions expérimentales des différents essais d'enlèvement des HAPs**

Traitements	ST (g L ⁻¹)	Durée	Tw80 (g L ⁻¹)	pH final	POR final (mV)
DAC	30,0	21 d	0	7,16	-58
MAD	30,0	21 d	0	7,08	+440
MAD+Tw80	30,0	21 d	0,5	6,43	+446
METIX-BS	30,0	21 d	0	1,42	+461
METIX-AC	18,0	4 h	0	2,08	+326
METIX-AC+Tw80	30,0	4 h	0,5	1,88	+370
STABIOX	18,0	80 min	0	4,00	+290
ELECSTAB	18,0	60 min	0	4,00	+171
Tw80-A	30,0	6 h	0,5	6,60	-70
Tw80-B	30,0	4 h	0,5	6,59	-83
Tw80-C	30,0	2 h	2,0	6,62	-82

1.2.3.2 Traitement par digestion aérobie mésophile (MAD)

Le procédé conventionnel de digestion aérobie mésophile a été évalué pour la biodegradation des HAPs. Un volume de 3 L de boues dopées a été digéré en mode cuve dans un réacteur de type cuve agitée (5 L de capacité) à température ambiante. Quelques paramètres opératoires importants sont décrits au Tableau 1.2. Lors de l'opération du procédé, la teneur en oxygène dissout a été maintenue $> 2 \text{ mg L}^{-1}$. Des échantillons ont été prélevés aux temps 3, 5, 7, 14 et 21 jours pour les extractions et les analyses de HAPs. Les phases solide et liquide ont été séparées par centrifugation.

1.2.3.3 Traitement MAD+Tw80

Un ajout de Tween 80 (Tw80), un surfactant non-ionique, a été testé en combinaison au procédé MAD. Une solution de $1,5 \text{ g Tw80 L}^{-1}$ (750 ml) a été ajoutée à un volume de 1,5 L de boues dopées et le mélange a été digéré dans un réacteur de type cuve agitée (5 L). Des échantillons ont été prélevés aux temps 3, 5, 7, 14 et 21 jours pour les extractions et les analyses de HAPs. Les phases solide et liquide ont été séparées par filtration.

1.2.3.4 Traitement METIX-BS

METIX-BS est un procédé de biolixiviation des métaux toxiques et de digestion des boues utilisant le soufre élémentaire. Ce procédé exploite la présence d'une microflore indigène composée de thiobacilles capables d'oxyder le soufre élémentaire en acide sulfurique dans les boues d'épuration. Cette production d'acide cause une acidification importante des boues à des valeurs de pH inférieures à 2,0. Un volume de 3 L de boues dopées a été réparti en 15 volumes de 200 ml dans des erlenmeyers de 500 ml de capacité. Une masse de 1,0 g de soufre élémentaire en poudre a été ajoutée à chaque fiole, puis les boues ont été incubées pendant 21 jours, à une

température de 28 ± 2 °C, dans un agitateur gyrotaire tournant à 150 rotations per minute (rpm). Des échantillons ont été prélevés aux temps 3, 5, 7, 14 et 21 jours pour les extractions et les analyses de HAPs. Les phases solide et liquide ont été séparées par centrifugation.

1.2.3.5 Traitement METIX-AC

Le procédé METIX-AC est une technologie efficace et économique pour l'enlèvement des métaux toxiques. Ce procédé est également en mesure d'éliminer les odeurs et les pathogènes par utilisation d'agents oxydants, tels que le chlorure ferrique et le peroxyde d'hydrogène. Un volume de 2 L de boues dopées a été acidifié à pH 2 avec de l'acide sulfurique (5 ml, 5 M) à température ambiante dans un réacteur de type cuve agitée de 5 L de capacité. Par la suite, des solutions de chlorure ferrique (12 ml, teneur en Fe^{3+} de 11% p p⁻¹) et de peroxyde d'hydrogène (10 ml, 3% p p⁻¹) ont été ajoutées afin de maintenir un POR > 400 mV. Les boues ainsi traitées ont été mélangées pendant 4 h. Les phases solide et liquide ont été récupérées par centrifugation.

1.2.3.6 Traitement METIX-AC+Tw80

L'ajout de Tw80 a également été testé en combinaison avec le procédé METIX-AC. Un volume de 0,6 L de boues dopées a été acidifié à pH 2, dans un bécher de 2 L de capacité, avec l'acide sulfurique (4 ml, 5 M), suivi par l'addition des solutions de chlorure ferrique (6 ml, 11% Fe^{3+} p p⁻¹) et de peroxyde d'hydrogène (5 ml, 3% p p⁻¹). Les boues ont été mélangées pendant 2 h à température ambiante, puis une solution de 0,5 g Tw80 L⁻¹ (300 ml) a été ajoutée aux boues, lesquelles ont ensuite été mélangées à nouveau pendant une période de 2 h. Les phases solide et liquide ont été récupérées par filtration.

1.2.3.7 Traitement STABIOX

STABIOX est un procédé performant de stabilisation (élimination des odeurs et destruction des microorganismes pathogènes) et de conditionnement (amélioration de la déshydratabilité) des boues d'épuration municipales et industrielles. Un volume de 2 L de boues dopées a été acidifié à pH 4 avec de l'acide sulfurique (3,5 ml, 5 M) dans un réacteur de type cuve agitée de 5 L de capacité. Par la suite, des solutions de chlorure ferrique (1,5 ml, 11% Fe^{3+} p p⁻¹) et de peroxyde d'hydrogène (10 ml, 3% p p⁻¹) ont été ajoutées, puis les boues ont été mélangées à température ambiante pendant 80 min. Les phases solide et liquide ont été récupérées par centrifugation.

1.2.3.8 Traitement ELECSTAB

Le procédé ELECSTAB permet de stabiliser (élimination des odeurs et destruction des microorganismes pathogènes) et d'améliorer la déshydratabilité des boues d'épuration municipales et industrielles. La capacité de ce procédé à détruire les HAP a donc été examinée dans le cadre de cette recherche. Un volume de 5 L de boues dopées a été déposé dans une cellule électrolytique cylindrique, en plexiglas d'une capacité de 12 L (42 cm de haut et 25 cm de diamètre), constituée de deux électrodes concentriques en métaux déployés (DSA : Dimensional Stabilized Anode). L'anode fabriquée de titane (Ti) recouverte d'oxyde de ruthénium (RuO_2) avait une forme cylindrique de 28 cm de haut, 10 cm de diamètre et 2 mm d'épaisseur. La cathode était une grille en titane déployé et avait une forme cylindrique de 28 cm de haut, un diamètre de 18 cm et une épaisseur de 2 mm. La distance interélectrode était de 4 cm. L'anode était placée au centre de la cellule et la cathode à la périphérie. Les électrodes, fixées mécaniquement, ont été disposées de façon à assurer une bonne répartition de l'eau dans la cellule. Le courant électrique était fourni par une source d'alimentation stabilisée (XFR 40-70, 0-

40 V, 1~70 A). Une addition de 12,5 g de sulfate de sodium (électrolyte) a été effectuée et des solutions d'acide sulfurique (13,5 ml, 5 M) et de peroxyde d'hydrogène (45 ml, 3% p p⁻¹) ont également été ajoutées. Les boues ont été traitées par voie électrochimique (8 A et 16 V) pendant 60 min à température ambiante. Les phases solide et liquide ont ensuite été récupérées par centrifugation.

1.2.3.9 Traitement au surfactant non-ionique

Le surfactant nonionique (Tween 80) a été choisi pour augmenter la solubilité des HAP dans les boues d'épuration. Le Tween 80 a été utilisé avec succès pour la solubilisation de plusieurs composés organiques toxiques présents dans des sols contaminés. Trois différentes procédures (Tw80-A, -B, -C) ont été testées pour le traitement de boues en utilisant ce surfactant. Ces expériences ont été réalisées avec des volumes de 200 ml de boues dopées déposés dans des erlenmeyers de 500 ml de capacité munis de chicanes et de bouchons en acier inoxydable. Les fioles ont été placées sur un agitateur gyrotaire tournant à 150 rpm et gardé à température ambiante. Une solution de 1,5 g Tw80 L⁻¹ (100 ml) a été ajoutée aux boues lors de l'essai Tw80-A. Après le traitement d'une durée de 6 h, les phases solide et liquide ont été séparées par centrifugation à différentes vitesses (500, 1 000, 2 000 et 3 000 x g pendant 30 min) et par filtration sous vide. Des concentrations de 0,5 et 2,0 g Tw80 L⁻¹ ont été ajoutées aux boues lors des essais Tw80-B et Tw80-C, respectivement. Après les traitements de 4 h (Tw80-B) et 2 h (Tw80-C), les phases solide et liquide ont été obtenues par filtration.

1.2.4 Extraction, purification et analyse des HAPs

1.2.4.1 Extraction Soxhlet pour échantillons solides

Dans cette étude, les HAP dans les fractions solides des boues ont été extraits par une méthode modifiée du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (Gouvernement du Québec, 2002). Les échantillons solides traités (1 à 10 g) ont été placés dans des béchers préalablement pesés précisément. La solution combinée d'étalons de recouvrement (250 µl d'une solution à 100 mg L⁻¹ d'acénaphthène-d₁₀ et de chrysène-d₁₂) a été ajoutée dans les boues solides. Des ajouts de sulfate de magnésium anhydre ont été réalisés afin d'éviter la présence de traces d'eau au sein des extraits. La totalité des échantillons a été transférée dans une cartouche d'extraction en cellulose (43 x 123 mm, Advance MFS Inc.) préalablement pré-décontaminée (traiter dans du dichlorométhane pendant au moins 24 h). Les échantillons solides ont été traités dans un extracteur Soxhlet (Organomation Glassware Heaters, Electrothermal EME 30500/EX1, avec 3 fioles de 500 ml) par 300 ml de CH₂Cl₂ à un rythme d'environ 4 à 6 cycles h⁻¹ pendant 24 h (MA. 400-HAP 1.1). Après cette période, l'ensemble a été refroidi et transféré dans un ballon. L'extracteur était rincé à l'aide de CH₂Cl₂ et le matériel de rinçage transféré dans le ballon. L'ensemble du contenu du ballon était évaporé sous vide à l'aide d'un évaporateur rotatif (marque Büchi, modèle Rotavapor-R) à une température ne dépassant pas 26 °C et ce, jusqu'à un volume de 5 ml.

1.2.4.2 Saponification

Pour enlever efficacement les composés organiques interférant dans les extraits comme les triacylglycérols, il est important de procéder à une étape de purification sur colonne. Au

préalable à cette étape de purification, il est nécessaire de procéder à une étape de saponification.

Une solution d'hydroxyde de potassium (150 ml d'une solution de méthanol 0.5 M) a été ajoutée dans un ballon (500 ml) qui a été chargé des extraits. Ensuite, un chauffage par bain d'eau a été opéré afin de maintenir les extraits sous reflux (80 °C) pendant 4 h (Mangas *et al.*, 1998). Après refroidissement à température ambiante, 100 ml de saumure saturée préparée dans de l'eau milli-Q-purifiée a été ajoutée dans ce système et le mélange a été extrait à l'aide de dichlorométhane (3 × 50 ml). La phase organique combinée a été séchée par MgSO₄ (préchauffé à 650 °C pendant 12 h) et évaporée à sec sous vide grâce à un évaporateur rotatif dont la température du bain ne dépassait pas 26 °C. Un volume approximatif de 2 ml d'hexane a été ajouté dans ce ballon pour l'étape suivante.

1.2.4.3 Extraction rotative pour échantillons liquides

Des volumes connus d'échantillons liquides (de préférence 500 ml) ont été transférés dans des bouteilles en verre pré-décontaminées (lavées à l'eau et rincées à l'acétone). Ensuite, des volumes de 200 ml de dichlorométhane et 100 µl de la solution combinée d'étalons de recouvrement (acénaphthène-d₁₀ et chrysène-d₁₂ dans l'isooctane) ont été ajoutés dans les bouteilles. Les échantillons liquides ont été extraits sur l'extracteur rotatif à une vitesse de rotation de 6 rpm pendant 24 h à température ambiante. La phase organique a été séparée et séchée par MgSO₄ (préchauffé à 650 °C pendant 12 h). Par la suite, la solution a été évaporée à sec sous vide à l'aide d'un évaporateur rotatif dont la température de bain ne dépassait pas 26 °C. Un volume approximatif de 2 ml d'hexane était ajouté dans ce ballon pour l'étape de purification.

1.2.4.4 Purification des extraits par chromatographie rapide sur colonne de gel de silice

Les extraits contenant les HAP ont été purifiés par adsorption dans des colonnes de verre (ϕ 2,5 cm \times 40 cm pour des échantillons solides; ϕ 1,0 cm \times 20 cm pour des échantillons liquides) contenant du gel de silice activé (60 g pour les échantillons solides, 15 g pour les échantillons liquides). Des couches d'environ 1 cm de sulfate de magnésium anhydre ont été placées au-dessus du gel de silice. Après rinçage avec une solution d'hexane, les HAP adsorbés ont été élués par un volume de 150 ml d'une solution d'hexane-dichlorométhane (3 : 2). Après concentration par évaporation, les HAP étaient repris dans des volumes finaux de 2 ml (échantillons liquides) ou 5 ml (échantillons solides) d'isooctane. Les échantillons purifiés ont été conservés dans des vials ambrés à ≤ -10 °C avant leur analyse.

1.2.5 Méthodes analytiques

Les HAP ont été mesurés à l'INRS en utilisant un appareil GC-MS (Perkin Elmer, modèle Clarus 500, colonne de type VF-5MS FS, 30 m \times 0,25 mm \times 0,25 μ m) et chez Bodycote inc. (Québec, QC, Canada) par un appareil GC-MS (Hewlett Packard, modèle 6890 muni d'un MS modèle HP 5973A, colonne de type DB-5, 30 m \times 0,25 mm \times 0,25 μ m).

Le pH a été mesuré à environ 20 °C par un pH-mètre digital Fisher Accumet (modèle 915) équipé d'une électrode Cole-Palmer à référence interne Ag/AgCl et d'une double jonction de verre. Les solides totaux (ST) ont été mesurés par la méthode 2540B de l'APHA *et al.* (1999). Les échantillons liquides ont été filtrés sous vide à l'aide de membranes Whatman 934-AH (Whatman International Ltd, Maidstone, Angleterre), puis acidifiés avec une concentration de 5% (v v⁻¹) HCl et conservés à 4 °C avant les mesures de métaux et d'éléments en solution. Les

boues ont été digérées par la méthode 3030 I de l'APHA *et al.* (1999) comprenant une attaque de 0,5 g de boues sèches par HNO₃, HF et HClO₄ et reprise finalement par 5% HCl. Les métaux et éléments en solution ont été mesurés par spectrophotométrie à émission de plasma induit (ICP-AES) avec un appareil Varian (modèle Vista-AX).

1.2.6 Produits chimiques

Les solvants organiques utilisés étaient de grade analytique et provenaient de la compagnie Merck Frosst Canada Limitée (Kirkland, QC, Canada). Le chlorure de sodium, l'hydroxyde de potassium et le sulfate de magnésium anhydre (grade analytique et pré-chauffé à 650 °C pendant 12 h avant utilisation) ont été obtenus de EMD Chemicals Inc (Gibbstown, NJ, USA). L'acide sulfurique (95-98% réactif ACS) a été acheté chez Fisher Scientific Company (Ottawa, ON, Canada). La solution de chlorure ferrique (11% Fe³⁺ p p⁻¹) a été acquise de Eaglebrook Environment Corporation (Varenes, QC, Canada). Le peroxyde d'hydrogène (33% v v⁻¹) a été acheté chez Laboratoire Mat (Beauport, QC, Canada). Le gel de silice 60 (230 ~ 400 mesh) a été acquis de Silicycle (Québec, QC, Canada), alors que le Tween 80 a été acheté de ICI Americas Inc (Wilmington, DE, USA). Les solutions standardisées de HAP comprenant la solution de Mix 44, ainsi que les solutions de benzo(j)fluoranthène, anthracène-d₁₀, lpyrène-d₁₀, acénaphène-d₁₀, chrysène-d₁₂, naphtalène-d₈, et phénanthrène-d₁₀ ont été obtenues de Sigma-Aldrich Canada Ltd (Oakville, ON, Canada). L'eau purifiée Milli-Q a été préparée à l'aide d'un système Millipore Milli-Q (Millipore (Canada) Ltd, Nepean, ON, Canada).