UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ À

L'INSTITUT ARMAND-FRAPPIER

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN MICROBIOLOGIE APPLIQUÉE

PAR

JEAN BEAUDOIN

ÉTUDE DE LA DÉGRADATION DE CONTAMINANTS PROVENANT D'UN EFFLUENT DE PÂTE À PAPIER PAR FERMENTATION MÉTHANIQUE ET PAR IRRADIATION GAMMA

SEPTEMBRE 1996

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES ii

LISTE DES SIGLES ET DES ABRÉVIATIONS vii

LISTE DES TABLEAUX xii

LISTE DES FIGURES xiii

SOMMAIRE xv

INTRODUCTION 1

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE 4

1.- LE BLANCHIMENT DES PÂTES ET PAPIERS 5

2.- COMPOSITION DES EFFLUENTS DES USINES DE BLANCHIMENT 8

3.- PROBLÈMES ENVIRONNEMENTAUX 9

3.1- Toxicité et tests de toxicité 9
3.2- Demande biochimique (DBO_5) et chimique en oxygène (DCO) 11
3.3- AOX 12

4.- NORMES DE REJETS 12

5.- IRRADIATION 13

5.1- Rayons gamma 13
5.2- Mode d'action des rayons gamma 14
5.3- Dose 18
5.4- Effet de l'irradiation sur l'eau 18
5.5- Réactions de l'électron solvaté 19
5.6- Réactions du radical hydroxyle 20
5.7- Effet de l'alcool éthylique et isopropylique 21
5.8- Considérations cinétiques 22

5.9- Canon à électrons 23
5.10- Applications environnementales des canons à électrons 23
5.11- Applications aux chloroorganiques (AOX) d'un effluent d'usine de pâte à papier 25

6.- TRAITEMENT BIOLOGIQUE D'EFFLUENT 26

6.1- Généralités 26
6.2- Décomposition anaérobie 26
6.3- Mécanismes 28
6.4- Traitement biologique de l'effluent au chlore 30
6.4.1- Effet des traitements anaérobies sur la DCO 30
6.4.2- Effet des traitements anaérobies sur les chlorocatéchols 30
6.4.3- Effet d'un traitement anaérobie sur les AOX 32
6.5- Considérations énergétiques 32

7.- PRÉSENTATION DU PROJET DE MAÎTRISE 33

MATÉRIELS ET MÉTHODES 35

1.- PRODUITS CHIMIQUES ET FOURNISEURS 36

2.- PROVENANCE ET DÉVELOPPEMENT DU CONSORTIUM BACTÉRIEN 37

3.- ORIGINE DE L'EFFLUENT 37

4.- MILIEU DE CULTURE 38

4.1- Composition 38
4.2- Stérilisation et enlèvement de l'oxygène 38
4.3- Ajout des contaminants et des sources de carbones 39

5.- IDENTIFICATION ET MÉTHODE DE DOSAGES DES CHLOROCATÉCHOLS 39

5.1- Appareils utilisés et programmation 39
5.1.1- Chromatographe couplé avec spectromètre de masse (CG-SM) 39

5.1.2- Chromatographe en phase gazeuse couplé avec un détecteur à ionisation de flamme (CG-DIF) 40
5.2- Analyses par CG-SM et CG-DIF 40
5.2.1- Extraction et dérivation 40
5.2.2- Méthode d'extraction #1 42
5.2.3- Méthode d'extraction #2 43

6.- DOSAGE DES CHLOROPHÉNOLS PAR CLHP 43

6.1- Équipement et programmation du CLHP 43
6.2- Extraction 44

7.- DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGÈNE (DCO) 44

8.- AOX 45

9.- CALCUL D'ERREUR ET DE LA PROPAGATION DES ERREURS DANS LES CALCULS 46

10.- BIORÉACTEURS 49

10.1- Bioréacteur à boue activé en alimentation continue 49
10.2- Bioréacteur tubulaire à film fixe en alimentation continue 49
10.2.1- Préparation du support 49
10.2.2- Bioréacteur tubulaire 51
10.3- Prélèvement des échantillons 53

11.- CONCEPT ET CALCUL DU TEMPS DE RÉSIDENCE HYDRAULIQUE 53

11.1- Courbe de distribution des temps de résidence hydraulique (DTR) pour les CSTR 53

12.- IRRADIATION 58

12.1- Irradiateur 58
12.2- Préparation des solutions 58
12.2.1- Solutions avec l'effluent 58
12.2.2- Solutions avec l'eau pure 58

12.2.3- Irradiation des échantillons 59

13.- LOGICIELS UTILISÉS 59

RESULTATS 60

1.- DESCRIPTION DE L'EFFLUENT 61

2.- COURBES DE CALIBRATIONS 61

3.- TRAITEMENT DE L'EFFLUENT ET DE SOLUTIONS AQUEUSES DE CHLOROCATÉCHOLS PAR IRRADIATION GAMMA 64

3.1- Effet de l'isopropanol et de l'éthanol sur l'irradiation gamma du tétrachlorocatéchol 64
3.2- Irradiation du tétrachlorocatéchol dans l'eau et l'effluent avec 1 % d'éthanol 67
3.3- Établissement d'un chemin de dégradation 67
3.4- Effet du nombre d'atomes de chlore sur le rendement de la dégradation 72
3.5- Irradiation du tétrachlorocatéchol dans l'effluent pur 72
3.6- Effet de l'irradiation de l'effluent sur la DCO 75
3.7- Effet de l'irradiation sur les AOX 75
3.8- Effet de l'irradiation sur la toxicité 75

4.- TRAITEMENT DE L'EFFLUENT PAR RÉACTEUR ANAÉROBIE 77

4.1- Organigramme des expériences sur le réacteur à film fixe 77
4.2- Formation du biofilm et acclimatation à l'effluent 77
4.3- Performances du réacteur pour la dégradation du TeCC 79
4.4- Bioréacteur à boue activée en alimentation continue 81
4.5- Performance du bioréacteur à film fixe pour la DCO 81
4.6- Effet du traitement anaérobie sur les AOX 85
4.7- Effet du traitement anaérobie sur la toxicité 86

DISCUSSION 87

1.- COMPARAISON DE L'EFFLUENT RÉCOLTÉ AVEC D'AUTRES CARACTÉRISATIONS INDUSTRIELLES 88

2.- IRRADIATION 89

2.1- Effet de l'irradiation sur les AOX de l'effluent 89
2.2- Effet de l'irradiation sur le TeCC dans l'effluent 89
2.3- Réactions de l'électron solvaté sur les chlorocatéchols 90

3.- DÉGRADATION ANAÉROBIE 95

3.1- Dégradation anaérobie du TeCC 95
3.2- Réacteur tubulaire à film fixe 96
3.3- Effet du formiate de sodium sur le contrôle du pH 97
3.4- Effet de la dégradation anaérobie sur la DCO 99
3.5- Effet de la dégradation anaérobie sur la toxicité 100
3.6- Effet de l'irradiation sur la baisse de la DCO par traitement anaérobie 101

4.- SIMILITUDE ENTRE LES VOIES DE DÉGRADATION MICROBIENNE ET DE L'ÉLECTRON SOLVATÉ 102

5.- RECOMMANDATIONS 103

CONCLUSION 104

ANNEXE 107

REMERCIEMENTS 116

BIBLIOGRAPHIE 118

LISTE DES SIGLES ET DES ABRÉVIATIONS

ADN	:	Acide désoxyribonucléique
AOX	:	Composés halogénés adsorbables
BSTFA	:	N,O-*bis*(triméthylsilyl)-trifluoroacétamide
Candu	:	Réacteur nucléaire servant à produire de l'énergie à partir de l'uranium 238
CC	:	Chlorocatéchols
CG-DIF	:	Chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisateur de flamme
CG-SM	:	Chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse
CLHP	:	Chromatographie liquide à haute pression
CSTR		(Continuous Stirred-Tank Reactor) Réacteur bien agité en continu
DBO_5	:	Demande biologique en oxygène
DCO	:	Demande chimique en oxygène
C	:	Concentration (kg/m^3)
°C	:	Degré celsius
CEDED	:	Procédé de blanchiment de papier ayant la séquence suivante : chloration (Cl_2)/extraction alcaline/chloration (ClO_2)/extraction alcaline/chloration (ClO_2)
CEHDED	:	Procédé de blanchiment de papier ayant la séquence suivante : chloration (Cl_2)/extraction alcaline/chloration (ClONa)/chloration (ClO_2)/extraction alcaline/chloration (ClO_2)

CI_{50}	:	Concentration inhibant un paramètre physiologique à 50%
CL_{50}	:	Concentration létale pour 50% des individus
cm	:	Centimètre
CMA	:	Teneur minimale active en génotoxicité
^{60}Co	:	Cobalt 60
DCC	:	Dichlorocatéchol
D.O.	:	Densité optique
DTR	:	Distribution des temps de résidence hydraulique
e	:	Constante de Néper (2,7183...)
Étape "C"	:	Étape de chloration avec du chlore gazeux (Cl_2) dans le procédé de blanchiment de la pâte de papier
eV	:	électron-volt
F	:	Débit à l'entrée d'un réacteur
g	:	Gramme
ΔG	:	Variation de l'énergie libre de Gibbs
ΔG°	:	Variation de l'énergie libre de Gibbs dans les conditions standards
gpm	:	Gallon par minute
Gy	:	Gray
μg	:	Microgramme (10^{-6} g)
$h\nu$	:	Constante de Plank multiplié par la fréquence de l'onde (Énergie de l'onde)

$h\nu_o$	:	Onde incidente
$h\nu_f$	:	Onde résultante
J	:	Joule
keV	:	Kiloélectron-volt
kg	:	Kilogramme
kGy	:	KiloGray
k_i	:	Constante cinétique d'une réaction chimique
kJ	:	Kilojoule
L	:	Litre
LN	:	Logarithme naturel (en base e)
M	:	Molaire
m^3	:	Mètre cube
MCC	:	Monochlorocatéchol
MES	:	Matière en suspension
MeV	:	Megaélectron-volt (10^6 eV)
mg	:	Milligramme (10^{-3} g)
min	:	Minute
mL	:	Millilitre
μm	:	Micromètre (10^{-6} m)
μM	:	Micromolaire (10^{-6} molaire)
N	:	Normalité

^{60}Ni	:	Nickel 60
nm	:	Nanomètre (10^{-9} m)
PCP	:	Pentachlorophénol
pH	:	Logarithme en base 10 de l'inverse de la concentration de l'ion H_3O^+ dans une solution aqueuse
P.M.	:	Poids moléculaire
ppm	:	Partie par million (mg/L en solution)
psi	:	Livre-force par pouce carré (pression)
R	:	Taux de recirculation
s	:	seconde
T	:	Tonne métrique
TCC	:	Trichlorocatéchol
TeCC	:	Tétrachlorocatéchol
TeCG	:	Tétrachloroguaïcol
UFB	:	Réacteur à filtre à circulation acensionnel
uma	:	Unité de masse atomique
U.T.	:	Unité toxique
V_m	:	Volume mort d'un réacteur
V_r	:	Volume du réacteur

LETTRES GRECQUES

τ	:	Temps de résidence
$\tau_{réel}$	:	Temps de résidense réel

LETTRE SCRIPT

$\mathscr{F}_{(t)}$	:	Réponse à l'entrée d'un traceur en intervalle unitaire

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU I:	Dégradation du TeCC dans une solution aqueuse irradiée à 0,5 kGy	66
TABLEAU II:	Dégradation des chlorocatéchols dans une solution aqueuse contenant 1 % d'éthanol irradiée à 0,25 kGy	70
TABLEAU III:	Effet de l'irradiation sur la toxicité de l'effluent	76
TABLEAU IV:	Suivi du réacteur à film fixe durant la période d'acclimatation	78
TABLEAU V:	Suivi de l'enlèvement des chlorocatéchols par le réacteur anaérobie à film fixe	80
TABLEAU VI:	Suivi de la DCO avec le réacteur à film fixe	83

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Principaux monomères constituant la lignine 6

Figure 2: Désintégration du ^{60}Co en ^{60}Ni 15

Figure 3: Mécanismes de génération d'électrons accélérés 16

Figure 4: Transformation réductive du tétrachloroguaïcol par un consortium anaérobie 31

Figure 5: Schéma du bioréacteur à boue activée en alimentation continue 50

Figure 6: Schéma du bioréacteur tubulaire à film fixe en alimentation continue 52

Figure 7: Courbe de distribution des temps de résidence hydraulique pour les CSTR 55

Figure 8: Chromatogramme d'un extrait de l'effluent sur CG/SM 62

Figure 9: Spectre de masse du pic sortant à un temps de rétention de 518 secondes correspondant au 3,4,5-trichlorocatéchol 63

Figure 10: Variation du facteur de réponse des chlorocatéchols en fonction du nombre d'atomes de chlore avec le D.I.F. 65

Figure 11: Dégradation du TeCC dans l'eau contenant 1% d'éthanol sous l'effet de l'irradiation gamma 68

Figure 12: Dégradation du TeCC dans l'effluent contenant 1% d'éthanol sous l'effet de l'irradiation gamma 69

Figure 13: Chemin de dégradation du tétrachlorocatéchol sous l'effet de l'irradiation gamma dans l'eau contenant 1% d'éthanol ainsi que les valeurs des charges sur les atomes de carbone et de chlore 71

Figure 14: Variation du pourcentage de dégradation des chlorocatéchols par irradiation gamma en fonction du nombre d'atomes de chlore des composés irradiés 73

Figure 15: Effet de l'irradiation gamma sur la dégradation du TeCC dans l'effluent pur 74

Figure 16: Chemin de dégradation du TeCC dans le réacteur à boue activée en alimentation continue 82

Figure 17: Variation de l'affinité électronique des chlorocatéchols en fonction du nombre d'atomes de chlores sur la molécule 93

Figure 18: Mécanisme hypothétique proposé pour la déchloration réductive par l'électron solvaté 94

SOMMAIRE

Ce projet de recherche porte sur la dégradation de composés organochlorés polluants (AOX) que l'on retrouve dans un effluent du procédé de blanchiment au chlore d'une usine de pâtes et papiers. Ces composés organochlorés se divisent en deux catégories, soit ceux de faibles poids moléculaires, tel le 3,4,5-trichlorocatéchol, et ceux de hauts poids moléculaires, comme les chlorolignines. Ce projet de recherche consiste à faire la comparaison de la dégradation de ces deux types de composés dans un effluent réel à l'aide de deux procédés distincts, à savoir la fermentation méthanique et l'irradiation gamma afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans la dégradation. D'autres paramètres comme la DCO et la toxicité (Microtox) ont été mesurés. De plus, des essais en séquences ont été effectués pour vérifier si l'irradiation rend les composés organiques présents dans l'effluent plus accessibles pour les microorganismes anaérobies.

Un système de réacteur anaérobie à film fixe a donc été développé à partir d'un consortium bactérien dégradant le PCP pour traiter les chlorocatéchols. L'effluent a aussi été traité par irradiation gamma comme modèle de radiations ionisantes pour mimer l'action d'un canon à électrons. Pour mieux suivre la dégradation des chlorocatéchols, l'effluent a été fortifié avec du tétrachlorocatéchol (5 ppm). La voie de dégradation des chlorocatéchols a été déterminée pour les deux traitements. Ces études

démontrent une similitude entre les deux voies de dégradation. Une réduction de 52% de la DCO a été obtenue, de même qu'une disparition de 58% des chlorocatéchols dans l'effluent fortifié pour un temps de rétention hydraulique de 2,3 jours dans un réacteur anaérobie. Avec une dose 30 kGy, une dégradation de plus 99% des chlorocatéchols a été observée. Une dose de 40 kGy élimine plus de 70 % des AOX présents dans l'effluent. Ces études ont de plus démontré que l'irradiation gamma n'a que peu d'effet sur la réduction de la DCO et que même si l'irradiation est reconnue pour réduire la taille des molécules de hauts poids moléculaires, elle n'a pas rendu la matière organique de l'effluent plus accessible aux microorganismes anaérobies.

INTRODUCTION

Le procédé de blanchiment au chlore des pâtes à papier de type Kraft est un des procédés les plus efficaces pour obtenir des bonnes valeurs de blanchiment. Ce procédé produit cependant des quantités importantes de composés organochlorés polluants dans les eaux de traitement. Une usine moyenne de blanchiment au chlore de pâte Kraft peut produire environ 25 000 m^3 d'eaux usées quotidiennement, à raison de 30 à 60 m^3 d'eau par tonne de pâte traitée. La concentration des substances organiques chlorées dans ces eaux usées peut atteindre 7 kg par tonne de pâte traitée (Lindström *et al.*, 1980).

Une proportion importante des composés organiques halogénés que l'on retrouve dans les eaux usées des usines de blanchiment est présente sous forme de composés de poids moléculaires excédant 1000 daltons. Ce groupe de substances, bien que faiblement toxique, est difficilement biodégradable par des méthodes de traitement biologique (Salkinoja-Salonen *et al.*, 1981). Les composés organochlorés de poids moléculaires inférieurs à 1000 daltons ne représentent que de 5 à 30% des composés organiques halogénés, dépendant des diverses étapes de traitement de la pâte. Cependant, ce sont eux qui sont responsables de la presque totalité de la toxicité de ces eaux usées. Ces composés sont essentiellement des chlorophénols.

Les méthodes de traitement biologique par lagune aérée ne dégradent que très peu ce type de composés soit moins de 30% (Voss *et al.*, 1980). Les méthodes de traitement à l'aide de microorganismes anaérobies présentent cependant un potentiel

intéressant pour le traitement de ces substances.

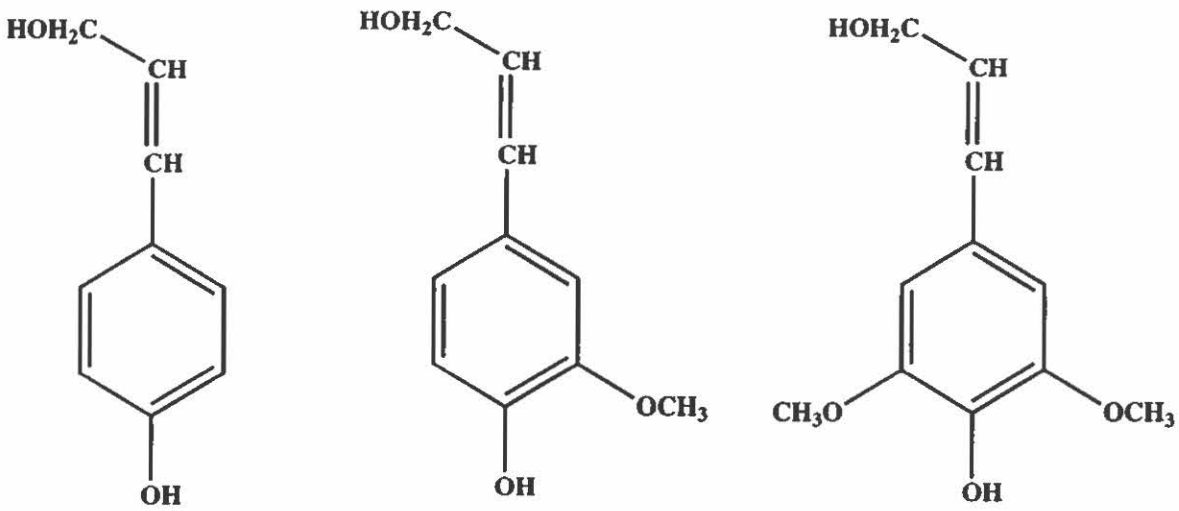
Des procédés de traitements de divers types d'eaux usées à l'aide de rayonnements ionisants, tel le canon à électrons ou le rayonnement gamma, sont également utilisés pour dégrader les composés organiques dissous. En plus des réactions d'oxydation par les espèces oxydantes tel le radical hydroxyle généré par le rayonnement gamma dans l'eau, des espèces réductrices comme l'électron solvaté, peuvent également mener à bien des réactions plus spécifiques de déchloration, vu la grande affinité des atomes de chlore pour les électrons solvatés.

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1- LE BLANCHIMENT DES PÂTES ET PAPIERS

Le bois est constitué de 3 polymères principaux: la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. C'est la lignine qui est responsable du jaunissement du papier par photooxydation. La lignine est un polymère aromatique à structure réticulée, non cristalline et aléatoire, insoluble dans les solvants aqueux et organiques. Elle est constituée d'unités de phénylpropane, liées par une grande variété de liaisons éther ou carbone-carbone. Ces unités phénylpropanes se divisent en trois groupes qui diffèrent essentiellement par les fonctions de leurs noyaux aromatiques, soit l'alcool *p*-coumarylique, l'alcool coniférique et l'alcool sinapylique (Figure 1). Les résineux sont riches en fonctions coniférіques et les feuillus sont plutôt riches en sous-unités sinapyliques tout en contenant également un peu de sous-unités coniférіliques (Flandroy, 1991).

Le blanchiment est un procédé ayant pour but l'élimination ou l'altération des substances absorbant la lumière présentes dans la pâte non blanchie. Comme c'est la lignine qui est responsable de la coloration de la pâte, l'objectif du blanchiment sera de séparer la lignine qui entoure la fibre de manière à obtenir de la cellulose pure. Dans un premier temps, le bois est transformé sous forme de pâte soit par procédé mécanique (pâte mécanique) ou soit par procédé chimique comme les pâtes Kraft. Le but du blanchiment de la pâte mécanique est de la décolorer sans solubiliser la lignine ce qui



Alcool ρ -Coumarylique Alcool Conifférylique Alcool Sinapylique

Figure 1. Principaux monomères constituant la lignine

peut se faire à l'aide d'agent chimique comme le bisulfite ou l'hypochlorite. Dans le cas de la pâte chimique, le blanchiment peut être considéré comme une prolongation de la délignification qui a débuté au stade de la digestion. Pour ce qui est du procédé de blanchiment au chlore, la première étape de ce procédé, qui est appelé étape "C", utilise le chlore moléculaire (Cl_2) en milieu acide pour briser les macromolécules de lignine par des réactions d'addition et de substitution. C'est lors du procédé de chloration de la lignine que l'on retrouve les chlorophénols (Smith *et al.*, 1995). Par la suite, la pâte chlorée est lavée et épaissie avant de passer au stade d'extraction. Les eaux de ce lavage ont un débit variant de 22 à 62 m^3/t de pâte, ce qui donne en terme journalier des débits de l'ordre de 25 000 m^3/jour. Ces eaux contiennent aussi une forte teneur en DCO et des quantités considérables de composés halogénés adsorbables (AOX) de hauts poids moléculaires. Le traitement au chlore peut être effectué selon un procédé à 5 étapes (CEDED) ou un procédé à 6 étapes (CEHDED). L'étape d'extraction en milieu basique (E) a pour but de solubiliser et d'extraire les chlorolignines qui n'ont pas été complètement enlevées à l'étape de chloration et qui sont davantage solubles en milieu alcalin. Après ces deux traitements, la pâte a typiquement une indice de blancheur GE de 70. L'indice de blancheur GE est une mesure de la blancheur du papier basée sur la réflexion de la zone bleue du spectre d'absorption (457 nm). Par la suite, des traitements à l'hypochlorite de sodium (H) et au dioxyde de chlore (D) sont utilisés pour amener la pâte à un indice de blancheur GE de 90.

2. COMPOSITION DES EFFLUENTS DES USINES DE BLANCHIMENT

Une étude sur les rejets des usines de pâtes à papier dans la province de Québec a été effectuée en 1992. Cette étude révélait que les rejets des usines qui utilisaient le procédé de blanchiment au chlore étaient composés de matière en suspension (MES) (11,8 à 16,2 kg/T), de demande biologique en oxygène (DBO_5) (18 à 21 kg/T), d'acides gras et résineux (2800 à 3200 μg/L), de phénols chlorés comme le tétrachlorocatéchol (TeCC) (110 μg/L), le 4,5-dichlorocatéchol (4,5-DCC)(14,3 μg/L), le 6-chlorovanilline (169 μg/L), le 3,4,5-trichloroguaiacol (2,96 μg/L), le 5,6-dichlorovanilline (44,1 μg/L), de phénols non-chlorés, de composés volatils halogénés comme le chloroforme (13 à 230 μg/L), de composés volatils non-halogénés comme les xylènes et le styrène et des AOX (8,74 à 21,97 mg/L) (Lavallée *et al.*, 1992). D'autres auteurs ont mesuré des concentrations de 28 μg/L de TeCC, de 240 μg/L de 3,4,5-trichlorocatéchol (3,4,5-TCC) et de 65 μg/L de 4,5-DCC dans un effluent (Peijie *et al.*, 1994).

La toxicité létale (CL_{50}) d'un effluent provenant d'une usine qui utilise le procédé de blanchiment au chlore et contenant 0,46 μg/L de TeCC, 3,13 μg/L de 4,5-DCC et 8,83 μg/L de 4-monochlorocatéchol (MCC), la EC_{50} a été évaluée à 6 % (Graves *et al.*, 1995). La valeur de la DCO provenant de ce type d'effluent peut varier autour de 880 à 2100 mg/L (Lepistö et Rintala, 1994).

La toxicité des effluents de quelques usines québécoises utilisant le chlore dans leurs procédés de blanchiment a été mesurée selon le test de toxicité létale (CL_{50}) avec des daphnés (*Daphnia Magna*) et selon le test de toxicité physiologique avec Microtox. La toxicité létale variait de 24 à 44,5 % et la toxicité selon le test Microtox variait de 12,5 à 25 % avec 5 et 15 minutes d'exposition (Lavallée *et al.*, 1992).

3- PROBLÈMES ENVIRONNEMENTAUX

3.1- Toxicité et tests de toxicité

Salkinoga-Salonen et collaborateurs (1981) ont trouvé que la toxicité des eaux de procédé de l'étape "C" du blanchiment est surtout reliée aux composés de faibles poids moléculaires (P.M. < 1000), comme les chlorophénols, et non seulement ces composés sont toxiques mais ils sont également bioaccumulables. De plus, la toxicité des chlorophénols retrouvés dans ces effluents est directement proportionnelle au nombre d'atomes de chlore sur les noyaux aromatiques. Cependant, les composés de faibles poids moléculaires sont plus faciles à traiter biologiquement que ceux qui ont des poids moléculaires plus élevés.

Le but des tests de toxicité est de déterminer la concentration d'une substance ou d'un groupe de substances à laquelle une réduction de 50 % des individus ou d'une

activité physiologique est expérimentalement observée. Ces tests sont subdivisés en trois grandes classes:

1- Létaux (CL_{50}): Ce test mesure un effet mortel direct. Les truites arc-en-ciel ou les daphnés (*Daphnia Magna*) sont généralement utilisées. Le test donne la concentration à laquelle 50 % des individus meurent. L'inverse de cette concentration multiplié par 100 donne l'unité toxique (U.T.)(Van Coillie, 1992).

2- Sub-Létaux (CI_{50}): Ce test mesure un effet physiologique. Le test le plus utilisé est l'inhibition de la photoluminescence d'une bactérie (*Phosphobactérium phosphoreum*). On détermine la concentration à laquelle 50 % de la bioluminescence disparaît. L'inverse de cette concentration multiplié par 100 donne l'unité toxique (U.T.)(Van Coillie 1992).

3- Chroniques ou de génotoxicité (CMA): Ce test mesure l'effet à long terme sur la mutagénicité. Le test le plus répandu est le S.O.S. Chromotest. Ce test utilise une souche d'*Escherichia coli* modifiée biotechnologiquement avec les gènes "SOS" responsables des enzymes de réparation de l'ADN qui ont été associés au gène de la ß-galactosidase. Le principe de ce test est de mesurer l'induction de la synthèse des enzymes de réparation de l'ADN. Quand l'ADN est altéré, l'induction des enzymes de réparation entraîne la synthèse de la ß-galactosidase. L'activité de la ß-galactosidase est

alors mesurée (Van Coillie, 1992).

3.2- Demande biochimique (DBO_5) et chimique en oxygène (DCO)

La demande biochimique en oxygène (DBO_5) des effluents d'usine de pâtes et papiers est le principal paramètre mesuré par les industries. Il s'agit de la quantité d'oxygène consommée lors de la dégradation de substances organiques par une flore microbienne. D'un point de vue environnemental, cette mesure sert d'indicateur de l'impact de la matière organique déversée par l'activité humaine sur la quantité d'oxygène qui ne sera plus disponible pour l'écosystème parce que l'oxygène sera utilisé pour dégrader cette dernière. La mesure de la DBO_5 peut varier beaucoup selon la provenance de la flore utilisée pour le test. On utilise également la demande chimique en oxygène (DCO) pour mesurer la quantité de matière organique dans un effluent. Cette méthode est plus reproductible que la DBO_5. Cette mesure représente la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder totalement la matière organique en CO_2 et en H_2O. Par conséquent, la mesure de DCO est toujours plus élevée que la DBO_5 et pour un effluent donné, une corrélation entre ces deux méthodes peut être déterminée (Bailey et Olis, 1986).

3.3- AOX

Les AOX (Adsorbable Organic Halogen) incluent l'ensemble des composés organiques chlorés générés par les traitements de blanchiment au chlore. Ils comprennent notamment les chlorophénols et les chlorolignines dérivés de la lignine. Les AOX de hauts poids moléculaires, qui composent 50 à 80 % des AOX provenant d'usine de blanchiment, sont moins assimilables par les microorganismes, moins toxiques et moins bioaccumulables que ceux de faibles poids moléculaires. Par contre, ils sont beaucoup plus persistants dans l'environnement parce que plus difficiles à dégrader (Erhall *et al.*, 1995).

4.- NORMES DE REJETS

Parmi les différents composés organochlorés présents dans les effluents des usines de blanchiment, certains sont spécifiquement mentionnés dans les règlements provinciaux. Parmi ceux-ci on retrouve, le pentachlorophénol, le tétrachlorocatéchol, le 3,4,5-trichlorocatéchol, le 4,5- et le 3,5-dichlorocatéchol, le 4-monochlorocatéchol et le catéchol. Le règlement provincial oblige les papetières à doser ces composés. Il n'y a cependant pas de norme de rejet pour ces composés dans la province de Québec actuellement.

Les normes de rejet pour la DBO_5 sont de 5 kg/Tonne de pâte blanchie sur une période de 30 jours, et d'un maximum de 9 kg/Tonne de pâte blanchie par jour.

La norme de AOX pour ce type d'usine qui utilise du bois dur et qui blanchit avec un procédé au chlore, est actuellement de 1,5 kg/Tonne de pâte blanchie et cette norme sera ramenée à 1 kg/Tonne le 31 décembre 2000.

La norme de toxicité selon l'article 17 du règlement du provincial (Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers, 1992) est celle mesurée par le test de létalité aiguë (CL_{50}) avec les truites arc-en-ciel. L'effluent ne doit avoir aucune toxicité selon ce test. Le pH de l'effluent rejeté à la rivière doit se situer entre 6,0 et 9,5 selon l'article 10 du règlement provincial, et la dilution de l'effluent avant un traitement biologique est interdite par l'article 16 de ce même règlement.

5.- IRRADIATION

5.1- Rayons gamma

Les rayons gamma sont des ondes électromagnétiques qui font partie d'une classe appelée "radiations ionisantes". Ces radiations ont la propriété de causer l'ionisation des molécules qui sont sur leurs parcours. Les radiations ionisantes font

l'objet de nombreuses applications dans des domaines aussi différents que dans les systèmes de détecteur de fumée, pour la stérilisation dans l'industrie pharmaceutique ou pour prolonger la conservation des aliments. Les rayons X font aussi partie de cette classe de rayonnement.

Les rayons gamma peuvent être obtenus par la désintégration d'isotopes comme le Césium 137 ou le Cobalt 60. Le Cobalt 60 est obtenu en bombardant le Cobalt 59 naturel avec des neutrons à l'intérieur d'un réacteur nucléaire de type Candu. La demi-vie du Cobalt 60 est de 5,3 années. A la suite de l'émission d'un rayonnement bêta, le ^{60}Co émet deux rayons gamma (1,17 MeV et 1,33 MeV) pour se transmuter en ^{60}Ni naturel (Figure 2) (Denaro et Jayson, 1972).

5.2- Mode d'action des rayons gamma

L'ionisation d'un atome ou d'une molécule par le rayonnement gamma peut se faire selon trois mécanismes de transfert d'énergie soit l'effet photoélectrique, l'effet Compton et la production de paire (électron et un positron) (Figure 3).

L'effet photo-électrique survient lorsqu'un photon, de faible énergie (moins de 0,1 MeV), suite à une collision avec un électron, transfère toute son énergie à l'électron. L'électron est alors éjecté de l'atome. Les électrons éjectés peuvent causer de

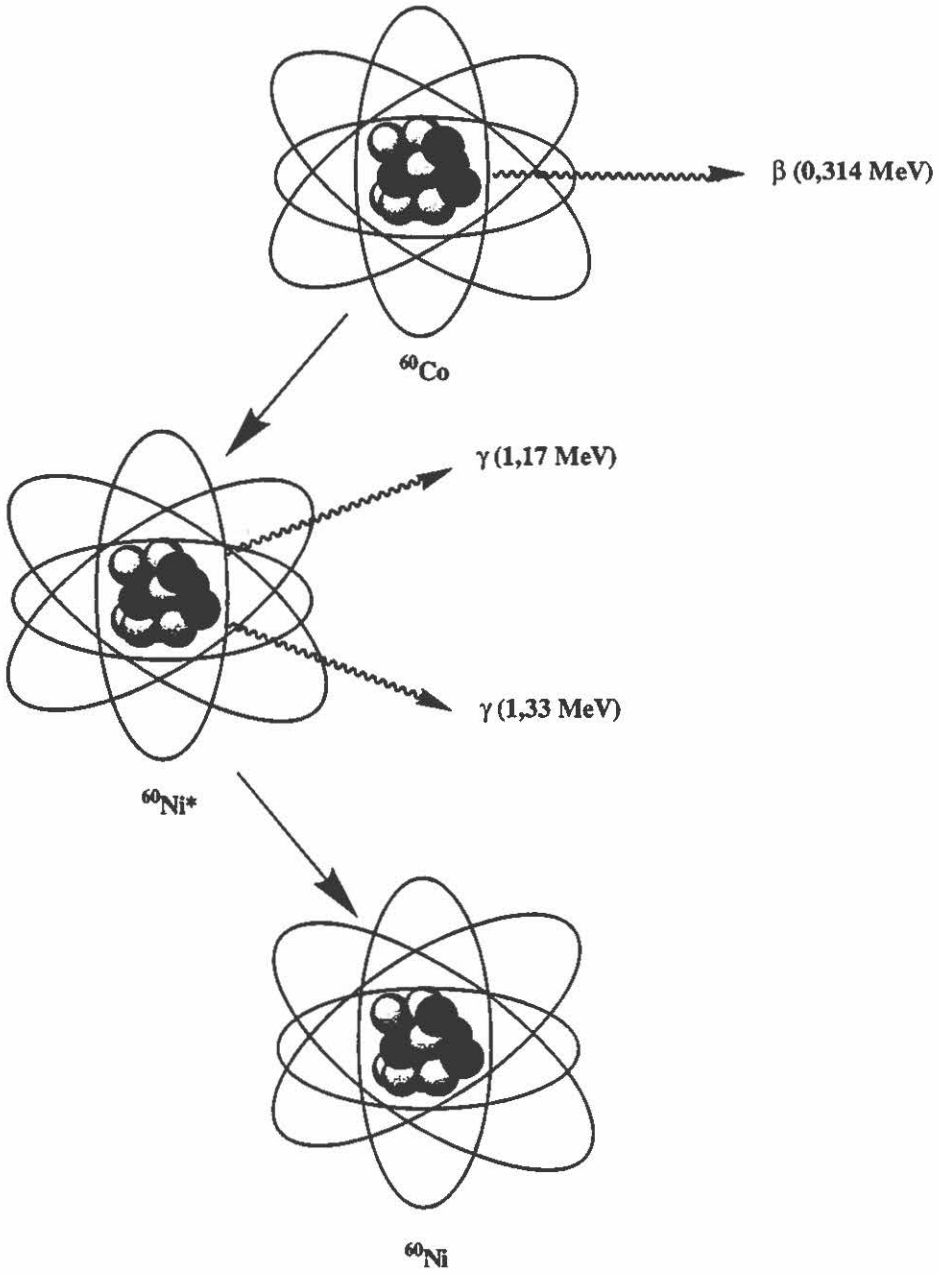


Figure 2. Désintégration du ^{60}Co en ^{60}Ni

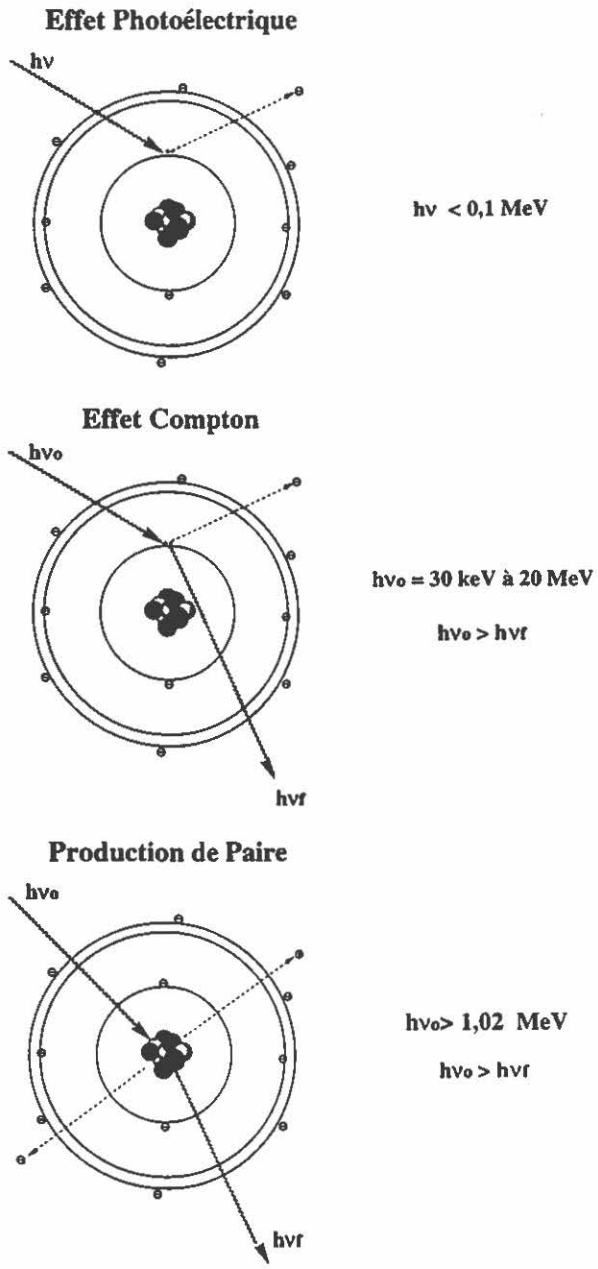


Figure 3. Mécanismes de génération d'électrons accélérés

l'ionisation et de l'excitation d'autres molécules dans le milieu.

L'effet Compton est produit par un photon qui possède une énergie se situant entre 30 keV et 20 MeV. Le photon frappe un électron et celui-ci est alors éjecté avec une énergie cinétique qui dépend de l'angle avec lequel la collision a eu lieu. Le photon est dévié et va poursuivre sa trajectoire avec une énergie plus faible. Ce mécanisme, étant donné les niveaux d'énergie impliqués (30 keV à 20 MeV), est prédominant avec l'irradiation gamma produite par le ^{60}Co (1,17 et 1,33 MeV). Les électrons produits avec le ^{60}Co par effet Compton, ont une valeur d'énergie moyenne de 440 keV (Draganic et Draganic, 1971).

Les électrons obtenus par le mécanisme appelé "production de paire" sont produits lorsqu'un photon de haute énergie (plus de 1,02 MeV) passe à travers le noyau. Ceci entraîne la production d'un électron et d'un positron. Comme la matière contient beaucoup d'électrons, le positron va rapidement rencontrer un autre électron et les deux vont s'annihiler en produisant deux photons d'énergie équivalente 0,51 MeV chacun. Ces photons peuvent alors réagir via la matière pour produire d'autres électrons accélérés avec l'effet photo-électrique ou l'effet Compton.

5.3- Dose

La dose d'irradiation est définie comme la quantité d'énergie absorbée par masse de matière. L'unité utilisée est le Gray (Gy) où 1 Gy est égal à 1 J/kg. L'ancienne unité utilisée est le rad et 1 Gy est égal à 100 rad (McLaurin *et al.*, 1989).

5.4- Effet de l'irradiation sur l'eau

Pour des solutions diluées (0,1 M) la majeure partie des réactions chimiques induites par l'irradiation gamma s'effectue via des espèces réactives générées par le solvant. Etant donné que nos expériences ont été effectuées dans des solutions aqueuses, les principales espèces réactives produites par l'irradiation de l'eau sont les suivantes:

1- H_2O + rayon gamma ---------> $H_2O^{\cdot +}$ + $e^-_{primaire}$

2- $e^-_{primaire}$ ---------> $e^-_{solvaté}$

L'électron primaire initial sera de très haute énergie. Il causera l'ionisation d'autres molécules sur son passage tout en perdant de l'énergie pour finalement se stabiliser en étant solvaté par l'eau.

3- $H_2O + e^-$ ---------> $OH^- + H^{\cdot}$

4- $H_2O^{\cdot +} + H_2O$ ---------> $H_3O^+ + {}^{\cdot}OH$

5- ${}^{\cdot}OH + {}^{\cdot}OH$ ---------> H_2O_2

6- $H^{\cdot} + H^{\cdot}$ ---------> H_2

Dans l'eau pure, en plus de l'électron solvaté (44 %), d'autres espèces comme les radicaux hydroxyle (46 %) et hydrogène (10 %) sont également générés (Farooq *et al.*, 1992).

5.5- Réactions de l'électron solvaté

L'oxygène moléculaire a une très grande affinité pour les électrons. Il réagira avec l'électron solvaté pour donner l'espèce oxydante $O_2^{\cdot -}$.

$e^-_{solvaté} + O_2$ --------> $O_2^{\cdot -}$

La présence d'oxygène en solution aura donc comme effet de réduire les réactions dues à l'électron solvaté et de favoriser les réactions d'oxydation (Denaro et Jayson, 1972).

L'électron solvaté réagit avec plusieurs composés organochlorés, pour provoquer la déshalogénation de la molécule organique et former un ion chlorure et un radical

organique. Ce dernier peut abstraire un atome d'hydrogène du milieu ou former un dimère.

e^-_{aq} + R-X ----------> R· + X^-

Pour former par la suite:

R· + R· ----------> R-R

R· + H· ----------> R-H

5.6- Réactions du radical hydroxyle

Le radical hydroxyle peut attaquer les alcènes pour former un intermédiaire hydroxylé radicalaire.

·OH + CH_2=CH_2 -------> ·CH_2CH_2OH

Par la suite, ce radical peut abstraire un hydrogène du milieu pour former un alcool ou dimériser et produire un diol.

·CH_2CH_2OH + ·CH_2CH_2OH ---------> $OHCH_2CH_2CH_2CH_2OH$

·CH_2CH_2OH + H· ---------> CH_3CH_2OH

Le radical hydroxyle peut également arracher un atome d'hydrogène à une molécule organique pour produire un radical organique.

$\cdot OH + R\text{-}H \text{ -------} > R\cdot + H_2O$

Par la suite, ce radical peut réagir avec un autre groupement radicalaire du milieu pour former un dimère ou s'hydroxyler pour former un alcool.

$R\cdot + \cdot OH \text{ ---------} > R\text{-}OH$

$R\cdot + R\cdot \text{ ---------} > R\text{-}R$

5.7- Effet de l'alcool éthylique et isopropylique

Les alcools peuvent réagir avec les radicaux ·OH et former un radical sur le carbone adjacent à la fonction hydroxyle. L'éthanol ou l'isopropanol sont donc des inhibiteurs des réactions générées par le radical ·OH en compétitionnant avec d'autres substrats.

$(CH_3)_2\text{-}CH\text{-}OH + \cdot OH \text{ ----------} > (CH_3)_2\text{-}C\cdot\text{-}OH + H_2O$

$CH_3CH_2\text{-}OH + \cdot OH \text{ ----------} > CH_3C\cdot H\text{-}OH + H_2O$

5.8- Considérations cinétiques

En milieu aqueux, la vitesse de dégradation d'un composé organique par irradiation est donnée par l'équation:

$d[R]/dt = k_1 [R][e^-_{aq}] + k_2 [R][H^\cdot] + k_3 [R][OH^\cdot]$ où

R: composé organique

k_i: Constante cinétique ($M^{-1}s^{-1}$, ordre 2)

La constante de vitesse de déchloration des chlorobenzènes par l'électron solvaté varie proportionnellement au nombre d'atomes de chlore sur le noyau aromatique, ce qui suggère que l'affinité du benzène pour l'électron solvaté augmente avec le nombre d'atomes de chlore présents sur celui-ci. Plus la molécule aromatique possède d'atomes de chlore, plus la vitesse de déchloration avec l'électron solvaté sera rapide (Cooper *et al.*, 1990).

Benzène:	$k_1 = 9{,}0 \times 10^6\ M^{-1}s^{-1}$
	$k_2 = 9{,}1 \times 10^8\ M^{-1}s^{-1}$
	$k_3 = 7{,}8 \times 10^9\ M^{-1}s^{-1}$
Chlorobenzène:	$k_1 = 5{,}0 \times 10^8\ M^{-1}s^{-1}$
	$k_2 = 1{,}4 \times 10^9\ M^{-1}s^{-1}$
	$k_3 = 5{,}5 \times 10^9\ M^{-1}s^{-1}$

1,4- Dichlorobenzène: $k_1 = 5,0 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$
k_2 = N.D.
k_3 = N.D.

5.9- Canon à électrons

Les canons à électrons génèrent directement des électrons qui sont accélérés à de hautes énergies. Dans l'eau, ces électrons généreront les mêmes espèces réactives que celles produites par l'irradiation gamma. La distance parcourue par les électrons accélérés est directement proportionnelle à leur énergie initiale et inversement proportionnelle à la densité du corps formant l'écran percuté. Par exemple, si on irradie de l'eau avec des électrons d'une énergie de 10 MeV, les électrons pourront avoir une pénétration de 3,5 cm (Vasseur, 1991). Pour une énergie équivalente, l'irradiation gamma a un pouvoir pénétrant plus élevé que les électrons accélérés. Pour le traitement d'effluents aqueux, les canons à électrons ne peuvent être utilisés que pour un film d'eau relativement mince.

5.10- Applications environnementales des canons à électrons

Les canons à électrons sont utilisés dans plusieurs procédés à incidences environnementales. Le procédé le plus utilisé est le traitement d'effluents gazeux pour l'élimination du SO_2 et des NO_x. Des rendements d'élimination de 80 à 90 % ont été

ainsi obtenus (Frank, 1995).

Des expériences ont été effectuées avec un canon à électrons de 1,5 MeV pour le traitement d'eau potable ou usée à des débits de 120 gpm et qui contenaient des concentrations de benzène, de toluène, de *m* -Xylène et de *o* -Xylène de l'ordre de 16,2 à 17,1 μM. L'irradiation d'eaux usées industrielles contenant ces composés à des doses de 7,87 kGy donne des rendements de dégradation de 60,7 à 92 %. Le traitement de l'eau potable contenant ces composés à des concentrations similaires donne généralement des rendements légèrement supérieurs (Cooper *et al.*, 1990).

Une étude sur le traitement de désinfection d'eaux usées par irradiation gamma et canon à électrons a démontré que l'irradiation seule peut donner des rendements de 13 à 25 % de réduction de la DBO_5 (Farooq *et al.*, 1992). Mais cette étude révèle aussi que l'irradiation n'augmente pas la biodégradabilité, ni ne diminue la DCO de l'effluent traité. Ce phénomène a été aussi observé par Berge et collaborateurs (1994). La diminution de la DBO_5 est attribuée à l'oxydation de la matière organique par l'action du radical ·OH.

5.11- Application aux chloroorganiques (AOX) d'un effluent de pâte et papiers

Durant l'exécution de ce projet, une étude sur le traitement d'effluents de pâte à papier par canon à électrons à été publiée. Le groupe de Berge et collaborateurs (1994) a traité un effluent de pâtes et papiers qui contenait initialement 18 mg/L de AOX avec un canon à électrons qui émettait des électrons d'une énergie de 10 MeV et qui avaient un pouvoir pénétrant de 3,5 cm. Des rendements de dégradation des AOX de 40 et de 70 % ont été obtenus à des doses de 10 et de 50 kGy, respectivement. L'effluent irradié à ces doses et traité biologiquement en mode aérobie perdait jusqu'à 28 % des AOX, mais aucune augmentation de sa biodégradabilité à la suite de l'irradiation n'a été observée. De plus, aucun effet de réduction de la DCO, par traitement aérobie, dû à un pré-traitement par irradiation n'a été observé. Dans une étude très récente, Taghipour et Evans (1996) ont obtenu des réductions des AOX de 60 à 70 % avec une dose de 10 kGy d'irradiation gamma. Le débit de dose de leur Gamma Cell 220 était de 10 kGy/heure. Ils ont aussi démontré, en inhibant l'action du radical ·OH avec un alcool, que la réduction des AOX était due à l'action de l'électron solvaté.

6.- TRAITEMENT BIOLOGIQUE D'EFFLUENTS

6.1- Généralités

Le traitement d'effluents par des méthodes biologiques est souvent moins coûteux que les traitements physico-chimiques traditionnels. Les traitements anaérobies ne nécessitent pas d'énergie pour l'aération et produisent moins de biomasse, réduisant d'autant les coûts d'élimination des boues. Les traitements anaérobies sont reconnus comme très efficaces pour dégrader les composés organochlorés aromatiques (Hakulinen *et al.* 1985). Dans ces conditions, ces composés sont dégradés par déchloration réductive. DeWeerd et collaborateurs (1991) ont démontré que *Desulfomonile tiedjei* en culture pure se servait de composés organochlorés comme accepteurs d'électrons pour la consommation d'hydrogène. Par contre, la toxicité des effluents de blanchiment au chlore vis-à-vis les méthanogènes peut devenir un facteur limitant pour leur traitement (Long-de Vallière *et al.*, 1989).

6.2- Décomposition anaérobie

La conversion des acides organiques en méthane donne un rendement énergétique faible. Par conséquent, le taux de croissance des microorganismes est lent en comparaison de celui des organismes aérobies (Eckenfelder, 1989, Bailey et Olis,

1986). Voici, à des fins de comparaison, des valeurs d'énergies libres standards de formation de Gibbs (Chang, 1981), avec une mole d'α-D-glucose:

En conditions aérobies:

$C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2$ --------> $6\ H_2O + 6\ CO_2$ $\Delta G^\circ = -2825.98$ kJ/mol

En conditions méthanogènes:

$C_6H_{12}O_6$ --------> $3\ CO_2 + 3\ CH_4$ $\Delta G^\circ = -396.52$ kJ/mol

Le rapport $\Delta G^\circ_{\text{aérobie}} / \Delta G^\circ_{\text{méthanogène}}$ est donc de 7,12. Il y a donc plus de 7 fois plus d'énergie de disponible en conditions aérobies qu'en conditions méthanogènes. Le rendement de matière organique convertie en gaz en conditions méthanogènes est de l'ordre de 80 à 90 %. Comme la vitesse de synthèse cellulaire est moins élevée chez les bactéries anaérobies que chez les bactéries aérobies, les quantités de nutriments requises sont moins élevées. Comme les procédés anaérobies s'opèrent souvent à des températures relativement élevées (29 à 57°C), ils nécessitent souvent un apport supplémentaire d'énergie pour le chauffage du système. Le méthane dégagé peut cependant être utilisé à cette fin si l'effluent à traiter a une charge organique suffisamment élevée (Eckenfelder, 1989, Bailey et Olis, 1986).

6.3- Mécanismes

Dans la fermentation méthanique, il y a trois grands groupes de microorganismes qui décomposent successivement la matière organique: les bactéries hydrolytiques, les acétogènes et les méthanogènes. Les microorganismes hydrolytiques, à l'aide de leurs enzymes extracellulaires décomposent les polymères biologiques comme les polysaccharides, protéines et autres composés organiques en monomères plus facilement assimilables. Cette transformation ne contribue pas à la réduction de la DCO du milieu. Les monomères produits sont transformés en acides gras volatils comme l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique et l'acide valérique. Dans cette étape d'acidification, une faible réduction de la DCO peut être observée. Dans un deuxième temps, tous les acides organiques de poids plus élevés que l'acide acétique sont convertis en acétate et en H_2 par les acétogènes. Par exemple, avec l'acide propionique:

$$CH_3CH_2COOH + 2H_2O \text{ -------> } CH_3COOH + CO_2 + 3H_2$$

Dans cette étape, on observe une réduction de la DCO. La réduction de la DCO est due à une conversion des acides organiques volatils en hydrogène. Cette réaction a lieu seulement si la concentration d'hydrogène est très faible.

L'acide acétique, sous sa forme ionique, et l'hydrogène sont transformés en méthane par les microorganismes méthanogènes (Eckenfelder, 1989):

Acétate:

$CH_3COO^- + H_2O$ -------> $CH_4 + HCO_3^-$

L'hydrogène:

$4H_2 + HCO_3^-$ -------> $CH_4 + {}^-OH + 2H_2O$

Les méthanogènes transforment l'acide acétique en méthane et en CO_2. Le pH optimal pour cette étape se situe entre 7 et 7,8 (Bailey et Olis, 1986). Cette étape est limitante dans la décomposition anaérobie. Si une accumulation d'acide gras volatils survient, ceux-ci provoqueront une baisse du pH dans le milieu, ce qui provoquera une baisse de l'activité des bactéries méthanogènes qui sont sensibles à une baisse de pH en bas de 6,5. Juteau et collaborateurs (1995) ont observé une baisse de l'activité de la déchloration à un pH inférieur à 6,8. Pour cette raison et pour maintenir un taux élevé de production de méthane dans l'optique d'un biotraitement en réacteur en conditions industrielles, il est très important de s'assurer que le pH soit maintenu entre 7 et 8. Ceci peut être effectué soit par un contrôleur de pH automatique ou avec l'ajout de formiate de sodium. Le formiate de sodium a déjà été utilisé avec succès pour maintenir le pH à la neutralité (Juteau *et al.*, 1995).

6.4- Traitement biolologique de l'effluent au chlore

6.4.1- Effet des traitements anaérobies sur la DCO

Des études ont démontré que pour un effluent de blanchiment au chlore ayant une DCO variant entre 900 et 2000 mg/L, 30 à 50 % de cette DCO est biodégradable par traitement anaérobie (Lavallée *et al.*, 1992). Rusten et collaborateurs (1994) ont trouvé des réductions de 45 à 50 % de la DCO avec un traitement anaérobie suivi par un traitement aérobie. Cependant avec des bactéries thermophiles (55°C) anaérobies, des réductions de 26 à 71 % de réduction de la DCO ont pu être observées (Lepistö et Rintala, 1994).

6.4.2- Effet des traitements anaérobies sur les chlorocatéchols

Dans une étude, Puhakka et collaborateurs (1994) ont observé que la dégradation anaérobie transforme des composés organochlorés non-dégradables en aérobiose en composés dégradables. Le tétrachloroguaïcol (TeCG) est transformé en tétrachlorocatéchol (TeCC) puis en 3,4,5- et 3,4,6-trichlorocatéchol (TCC), puis en 4,5-dichlorocatéchol (DCC) et finalement en 4-monochlorocatéchol (MCC)(Figure 4). Ces deux derniers composés sont dégradables en aérobiose. Avec des réacteurs anaérobies, des réductions de 75 à 90 % du 3,4,5 -TCC et du TeCC ont été observées avec des

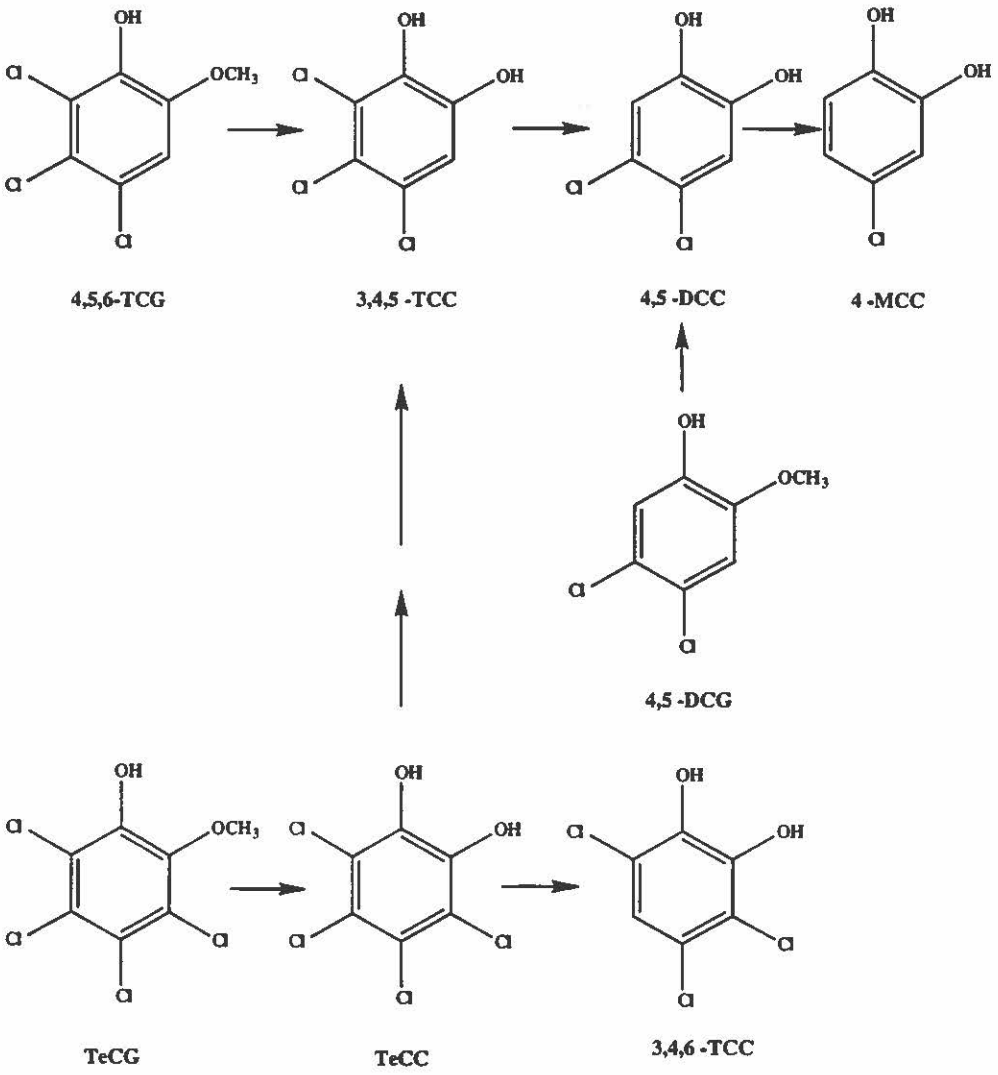


Figure 4. Transformation réductrice du tétrachloroguaïcol par un consortium anaérobie

temps de résidence de 15 à 72 heures (Lepistö et Rintala, 1994).

6.4.3- Effet d'un traitement anaérobie sur les AOX.

Dans les effluents de blanchiment de pâte et papier, 50 à 80 % des AOX sont des composés organiques de poids moléculaires supérieurs à 1000 Daltons (Erhall *et al.*, 1995). Les traitements microbiens ne dégradent pas de façon efficace les AOX de hauts poids moléculaires, car ils sont difficilement assimilables par les microorganismes. Les traitements anaérobies éliminent cependant mieux les organochlorés volatils que les traitements aérobies parce que le système étant fermé, leur évaporation est moins importante et ils peuvent ainsi être déchlorés. Par exemple, le chloroforme qui s'évapore lors des traitements aérobies est biodégradé dans les traitements anaérobies (Peijie et Welanda, 1994). Des auteurs ont mesuré des réductions de 19 à 67 % des AOX avec des traitements anaérobies avec ce type d'effluent (Lepistö et Rintala, 1994).

6.5- Considérations énergétiques

La déchloration des composés aromatiques chlorés, tels que les chlorobenzènes, les chlorobenzoates et les chlorophénols est énergétiquement favorable car ils sont de bons accepteurs d'électrons en milieu anaérobie à des concentrations d'hydrogène de 10 à 100 ppm. Les variations d'énergie libre de la réaction de déchloration varient peu en

fonction du nombre de chlore. Pour les chlorophénols, les bactéries peuvent théoriquement obtenir entre 131 et 166 kJ/mole par chlore enlevé et ce, indépendamment du nombre d'atomes de chlore qu'il y a sur la molécule (Dolfing et Harisson, 1992). Comme les chlorocatéchols sont de la famille des chlorophénols et qu'il s'agit des mêmes réactions de déchloration, leurs variations d'énergie libre devraient se comporter de façon similaire et que la thermodynamique ne sera pas limitante. Plus la molécule sera fortement chlorée, plus celle-ci pourra produire de l'énergie en se déchlorant complètement. Les procédés aérobies sont moins prometteurs parce que les composés hautement chlorés peuvent être plus résistants face à une dégradation aérobie car les halogènes désactivent le noyau aromatique vis-à-vis une attaque électrophile par l'oxygène (Elmar *et al.*, 1995).

7.- PRÉSENTATION DU PROJET DE MAÎTRISE

Dans cette étude, un effluent provenant des eaux d'un procédé de blanchiment au chlore sera traité par un consortium bactérien anaérobie qui dégrade le pentachlorophénol (PCP) et qui a été enrichi de bactéries provenant d'une rivière et d'une lagune contaminées par ce type d'effluent. De plus, cet effluent sera traité par irradiation gamma.

Les paramètres qui seront étudiés sont: le dosage des chlorocatéchols, la DCO, les AOX et la toxicité par Microtox. Dans le but de comprendre les mécanismes de déchloration dont les règles ne sont pas connues, les chemins de dégradation des chlorocatéchols par les voies réductrices de la dégradation microbienne et de l'électron solvaté seront établis. Finalement, des essais séquentiels de traitement gamma suivi d'un traitement anaérobie seront effectués pour vérifier si il existe un effet synergique entre les deux traitements, à savoir si l'irradiation permet subséquemment une meilleure biodégradation de la DCO.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

1.- PRODUITS CHIMIQUES ET FOURNISSEURS

Acétonitrile	Anachemia (accusolv)
Acétone	Anachemia (accusolv)
Acide chlorhydrique	J.T. Baker
Acide fluorhydrique 48%	Mallinckrodt
Acide sulfurique	Anachemia
BSTFA	Aldrich
Catéchol	Aldrich
Chlorocatéchols	Helix Biotech Corporation
Chloroforme	Anachemia (accusolv)
Chlorure d'ammonium	J.T. Baker
Chlorure de calcium	J.T. Baker
Chlorure de magnésium	J.T. Baker
Dichromate de potassium	J.T. Baker
Ethanol anhydre	Anachemia (accusolv)
Ether éthylique	Anachemia (accusolv)
Isopropanol	Anachemia (accusolv)
Pentachlorophénol	Aldrich
Phosphate de potassium	J.T. Baker
Résazurine	Sigma

Sulfate d'argent	Anachemia
Sulfate de mercure	Mallinckrodt
Sulfate de sodium	Anachemia

2.- PROVENANCE ET DÉVELOPPEMENT DU CONSORTIUM BACTÉRIEN

Le consortium bactérien a été développé à partir du consortium-PCP du Dr Beaudet et de bactéries provenant de boues de la rivière St-Maurice et d'une lagune aérée (cie Domtar, Windsor, Qué.) contaminées par des effluents d'usine de pâte à papier utilisant le chlore dans leurs procédés de blanchiment. Ces bactéries ont été par la suite mises en culture continue dans un réacteur anaérobie qui a été alimenté avec 5 ppm de TCC et 10 ppm de PCP, de manière à exercer une pression sélective sur les bactéries.

3.- ORIGINE DE L'EFFLUENT

L'effluent a été prélevé à la sortie de la séquence de blanchiment "C" d'une usine de pâte à papier utilisant du bois dur. La température de cet effluent était de 65°C à la sortie. Le prélèvement a été effectué en une seule étape par le remplissage de plusieurs contenants. Les échantillons d'effluent ont été congelés (-30°C) à long terme et conservés à 4°C durant les 4 à 6 semaines précédant leur utilisation.

4.- MILIEU DE CULTURE

4.1- Composition

Le milieu de culture est celui mis au point par Juteau *et al.* (1995). Ce milieu contenait: KH_2PO_4, 0,27g/L; NH_4Cl, 0,53g/L; $MgCl_2.6H_2O$, 0,10g/L; $CaCl_2.2H_2O$, 0,073g/L; $FeCl_2.4H_20$, 0,020g/L; $MnCl_2.4H_2O$, 0,1mg/L; $ZnCl_2$, 0,1mg/L; $CoCl_2.6H_2O$, 0,1mg/L; H_3BO_3, 0,1ppm; $Na_2MoO_4.2H_2O$, 0,1ppm. Le pH est ajusté autour de 7.2 avec du K_2HPO_4 avant la stérilisation par autoclave.

4.2- Stérilisation et enlèvement de l'oxygène

Le milieu est d'abord fermé hermétiquement avec un bouchon de butyle traversé de deux tubes de verre puis placé dans un autoclave à une température de 121°C durant une période de deux heures. Par la suite, il est refroidi en faisant barboter de façon stérile à travers un coton ouaté un mélange gazeux composé de N_2, CO_2 et H_2 dans un rapport massique (80:10:10) dans le but d'éliminer l'oxygène. Finalement, 0,048 % (P/V) de Na_2S est ajouté au milieu de culture de manière à éliminer l'oxygène résiduel. Le milieu est toujours maintenu sous une pression positive avec le mélange gazeux N_2, CO_2, H_2.

4.3- Ajout des contaminants et des sources de carbones

Le PCP est ajouté sous forme de solution PCP-Na à 5000 μg/L. Le TCC est d'abord pesé dans un petit bécher et dissous dans environ 10 mL d'une solution de NaOH (pH $>$ 13). Pour éviter la transformation du TCC en tétrachloroquinone en milieu fortement basique, cette solution doit être ajoutée au milieu rapidement après sa préparation. Le glucose et le formiate de sodium sont sous forme de solution aqueuse à 40% (P/V). Le pH est ajusté entre 7 et 8 avec une solution de NaOH 1N. Tous les contaminants et les sources de carbone complémentaires sont ajoutés au milieu de culture à travers un filtre stérilisant.

5.- IDENTIFICATION ET MÉTHODE DE DOSAGES DES CHLOROCATÉCHOLS

5.1- Appareils utilisés et programmation

5.1.1- Chromatographe en phase gazeuse couplé avec spectromètre de masse (CG-SM)

Le CG-SM est un chromatographe Varian 3500 couplé à un spectromètre de masse, soit une trappe ionique Finnigan ITD 800. Le CG-DIF est un Hewlett-Packard modèle 5890. La colonne est une HP-5 (5% de SiO-benzène et 95% de SiO-méthyl comme garniture interne) de 30 m de longueur d'un diamètre interne de 250 μm. Le débit du gaz

porteur (He) est de 2 mL/min et la pression est de 24,7 psi. La température de l'injecteur est de 250°C et la température initiale du four est de 70°C. Le premier gradient de température était de 20°C/min entre 70 et 230°C puis de 10°C/min entre 230 et 285°C. Finalement le dernier gradient de température est de 20°C/min entre 285 et 310°C.

5.1.2- Chromatographe en phase gazeuse couplé avec un détecteur à ionisation de flamme (CG-DIF)

Le CG-DIF est un Hewlett-Packard modèle 5890. La colonne est de type HP-5 de 25 m de longueur, d'un diamètre interne de 250 μm. Le débit du gaz porteur est de 0,5 mL/min et la pression est de 9 psi. La température de l'injecteur est 250°C et la température initiale du four est de 70°C. Le premier gradient de température est de 10°C/min entre 70 et 125°C puis, de 8°C/min de 125 à 190°C. Finalement, le dernier gradient de température est de 20°C/min jusqu'à 300°C.

5.2- Analyses par CG-SM et CG-DIF

5.2.1- Extraction et dérivation

L'objectif de la méthode d'extraction est de prendre des concentrations de chloroorganiques qui sont de l'ordre de 0,1 à 5 ppm en milieu aqueux et de les ramener

à des concentrations de 10 à 50 ppm en milieu organique de manière à être dans l'intervalle de sensibilité des appareils CG-SM et CG-DIF.

Les courbes de calibration ont été produites à l'aide de préparations d'analytes pesées et conservées dans du chloroforme et/ou du cyclohexane. Cinq préparations correspondant à différentes concentrations à l'intérieur d'un intervalle de 1 à 60 ppm ont été ainsi préparées. Les calibrations ont été faites avec un standard interne, le 2,4,6-tribromophénol. Les courbes de calibration sont présentées en annexe.

Après avoir déterminé le temps de rétention relatif de chacun des analytes, les surfaces de chacun de ces pics ont été mesurées. Par la suite:

$[A] = f \times ([StdI] \times Surf.(Analyte))/Surf.(StdI)$

où:

A: Concentration de l'analyte

StdI: Standart interne

Surf.: Surface sous la courbe

f: facteur

Cette équation est du type $y = mx + b$

où $m = f$

Les paramètres m et b sont déterminés par une méthode de régression linéaire conventionnelle.

5.2.2- Méthode d'extraction #1

Dans 50 mL d'échantillon prélevés dans une ampoule à extraction de 250 mL, une quantité connue de 2,4,6-tribromophénol est ajoutée comme standard interne. L'échantillon est par la suite acidifié (pH $<$ 1) avec de l'acide chlorhydrique concentré. L'échantillon est extrait trois fois avec 30 mL d'éther. Les phases supérieures organiques sont rassemblées dans un erlenmeyer de 250 mL et séchées avec du Na_2SO_4. L'échantillon est par la suite versé dans une ampoule à extraction et filtré sous pression positive dans un ballon à col rodé de 250 mL. L'éther est évaporé à sec avec un évaporateur rotatif. Le ballon est rincé trois fois avec du chloroforme de manière à remplir une fiole jaugée de 5 mL au trait de'jauge. Un volume de cet extrait est ajouté à un volume égal de BSTFA puis laissé à une température de 70°C durant une heure. Un volume 1 μL est injecté au CG-SM et de 2 μL au CG-DIF. La quantification des congénères du TCC s'est faite à l'aide du CG-DIF et la confirmation structurale du composé a été réalisée avec le CG-SM.

5.2.3- Méthode d'extraction #2

Dans 10 mL d'échantillon, une quantité connue de 2,4,6-tribromophénol est ajoutée comme standard interne. L'échantillon est par la suite acidifié (pH $<$ 1) avec dix gouttes de HCl concentré et extrait 2 fois avec de l'éther (1.5 et 1 mL) et séché avec du Na_2SO_4 de manière à obtenir un volume final d'environ 1 mL. Un volume égal de BSTFA est ajouté à la préparation, puis laissé à une température de 70°C durant une heure. Un volume 1 μL est injecté au CG-SM et de 2 μL au CG-DIF. La quantification des congénères du TCC s'est faite à l'aide du CG-DIF et la confirmation structurale du composé a été réalisée avec le CG-SM.

6.- DOSAGE DES CHLOROPHÉNOLS PAR CLHP

6.1- Équipement et programmation du CLHP

Les chlorophénols ont aussi été analysés à l'aide d'un CLHP Waters modèle 510 équipé d'une colonne Reverse-Phase Nova-Pak C-18 avec un détecteur UV-VIS ajusté à une longueur d'onde de 220 nm. Un gradient de solvant avec 2 phases mobiles A et B a été utilisé. La phase A contenait de l'eau et de l'acide acétique dans le rapport 99,9:0,1 et la phase B contenait de l'acétonitrile et de l'acide acétique dans les proportions 99,9:0,1. La colonne était d'abord équilibrée en l'éluant avec 70% de la phase A et 30% de la phase

B à un débit de 2 mL/min durant au moins 5 minutes. Après injection, un gradient linéaire de 4 minutes est appliqué entre la phase A et la phase B, jusqu'à ce que le rapport phase A et phase B soit respectivement de 55 et 45%. Cette composition est maintenue pendant 6 minutes et la phase B pure est utilisée durant 3 minutes.

6.2- Extraction

Dans 1 mL d'échantillon prélevé, 0,5 mL d'un mélange volumique acétonitrile/acide acétique (99,6:0,3) est ajouté. La préparation est agitée au vortex puis centrifugée à 14 000 g (Centrifugeuse Canlab, modèle BiofugeA) durant 5 minutes.

7.- DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGÈNE (DCO)

Il s'agit de mesurer la quantité d'oxygène requise pour oxyder complètement toute la matière organique présente. Une concentration connue d'un puissant oxydant, soit le dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$), est ajoutée à une quantité précise d'échantillon. Après avoir laissé la réaction se compléter, l'excédent de dichromate de potassium est titré avec du sulfate d'ammonium ferreux. La différence entre la quantité de dichromate de potassium titrée et la quantité ajoutée au départ sert au calcul de la demande chimique en oxygène.

La première méthode utilisée pour la mesure de la DCO est la procédure appelée "méthode à reflux ouvert" telle que décrite par la méthode 5520 B (Standart Methods, WasteWaters, 1989). La deuxième méthode utilisée est une trousse fabriquée par la compagnie Hach (Loveland, Colorado, U.S.A.). Cette trousse comporte un réacteur qui est en réalité un support à tube chauffant. Des tubes à essai qui contiennent les réactifs peuvent être obtenus du fabricant en fonction de différents intervalles de valeur de DCO à mesurer. Les essais ont été effectués avec des tubes correspondant à 0 - 1500 et 0 - 15 000 mg O_2/L. Un échantillon de 2 mL (pour les tubes correspondant à 0 - 1500) et 0,2 mL (pour les tubes correspondants à 0 -15 000) pur ou dilué est ajouté dans les tubes. Ces derniers sont placés dans le réacteur à une température de 150°C durant 1 heure. La D.O. est ensuite mesurées à une longueur d'onde de 615 nm pour les tubes (0 -1500) et 620 nm pour les tubes (0 - 15 000).

8.- AOX

Les analyses des AOX ont été effectués par le laboratoire ANALEX INC situé à Laval (Québec).

9.- CALCUL D'ERREUR ET DE LA PROPAGATION DES ERREURS DANS LES CALCULS

Le calcul de l'erreur sur la mesure est donné par la déviation standard. Comme il s'agit d'un petit nombre d'échantillons (n=2 ou n=3), la formule utilisée sera la suivante:

$$sx = \text{Racine Carrée } ((\Sigma x^2 - x_{(moy)}^2)/(n-1))$$

L'écart type (s_x) a été utilisé pour déterminer la valeur de l'incertitude sur la mesure. Pour le calcul avec les erreurs indéterminées, la valeur de l'erreur propagée par les additions et les soustractions est déterminée par la racine carrée de la somme des erreurs au carré de chacune des mesures effectuées:

$$s^2_y = s^2_a + s^2_b + s^2_c$$

Exemple de calcul:

Pour additionner et/ou soustraire une suite de valeurs où l'erreur est indéterminée:

$(25 \pm 5) + (32 \pm 4) + (21 \pm 7) = 78 \pm 9$

En effet, $5^2 + 4^2 + 7^2 = 90 ===> (90)^{1/2} = 9{,}48 = 9$

Pour multiplier et/ou diviser une suite de valeurs où l'erreur est indéterminée:

$(A \pm s_A \text{ X } B \pm s_B)/(C \pm s_C) = Y \pm s_Y$

Il faut d'abord déterminer les erreurs relatives de chacun des termes:

On a $(s_A)_r = s_A/A$, $(s_B)_r = s_B/B$ et $(s_C)_r = s_C/C$

Par la suite il faut calculer la variance relative de cette manière:

$(s_Y)^2_r = (s_A)_r^2 + (s_B)_r^2 + (s_C)_r^2$

Exemple de calcul:

$(30 \pm 4) \text{ X } (12 \pm 3)/(5 \pm 2) = 72 \pm s_Y$

$(s_A)_r = s_A/A = 4/30 = 0,13$

$(s_B)_r = s_B/B = 3/12 = 0,25$

$(s_C)_r = s_C/C = 2/5 = 0,4$

$(s_Y)^2_r = (0,13)^2 + (0,25)^2 + (0,4)^2 = 0,24$

$(s_Y)_r = (0,24)^{1/2} = 0,49$

$s_Y = 0,49 \text{ X } 72 = 35$

Donc:

$(30 \pm 4) \text{ X } (12 \pm 3)/(5 \pm 2) = 72 \pm 35$

Les données utilisées pour l'exemple du calcul de la propagation de l'erreur dans les calculs de rendements proviennent du Tableau I. 19,0 $\pm$0,1 μM de TeCC est présent au départ et on obtient 1,33 $\pm$0,1 μM après avoir soumis la solution à une dose d'irradiation de 0,5 kGy.

Calcul du rendement:

Rendement = (19,0 - 1,33)/19,0 X 100 = 93,0 %

Calcul de l'erreur:

Il s'agit d'une soustraction suivie d'une division. L'erreur sur la soustraction (s_S) sera déterminée selon:

$$s_S = ((0,1)^2 + (0,1)^2)^{1/2} = (0,02)^{1/2} ====> 0,141$$

Par la suite, l'erreur sur la division (s_D) est déterminée:

$$(s_D)_r^2 = (0,141/17,69)^2 + (0,1/19,02)^2 = 9,16 \text{ X } 10^{-5}$$

$$(s_D)_r = 9,57 \text{ X } 10^{-3}$$

$$s_D = 9,55 \text{ X } 10^{-3} \text{ X } 0,9301 = 8,9 \text{ X } 10^{-3}$$

Comme l'erreur est exprimée en pourcentage (%) ce résultat est multiplié par 100 pour donner 0,89 %. Donc le résultat final exprimé avec l'erreur causée par la propagation des erreurs dans les calculs sera: 93,0 $\pm$0,9 % de dégradation.

10.- BIORÉACTEURS

10.1- Bioréacteur à boue activée en alimentation continue

Ce réacteur a été conçu pour acclimater les bactéries à la dégradation du TCC et du PCP. Il était constitué d'une bouteille de verre de 1 litre. Le volume de liquide était de 900 mL et le réacteur était muni d'une trappe à oxygène constituée de 2 bouteilles de verre de 700 mL. Il était incubé dans une pièce à 29°C (Figure 5).

10.2- Bioréacteur tubulaire à film fixe en alimentation continue

10.2.1- Préparation du support

Des billes de verre d'un diamètre de 5 mm ont été choisies comme support de préférence au gravier parce que celles-ci facilitent le dégagement gazeux et assurent l'uniformité de la surface de contact entre le biofilm et la phase liquide dans le réacteur. Pour que ce support puisse permettre une bonne adhérence aux bactéries, les billes de verre

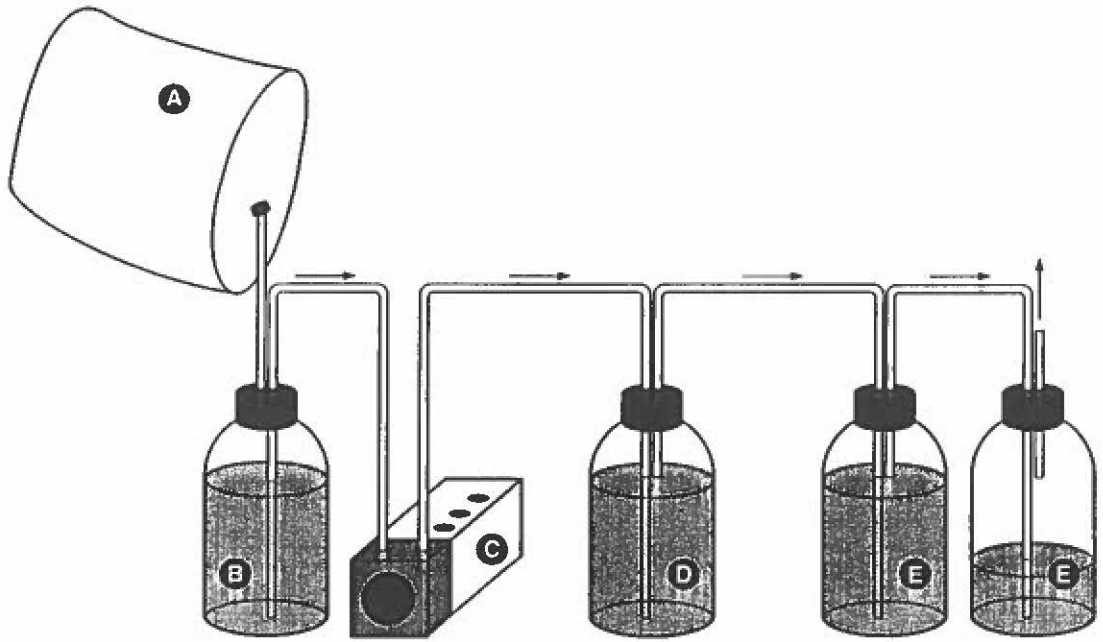


Figure 5: Schéma du bioréacteur à boue activée en alimentation continue.

Ⓐ Sac de gaz (N_2, CO_2, H_2); Ⓑ Réservoir d'alimentation; Ⓒ Pompe péristaltique;
Ⓓ Bioréacteur; Ⓔ Bouteille anti-reflux et vidange.

ont été traitées avec des vapeurs d'acide fluorhydrique à la température ambiante. Les billes sont déposées dans le fond d'un pot de plastique de 1 litre puis recouvertes d'un creuset de plastique de 50 mL contenant environ 30 mL de HF. Le pot est ensuite fermé hermétiquement. Au bout de 4 heures les billes sont agitées vigoureusement. Avant la fin de la période de 8 heures l'acide sur les billes est neutralisé avec une solution saturée de bicarbonate de sodium, et la rugosité des billes est vérifiée avec un macroscope. Trois périodes de 8 heures furent nécessaires pour obtenir la rugosité désirée.

10.2.2- Bioréacteur tubulaire

Un réacteur tubulaire en verre composé d'un cylindre de volume de 357 mL et d'un réservoir à échantillonnage de 140 mL a été conçu (Figure 6). Le cylindre contient les billes de verre préalablement traitées. Ces billes occupent 164 mL de la colonne. Le volume total de liquide dans le réacteur est de 190 mL dans la colonne et de 140 mL dans le réservoir à échantillonnage. Le volume total du réacteur est de 350 mL. Le réacteur est rempli avec 240 mL de milieu de culture contenant 10 ppm de PCP et 5 ppm de TCC et 110 mL du réacteur à boue activée. Le réacteur est placé à l'obscurité à une température de 37°C avec une recirculation moyenne de 50 mL/min sans autre ajout de substrat durant 3 jours. Par la suite, le réacteur est progressivement soumis à une recirculation de plus en plus élevée (280 mL/min pour un taux de recirculation d'environ 1000) de manière a assurer une bonne homogénéité du fluide et de minimiser les zones mortes. Ce réacteur

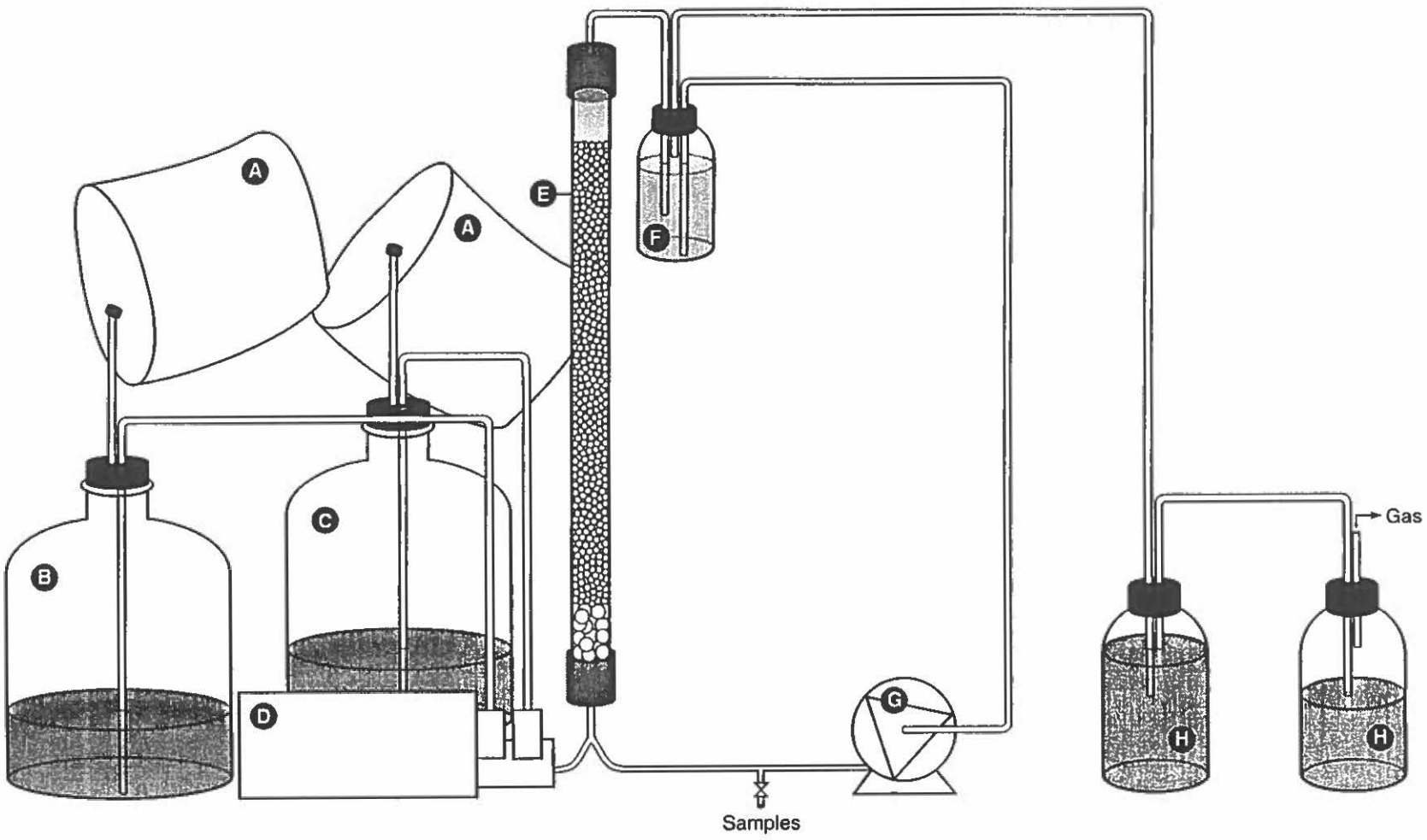


Figure 6: Schéma du bioréacteur tubulaire à film fixe en alimentation continue.

Ⓐ Sac de gaz (N_2, CO_2, H_2); Ⓑ Réservoir 1; Ⓒ Réservoir 2; Ⓓ Pompe péristaltique d'alimentation; Ⓔ Réacteur à film fixe; Ⓕ Réservoir d'échantillonnage; Ⓖ Pompe à recirculation; Ⓗ Bouteille anti-reflux et vidange.

tubulaire à film fixe dans ces conditions devrait se comporter comme un réacteur infiniment mélangé soit un CSTR (Continuous Stirred-Tank Reactor) pour ce qui a trait à son comportement hydraulique (Hill, 1977) ce qui facilitera l'interprétation des résultats obtenus. De plus, la turbulence créée par la recirculation élevée favorisera le transfert de masse. La recirculation est par la suite réduite à 180 mL/min. Les pompes utilisées sont de la compagnie Cole Palmer Masterflex.

10.3- Prélèvement des échantillons

Les échantillons sont prélevés directement, soit dans la bouteille du bioréacteur à boue (Figure 5) ou dans le réservoir à échantillonnage du bioréacteur à film fixe (Figure 6) puis refroidis rapidement à 4°C pour être analysés dans les 72 heures.

11.- CONCEPT ET CALCUL DU TEMPS DE RÉSIDENCE HYDRAULIQUE (τ).

11.1- Courbe de distribution des temps de résidence hydraulique (DTR) pour les CSTR

Par opposition aux réacteurs de type lot (batch) pour lequel le temps de contact des réactifs est égal au temps d'incubation, les réacteurs en continu impliquent une entrée et une sortie de matériel et par conséquent un temps de contact à l'intérieur de ceux-ci. Comme les expériences ont été effectuées dans des réacteurs en continu en fonction du

temps de résidence hydraulique, il importe ici de préciser ce concept. Le temps de résidence hydraulique est obtenu à partir de la construction de courbes de distribution des temps de résidence hydraulique (DTR). Il s'agit ici de déterminer le temps durant lequel le fluide a été en contact avec les autres substances et microorganismes présents dans un réacteur en continu. Pour construire ces courbes, il faut faire entrer une concentration connue (C_o) d'un marqueur inerte, comme le chlorure de lithium (LiCl), dans un réacteur, de volume V_r, à un débit constant (F) et mesurer la concentration (C_t) de celui-ci dans le réacteur en fonction du temps (t). À partir de ces résultats, on peut tracer un graphique du rapport de la différence entre la concentration dans le réacteur (C_t) et la concentration initiale présente dans le réacteur (C_i), et de la différence entre la concentration du marqueur à l'entrée (C_o) et la concentration (C_i) en fonction du temps (t). La Figure 7 illustre la courbe qui devrait être obtenue pour un réacteur de type CSTR avec un τ de 2 jours. Cette courbe est mathématiquement décrite par une fonction $\mathcal{F}_{(t)}$ appellée "réponse à l'entrée d'un traceur en intervalle unitaire". Cette fonction est représenté par l'équation suivante.

$$\mathcal{F}_{(t)} = (C_t - C_i)/(C_o - C_i) = 1 - e^{-(F/Vr)t}$$

Si la concentration initiale du traceur dans le réacteur (C_i) est égale à zéro, l'équation devient:

$$\mathcal{F}_{(t)} = C_t/C_o = 1 - e^{-(F/Vr)t}$$

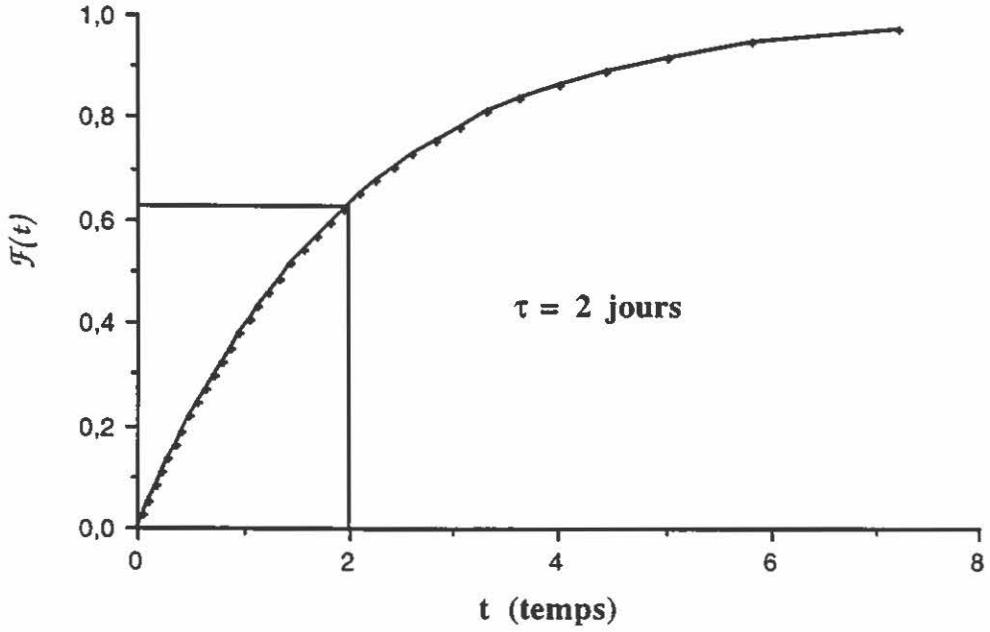


Figure 7. Courbe de distribution des temps de résidence hydraulique pour les CSTR

Dans les réacteurs en continu infiniment mélangés (CSTR) idéaux, le temps de résidence hydraulique (τ) a été arbitrairement déterminé comme:

$\tau = V_r/F$ où:

τ: temps de résidence hydraulique (jours)

V_r: volume du réacteur (mL)

F: quantité de liquide traité par le réacteur par unité de temps (mL/jours)

Ce qui signifie que quand t est égal à V_r/F le terme $(F/V_r)t$ est égal à 1, ce qui se traduit par:

$$\mathscr{F}_{(t)} = C_t/C_o = 1 - e^{-1} = 0{,}63$$

Grâce à la construction de ce graphique, le temps de résidence hydraulique réel ($\tau_{réel}$) est défini comme la valeur du temps (t) quand $\mathscr{F}_{(t)}$ est égal à 0,63. Si la valeur de $\tau_{réel}$ qui a été déterminée expérimentalement avec ce graphique n'est pas égale à la valeur trouvée pour les systèmes idéaux (τ), c'est que le système n'est pas idéal. La principale déviation à l'idéalité d'un système de réacteur provient du fait qu'un système mal agité crée des zones mortes, c'est-à-dire des zones où un volume de liquide (V_m) ne circule pas. Ce qui se traduit par un volume réel de réacteur plus petit que celui calculé au départ. Par conséquent le temps de résidence hydraulique réel du fluide se trouve affecté.

$$\tau_{réel} = (V_r - V_m)/F$$

Par conséquent le temps de résidence réel est toujours égal ou inférieur au temps de résidence du CSTR idéal:

$$\tau_{réel} < \tau$$

Pour minimiser ce type d'erreur et pour éviter d'avoir à effectuer des expériences visant à déterminer le temps de résidence hydraulique réel, le réacteur a été idéalisé en le soumettant à une recirculation du fluide très élevée.

12.- IRRADIATION

12.1- Irradiateur

Les irradiations ont été effectuées à l'aide d'un GammaCell 220 à des doses variant entre 0,25 et 40 kGy. Le débit de dose se situait entre 90,7 et 111,6 Gy/min.

12.2 - Préparation des solutions

12.2.1- Solutions avec l'effluent

L'effluent est ajusté à un pH neutre avec une solution de NaOH 1N. L'échantillon est par la suite filtré par aspiration. Environ 750 mL de ce filtrat sont versés dans un ballon jaugé de 1 litre où une quantité d'approximativement 5 mg de TCC est ajoutée. Le ballon est finalement placé dans un bain à ultrasons pendant 15 min.

12.2.2- Solutions avec l'eau pure

Dépendamment des concentrations de chlorocatéchols désirées, une quantitée déterminée de ce chlorocatéchol est ajoutée dans un ballon jaugé. Cet analyte peut être préalablement dissous dans un volume d'éthanol absolu de façon à obtenir une

concentration finale de 1 % d'éthanol dans la solution ou dissous dans de l'eau distillée. Le ballon est finalement placé dans un bain à ultrasons durant 15 minutes. Si nécessaire le pH de la solution est ajusté à la neutralité avec une solution de NaOH 1N.

12.2.3- Irradiation des échantillons

Des bouteilles d'environ 100 mL ont été remplies à 80 à 90 % de leur capacité avec la préparation à irradier. Les bouteilles sont fermées hermétiquement et irradiées à la température de la pièce.

13.- LOGICIELS UTILISÉS

Le logiciel *Hyperchem v.4.5* a été utilisé pour faire le calcul des charges sur les atomes de carbone qui composent les chlorocatéchols. Les calculs des affinités électroniques ont été effectués à l'aide de la méthode AMPAC/MOPAC qui fait partie du logiciel *InsighII v.95.0.*

RÉSULTATS

1.- DESCRIPTION DE L'EFFLUENT

L'effluent qui a servi à l'étude contenait 0,3 ppm de 3,4,5-TCC identifié par CG-SM. Le chromatogramme de l'effluent (Figure 8) montre un pic à 519 secondes tel qu'observé avec un standard de 3,4,5-TCC. Le spectre de masse correspondant à ce pic (Figure 9) est identique à celui obtenu avec un standard de 3,4,5-TCC. L'ion moléculaire de 356 uma correspondant au poids moléculaire de ce produit dérivé avec du BSTFA est présent. A cause de la très faible quantité de composés chloroorganiques présents et afin de pouvoir étudier plus précisément les phénomènes de dégradation, l'effluent a été fortifié avec environ 5 ppm ($\approx$ 20 μM) de TeCC. La couleur de l'effluent était jaunâtre et un précipité était présent. La valeur de la DCO de l'effluent était autour de 1500 mgO_2/L

2- COURBES DE CALIBRATIONS

La grande majorité des dosages ont été effectués avec le CG-DIF, le CG-SM n'ayant été utilisé que pour confirmer la présence des produits. Cependant, puisqu'il a été impossible de bien séparer le 3- du 4-MCC avec le CG-DIF à cause du faible débit du gaz porteur, la quantification de ces deux produits a été effectuée à l'aide du CG-SM. Les spectres de masse et les courbes de calibrations des différents analytes dérivés avec le BSTFA sont donnés en annexe. Les facteurs de réponse des chlorocatéchols avec un détecteur à capture d'électrons varient énormément en fonction du nombre d'atome de

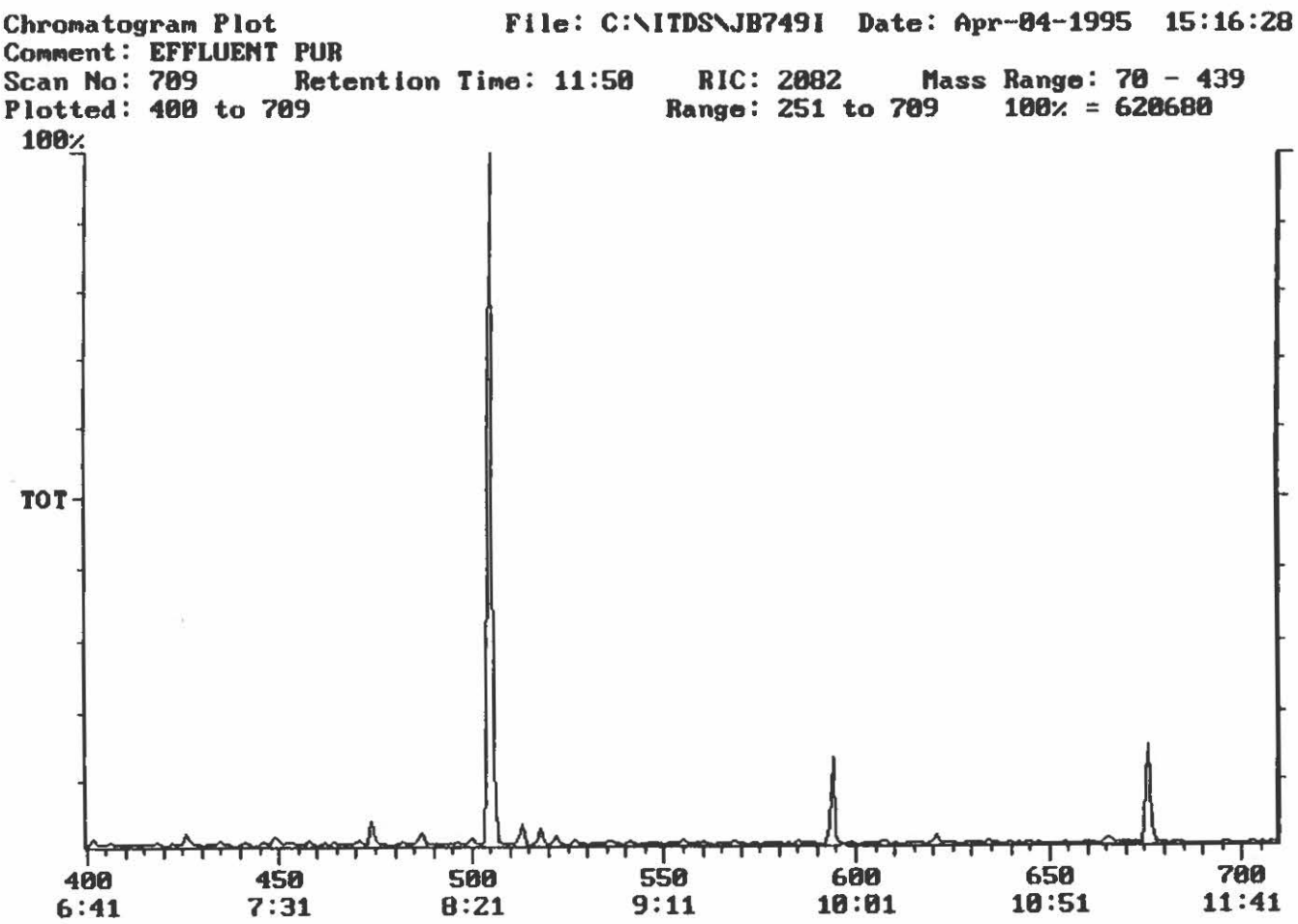


Figure 8: Chromatogramme d'un extrait de l'effluent sur CG/SM

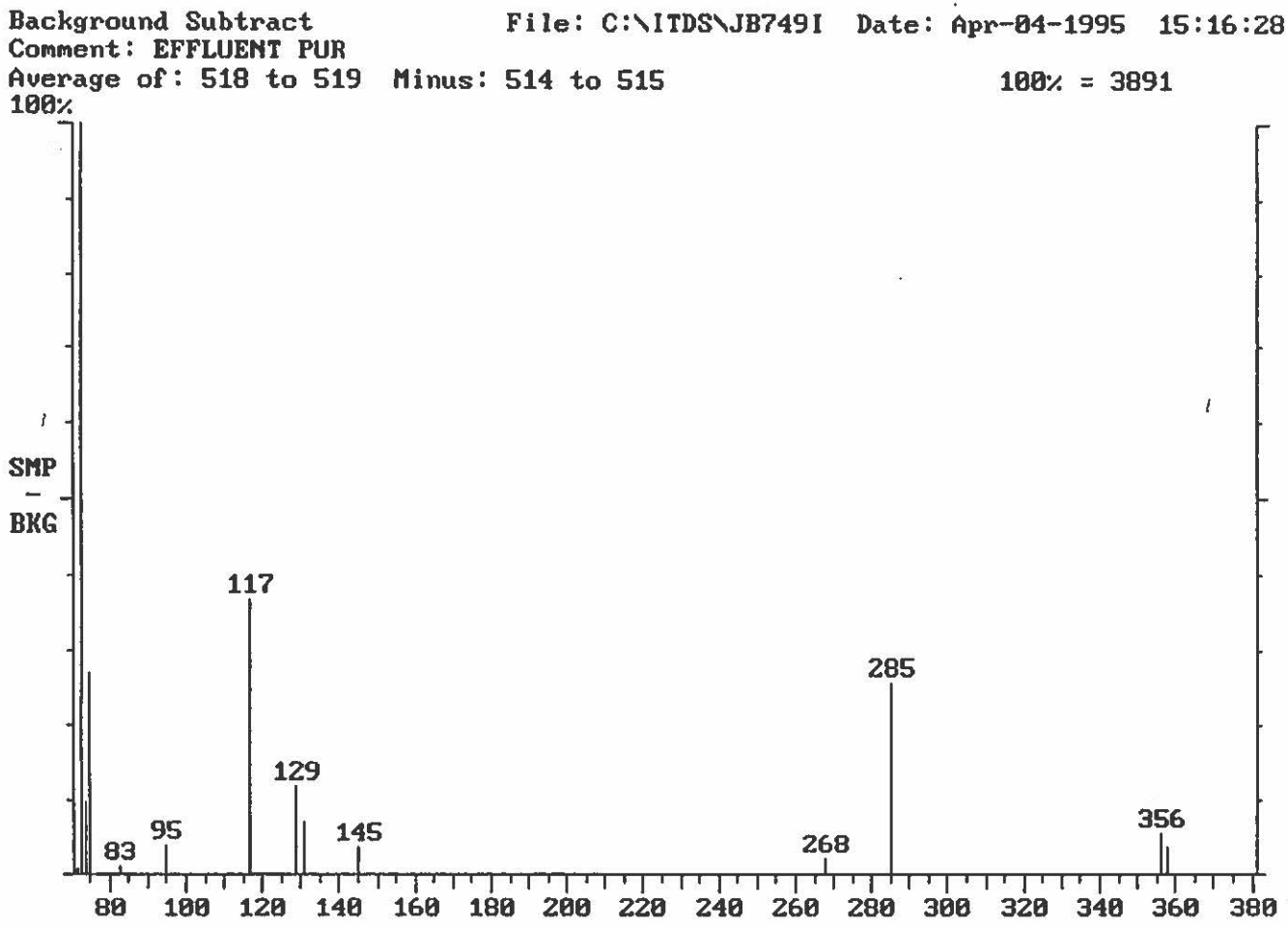


Figure 9: Spectre de masse du pic à un temps de rétention de 518 secondes correspondant au 3,4,5-TCC

chlore sur la molécule. Cette méthode d'analyse a été abandonnée parce que seuls les produits fortement chlorés (3 et 4 atomes de chlore) étaient quantifiables par cet équipement.

Les courbes de calibrations ont été effectuées en janvier 1995 et des déviations maximales de 11 % ont été observées en mai 1995. Les facteurs de réponse varient de manière inversement proportionnelle au nombre d'atomes de chlore contenu sur la molécule (Figure 10).

3.- TRAITEMENT DE L'EFFLUENT ET DE SOLUTIONS AQUEUSES DE CHLOROCATÉCHOL PAR IRRADIATION GAMMA

3.1- Effet de l'isopropanol et de l'éthanol sur l'irradiation gamma du tétrachlorocatéchol

Le Tableau I illustre les effets de l'isopropanol et de l'éthanol avec une dose d'irradiation de 0,5 kGy sur une solution aqueuse contenant 19,02 μmol de TeCC. L'irradiation du TeCC dans l'eau pure cause une dégradation de 93 % du produit de départ sans qu'aucun intermédiaire de dégradation n'ait été observé. L'irradiation de la même solution avec l'ajout d'isopropanol ou d'éthanol donne des dégradations du TeCC de l'ordre de 57 % dans les deux cas. Dans ces deux dernières expériences les deux TCC

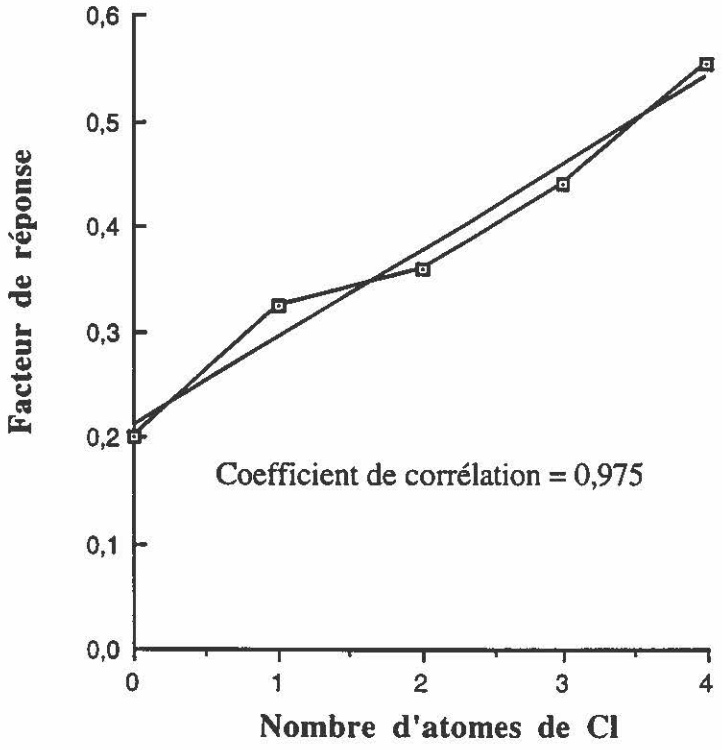


Figure 10. Variation du facteur de réponse des chlorocatechols en fonction du nombre d'atomes de chlore avec le D.I.F.

Tableau I: Dégradation du TeCC dans une solution aqueuse irradiée à 0,5 kGy

Milieu	[TeCC] Initiale		[TeCC] Finale		Dégradation[a] Finale		[3,4,5 -TCC] Généré		[3,4,6 -TCC] Généré		Disparition[b] Globale	
	µM	±µM	µM	±µM	%	±%	µM	±µM	µM	±µM	%	±%
Eau pure	19,0	±0,1	1,3	±0,1	93,0	±0,0	0,0	-	0,0	-	93,0	±0,9
Isopropanol 1%	19,0	±0,1	8,2	±0,1	57,1	±0,0	1,7	±0,1	1,7	±0,1	39,3	±1,7
Éthanol 1%	19,0	±0,1	8,3	±0,3	56,5	±1,7	1,9	±0,2	1,6	±0,3	38,4	±4,3

a) Dégradation du produit de départ

b) Disparition du produit de départ moins la quantité d'intermédiaires observés

intermédiaires sont observés dans des proportions similaires. En tenant compte des quantités de TCC observées, la disparition globale du produit de départ devient 39 et 38 %.

3.2- Irradiation du tétrachlorocatéchol dans l'eau et l'effluent avec 1 % d'éthanol

Les Figures 11 et 12 illustrent la dégradation du TeCC dans l'eau et dans l'effluent, avec 1% d'éthanol et montrent les concentrations de tous les intermédiaires formés en fonction de la dose d'irradiation. Une dose de plus de 20 kGy est nécessaire pour éliminer tous les chlorocatéchols générés dans l'eau et une dose de 80 kGy est suffisante pour une dégradation complète dans l'effluent. Les pertes sur les bilans de masse des chlorocatéchols varient de 33 à 78 % en fonction de la dose.

3.3- Établissement d'un chemin de dégradation

Afin d'étudier le chemin de dégradation du TeCC par la voie de déchloration réductive du TeCC par l'électron solvaté, des solutions aqueuses des différents chlorocatéchols intermédiaires ont été fortifiées avec 1% d'éthanol. Le Tableau II illustre la dégradation de ces intermédiaires par une dose d'irradiation gamma de 0,25 kGy. A cette faible dose d'irradiation seuls les premiers intermédiaires issus d'une première déchloration apparaissent. Ces résultats sont résumés à la Figure 13 dans un schéma de

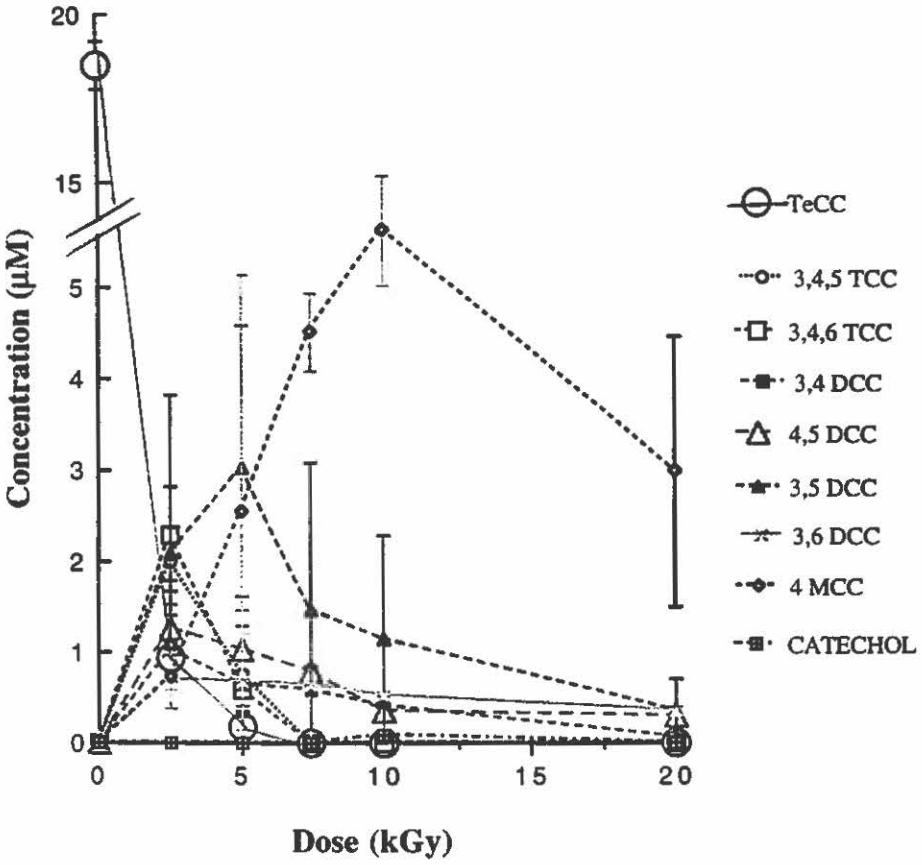


Figure 11. Dégradation du TeCC dans l'eau contenant 1 % d'éthanol sous l'effet de l'irradiation gamma

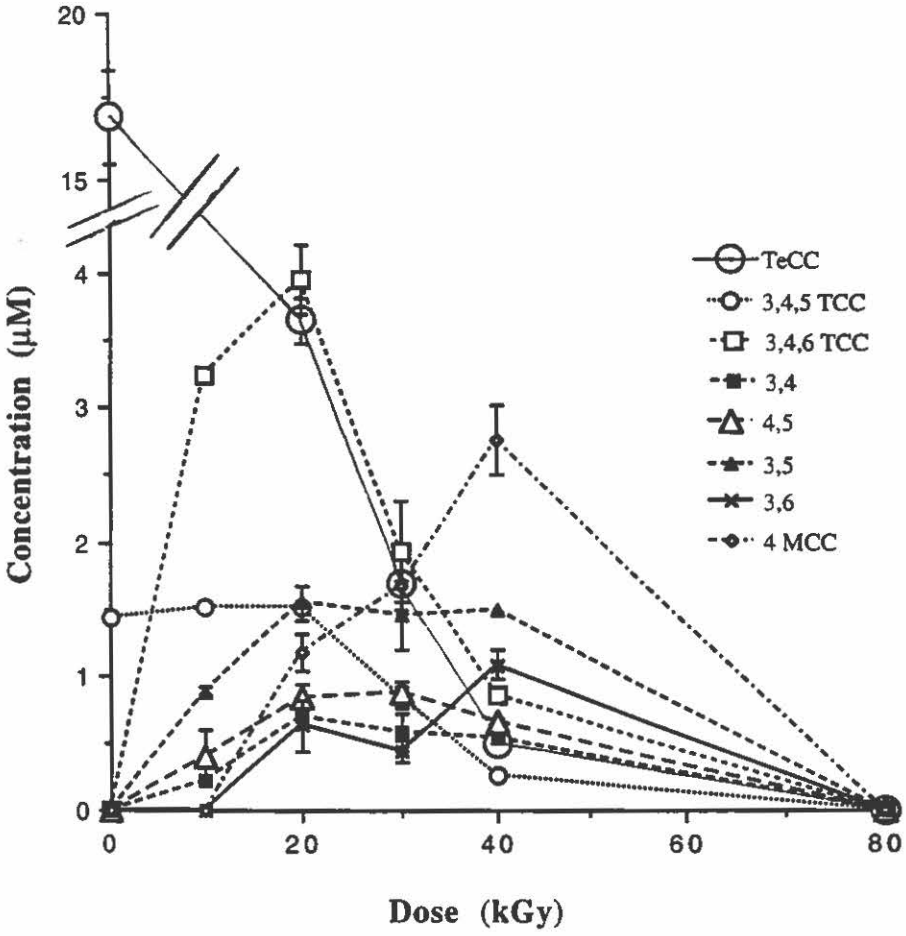


Figure 12. Dégradation du TeCC dans l'effluent contenant 1% d'éthanol sous l'effet de l'irradiation gamma

Tableau II: Dégradation des chlorocatéchols dans une solution aqueuse contenant 1 % d'éthanol irradiée à 0,25 kGy

Composé	[Initiale]		[Finale]		Dégradation		Disparition Globale	
	(μM)	±(μM)	(μM)	±(μM)	%	±%	%	±%
TeCC	124,3	±17,6	88,9	±0,9	28,5	±14,7	17,1	±14,4
3,4,5-TCC	83,3	±2,5	68,4	±0,1	17,9	±3,1	6,0	±3,0
3,4,6-TCC	134,5	±1,0	113,6	±2,7	15,5	±2,2	8,7	±2,3
4,5-DCC	116,4	±5,8	112,2	±2,1	3,6	±5,3	0,2	±5,6
3,5-DCC	128,7	±4,3	124,4	±4,5	3,3	±4,8	0,6	±4,8
3,6-DCC	41,9	±2,3	34,0	±1,2	18,8	±6,2	14,1	±6,4
3,4-DCC	51,4	±2,3	45,7	±2,7	11,1	±6,9	7,7	±8,3

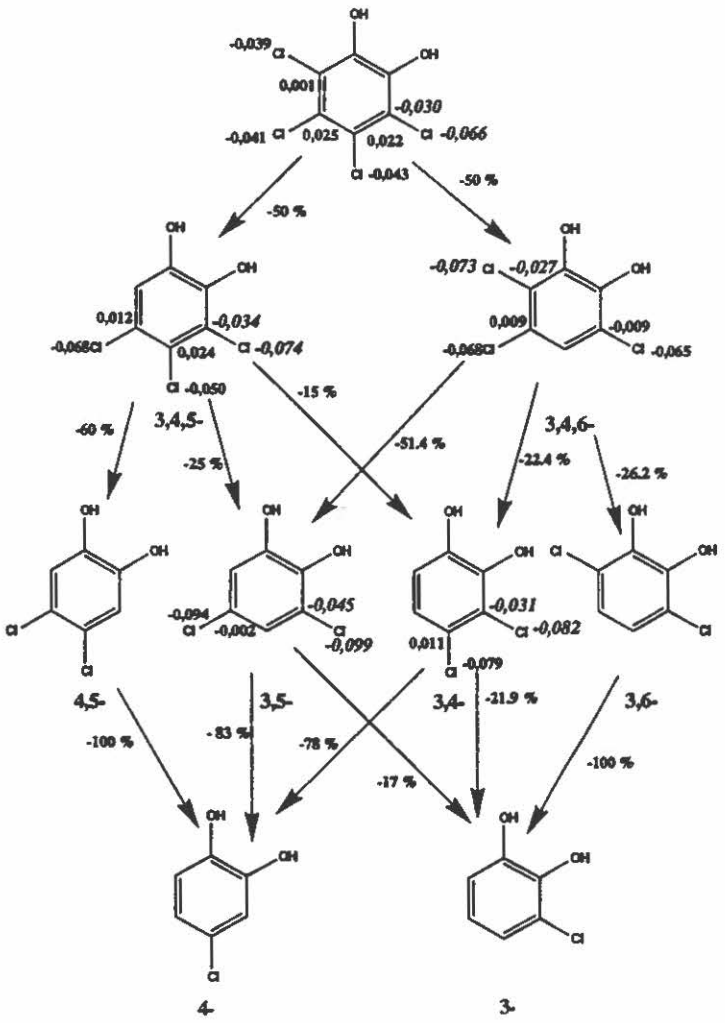


Figure 13. Chemin de dégradation du tétrachlorocatéchol sous l'effet de l'irradiation gamma dans l'eau contenant 1 % d'éthanol ainsi que les valeurs des charges sur les atomes de carbone et de chlore.

chemin de dégradation du TeCC dans des conditions de déchloration réductrice. La dose optimale d'irradiation (0,25 kGy) a été déterminée avec le TeCC comme produit de départ. La dose choisie a été celle qui permettait d'obtenir seulement les produits de la première déchloration et un pourcentage de dégradation du TeCC de départ de 30 % au maximum. Les valeurs de charge électronique sur chacun des atomes de carbone ont été calculées à l'aide du logiciel *HyperChem v.4.5* (IBM).

3.4- Effet du nombre d'atomes de chlore sur le rendement de la dégradation

Les chlorocatéchols du Tableau II qui sont ombragés sont à des concentrations initiales similaires et ont été utilisés pour établir une relation entre le pourcentage de dégradation et le nombre d'atomes de chlore sur la molécule à dégrader (Figure 14). Une relation linéaire est obtenue dans laquelle le pourcentage de dégradation augmente avec le nombre d'atomes de chlore.

3.5- Irradiation du tétrachlorocatéchol dans l'effluent pur

La Figure 15 illustre l'effet de l'irradiation gamma sur la dégradation du TeCC dans l'effluent. La concentration initiale de TeCC était de 5 ppm. Il faut 10 kGy pour éliminer 80 % des chlorocatéchols et 30 kGy pour une élimination complète sous le seuil de détection des appareils CG-SM et CG-DIF. Les intermédiaires générés étaient le 3,4,5- et

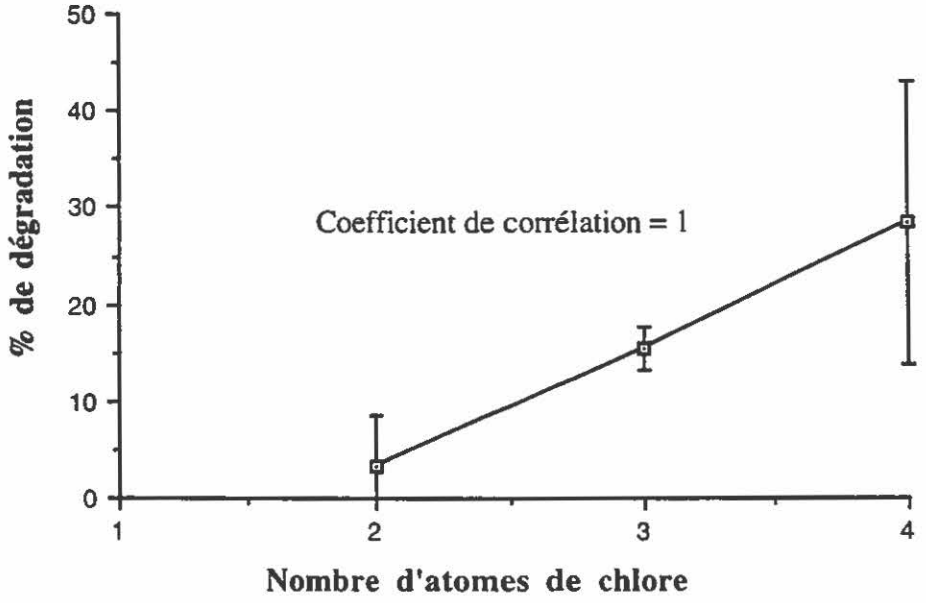


Figure 14. Variation du pourcentage de dégradation des chlorocatéchols par irradiation gamma en fonction du nombre d'atomes de chlore des composés irradiés

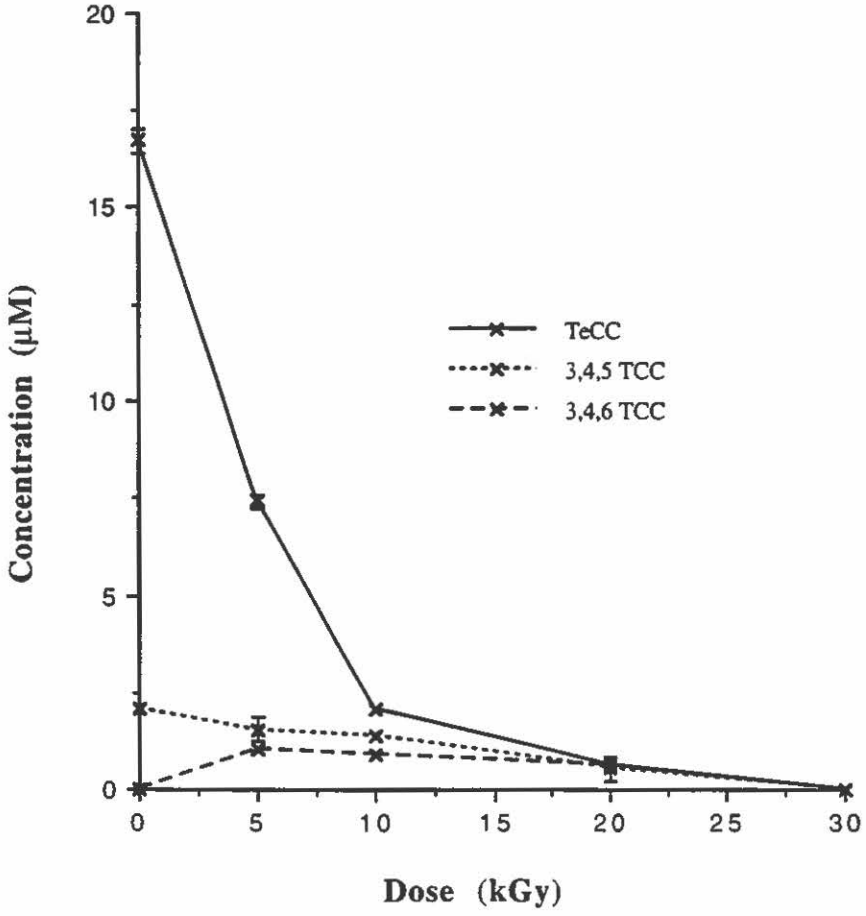


Figure 15. Effet de l'irradiation gamma sur la dégradation du TeCC dans l'effluent pur.

le 3,4,6- TCC dans des rapports de près de 1:1.

3.6- Effet de l'irradiation de l'effluent sur la DCO

Avec une dose de 40 kGy il n'a été possible de réduire la DCO que de 5 % à partir d'une quantité initiale de 1548 mg O_2/L.

3.7- Effet de l'irradiation sur les AOX

Une dose de 20 kGy élimine plus de 50 % des AOX présents initialement (de 64 mg/L à 27 mg/L). Une dose de 40 kGy les élimine jusqu'à 73 %.

3.8- Effet de l'irradiation sur la toxicité

Les analyses de la toxicité par *Phosphobactérium phosphoreum* n'ont pas démontré de changement significatif de la toxicité, celle-ci étant au départ faible (Tableau III).

Tableau III. Effet de l'irradiation sur la toxicité de l'effluent.[a]

Essai	Effluent non-traité		10 kGy		20 kGy		40 kGy	
	CI_{50} (%) 5 minutes[b]	CI_{50} (%) 15 minutes	CI_{50} (%) 5 minutes	CI_{50} (%) 15 minutes	CI_{50} (%) 5 minutes	CI_{50} (%) 15 minutes	CI_{50} (%) 5 minutes	CI_{50} (%) 15 minutes
1	32	21	28	21	25	19	25	19
2	30	18	31	23	28	21	28	20
Moy.	31	20	30	22	26	20	26	19

a) Selon Microtox

b) Les échantillons ont été exposés durant 5 et 15 minutes

4.- TRAITEMENT DE L'EFFLUENT PAR RÉACTEUR ANAÉROBIE

4.1- Organigramme des expériences sur le réacteur à film fixe

Les expériences ont été effectuées selon cette suite stratégique:

1- Formation du biofilm

2- Acclimatation à l'effluent

A- 25% de l'alimentation du réacteur est composé de l'effluent.

B- 50% de l'alimentation du réacteur est composé de l'effluent.

C- 100% de l'alimentation du réacteur est composé de l'effluent.

3- Expérience avec l'effluent irradiée avec une dose de 0,25 kGy.

4.2- Formation du biofilm et acclimatation à l'effluent

Le Tableau IV illustre les performances du réacteur durant les premiers 168 jours. Cette période correspond à la formation du biofilm ainsi qu'à l'acclimatation des bactéries à l'effluent. Le taux de recirculation est passé de 30 à 280 mL/min au cours des premiers 60 jours et a été maintenu à 280 mL/min jusqu'au jour 216 de l'expérience. Les fluctuations à l'entrée du réacteur sont dûes à des problèmes avec la pompe d'alimentation. Le 3,4,5-TCC, le 3,4,6-TCC, le 3,5-DCC et le 4,5-DCC ont été détectés à moins de 1 ppm.

Tableau IV. Suivi du réacteur à film fixe durant la période d'acclimatation

Jours	Réservoirs[a]			τ	Concentration à l'entrée du réacteur			Rendement		
	A Milieu de culture + source de carbone		B % d'effluent dilué avec de l'eau	(jours)	PCP (mg/l)	TeCC (mg/l)	DCO (mgO_2/l)	PCP %	TeCC %	DCO %
	Glucose	Formiate								
0-61	1 g/L	2,24 g/L	-	1,9-2,7	5 - 9	1,9 - 3,5	-	>99	>89-99	-
62 - 68	1 g/L	2,24 g/L	50	1,9	9,2	4,57	n.d.[b]	n.d.	93	n.d.
68 - 81	1 g/L	2.24 g/L	50	2,1	9,2	4,57	n.d.	n.d.	0	n.d.
81 - 94	1.5 g/L	3,5 g/L	50	2,1	n.d.	5,06	n.d.	n.d.	45,8	n.d.
94 - 107	1.5 g/L	3,5 g/L	50	2,5	3,08	4,15	1278	n.d.	96	24,7
107 - 115	1.5 g/L	3,5 g/L	50	2,2	3,08	4,15	n.d.	>99	93,3	n.d.
115 - 136	1.5 g/L	3,5 g/L	50	1	3,28	4,84	1368	>99	95,9	51
137 - 140	1.5 g/L	3,5 g/L	100	1	0	5,6	n.d.	-	91	n.d.
140 - 148	1 g/L	2,24 g/L	100	1	0	5,6	1045	-	83	28,6
148 - 165	1 g/L	2,24 g/L	100	2,2	0	5,1	1420	-	83,5	52
165 - 168	1 g/L	2,24 g/L	100	1	0	5,1	1533	-	72	53

a) Le milieu de culture dans le réservoir A est mélangé avec l'effluent contenu dans le réservoir B à l'entrée du réacteur dans un rapport de 1/1 (voir la Figure 6)

b) Non déterminé

Durant toute cette période seul les 3,4,5-TCC, le 3,4,6-TCC, le 3,5-DCC et le 4,5-DCC ont été détectés

4.3- Performances du réacteur pour la dégradation du TeCC

Le Tableau V illustre les performances du réacteur pour l'enlèvement du TeCC de l'effluent après la période de formation du biofilm dans le réacteur. La première partie du Tableau V illustre les performances du réacteur alimenté avec de l'effluent dilué à 50 % avec du milieu de culture à son entrée. Des taux d'enlèvement des chlorocatéchols totaux variant entre 47 et 75 % ont été obtenus avec des temps de résidence hydraulique de 0,6 à 1,4 jours. La différence entre les concentrations initiales de chlorocatéchols totaux et celle du TeCC rajouté provient de la faible quantité de 3,4,5-TCC présent dans l'effluent.

La seconde partie du Tableau V illustre l'enlèvement du TeCC ajouté avec l'effluent pur comme alimentation ainsi que les chlorocatéchols totaux générés, sans dilution avec le milieu de culture. Des performances de 48 à 53 % ont été mesurées avec des temps de résidence de 1,9 à 2,6 jours. Avec l'effluent pur, seul le TeCC, le 3,4,5-TCC et le 3,4,6-TCC sont détectés. La troisième partie du Tableau V illustre l'enlèvement du TeCC ajouté à l'effluent contenant du formiate de sodium comme seule source de carbone ajoutée. Des rendements de 24 à 59 % ont été mesurés avec des temps de résidence hydraulique de 2 à 2,5 jours. De plus, à partir de la période du 216^{ième} jours, la recirculation a été ramenée à 162 mL/min. Puisque l'effluent n'était pas stérilisé et était incubé à 37°C durant une dizaine de jours, il fallait s'assurer qu'aucune dégradation du TeCC dans le réservoir due

Tableau V: Suivi de l'enlèvement des chlorocatéchols par le réacteur anaérobie à film fixe

Jours	Alimentation Mélange	Source de Carbone	ENTREE TeCC µM	±	SORTIE TeCC µM	±	RENDEMENT sur TeCC %	±	ENTREE Chlorocatéchols µM	±	SORTIE Chlorocatéchols µM	±	RENDEMENT Global %	±	τ Jours
		B: Glucose													
205-210	A[a]: Effluent	(1 g/L)	17,4	0,2	3,8	0,3	78	2	18,0	0,3	4,7	0,7	74	4	1,2
211-215	+	+	17,4	0,2	3,2	0,1	81	2	18,0	0,3	4,5	0,1	75	2	1,4
216-220[b]	B: Milieu de	Formiate de	19,3	0,3	3,7	0,1	81	2	19,3	0,3	5,0	0,3	74	3	1,1
221-225	culture	sodium	19,3	0,3	7,1	0,5	63	3	19,3	0,3	7,5	0,5	61	3	0,6
226-232		(2,3 g/L)	20,7	0,1	10,8	0,1	48	1	20,8	0,3	11,0	0,1	47	2	0,7
		A: Glucose													
233-243	A: Effluent	(0,5 g/L)	24,5	0,3	8,2	0,1	66	2	24,5	0,3	8,2	0,1	66	2	1,9
244-246	+	Formiate de	17,7	0,3	8,6	0,0	52	2	18,9	0,4	9,3	0,0	51	2	2,1
247-248	Source de	sodium	17,7	0,3	9,0	0,0	49	2	18,9	0,4	9,9	0,0	48	2	2,3
249-254	Carbone	(1,15 g/L)	17,7	0,3	7,8	0,1	56	2	18,9	0,4	8,8	0,4	53	3	2,6
	A: Effluent	A: Formiate													
255-260	+	de sodium	21,5	0,9	15,6	0,0	28	4	22,8	1,2	17,3	0,0	24	5	2,5
261-262	Source de	(0,4 g/L)	21,5	0,9	9,4	0,0	57	5	22,8	1,2	9,4	0,0	59	6	2,0
263-268	Carbone		21,5	0,9	8,7	0,0	59	5	22,8	1,2	9,8	0,0	57	6	2,0

a) Réservoir A et réservoir B de la Figure 6. Les contenus de ces réservoirs sont mélangés à l'entrée du réacteur dans un rapport de 1/1

b) Le taux de recirculation est passé de 260 mL/min. à 160 mL/min.

à une présence microbienne ne pouvait être mise en cause. Pour ce faire un échantillon d'effluent pur a été préparé avec tous les sels et minéraux du milieu de culture normalement utilisé, l'oxygène a été éliminé et le tétrachlorocatéchol ajouté et le tout a été incubé à 37°C durant 4 semaines. Aucune baisse significative du tétrachlorocatéchol n'a été observée. De plus, lorsque du glucose ou du formiate étaient ajoutés dans l'effluent, celui-ci était maintenu à 4°C à l'aide d'un réfrigérateur pour éviter les croissances bactériennes indésirable.

4.4- Bioréacteur à boue activée en alimentation continue

A cause de très grandes variations dans le calcul du temps de résidence dûes à des problèmes de pompe fréquents ainsi que du manque d'idéalité du réacteur faiblement agité, seule l'identification des intermédiaires de dégradation présents a été effectuée. Le tétrachlorocatéchol est dégradé en 3,4,5- et 3,4,6-TCC. Les autres intermédiaires observés sont le 3,5-, le 4,5-DCC, le 4-MCC et le catéchol. La Figure 16 illustre cette voie de dégradation.

4.5- Performance du bioréacteur à film fixe pour la DCO

Le Tableau VI démontre les performances du réacteur sur la DCO en fonction des différentes concentrations d'effluent, de la source de carbone ajoutée, de l'irradiation de

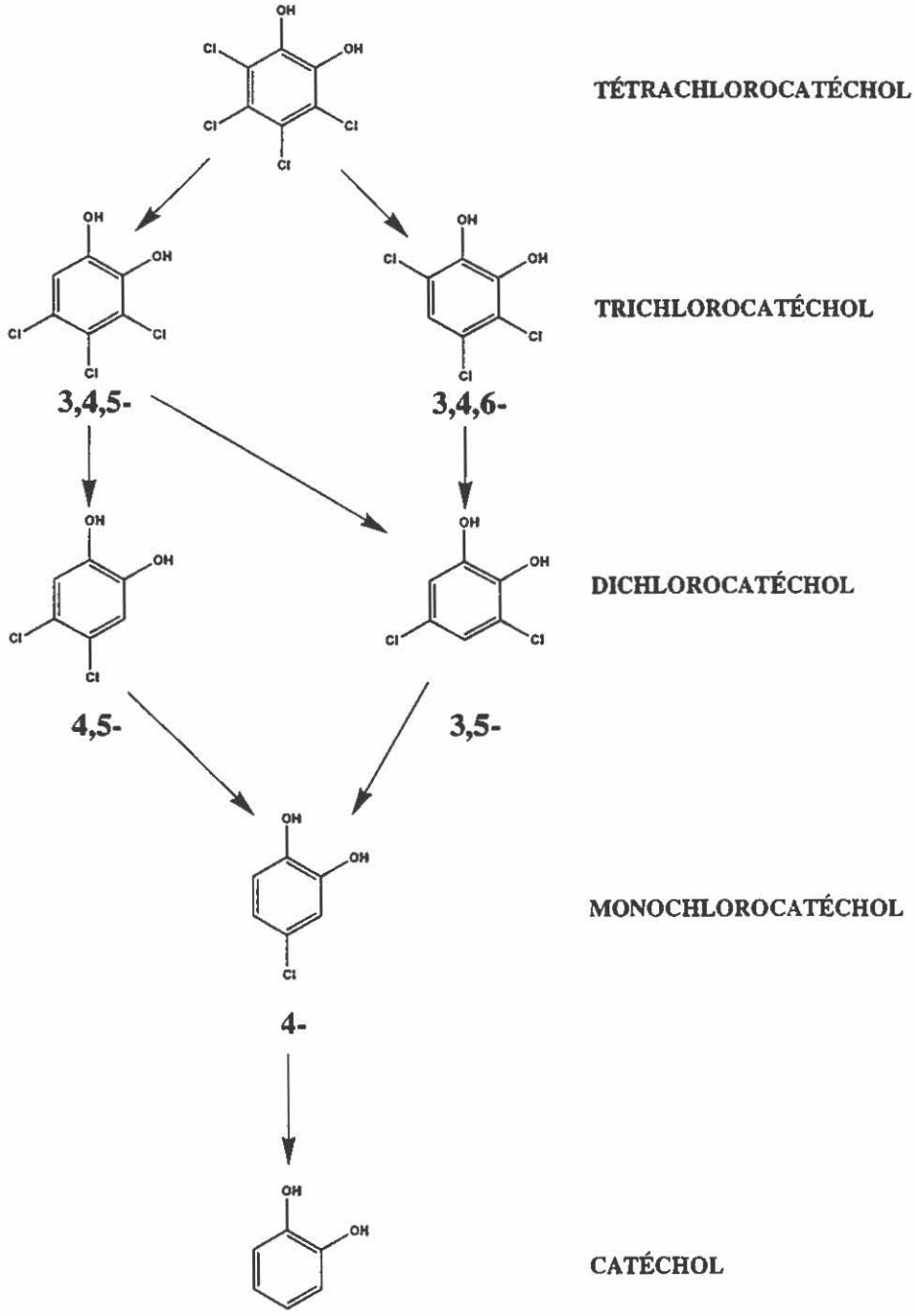


Figure 16. Chemin de dégradation du TeCC dans le réacteur à boue activée en alimentation continue

Tableau VI: Suivi de la DCO avec le réacteur à film fixe

Jours	Contenu des Réservoirs A et B[a]	Source de Carbone Complémentaire	ENTRÉE mg DCO/L	±	SORTIE mg DCO/L	±	Réduction %	±	τ (jours)	Débit (ml/j)	mg DCO cons. Total	% DCO consommé de l'effluent	R[b] (Taux de recirculation)
169-182			1426	20	756	0	47,0	1,6	1	350	670	0,2	1070
183-194	A: Effluent	B: Glucose	1352	6	774	7	42,8	0,7	1	350	578	-	1070
195-204	+	(1 g/L)	1319	2	774	10	41,3	0,8	1	350	545	-	1070
205-210	B: Milieu de	+	895	8	499	6	44,2	1,2	1,2	292	396	-	1284
211-215	Culture +	Formiate de	1021	0	542	0	46,9	0,0	1,4	250	479	-	1498
216-220[c]	Source de	sodium	1154	7	626	4	45,8	0,8	1,1	318	528	-	733
221-225	Carbone	(2,3 g/L)	1316	7	596	8	54,7	0,9	0,6	583	720	7,2	400
226-232			1230	6	774	7	37,1	0,8	0,7	500	456	-	467
		A: Glucose											
233-237	A[d]: Effluent	(0,5 g/L)	2027	0	1311	0	35,3	0,0	1,9	184	716	6,7	1266
238-241	+	+	2027	0	1193	11	41,1	0,5	2,1	167	834	19,9	1400
242-243	Source de	Formiate de	2027	0	1166	16	42,5	0,8	2,3	152	861	22,4	1533
244-251	carbone	sodium	2168	0	1100	30	49,3	1,4	2,7	130	1068	37,5	1800
252-254		(1,15 g/L)	2168	0	1191	0	45,1	0,0	2,6	135	977	31,6	1733
255-260	A[d]: Effluent	A: Formiate de	1689	0	1089	0	35,5	0,0	2,5	140	600	92,2	1666
261-262	+	sodium	1709	7	1008	0	41,0	0,4	2	175	701	93,3	1333
263-267	Source de	(0,4 g/L)	1709	7	927	9	45,8	0,7	2	175	783	94,0	1333
268-268	carbone		1709	0	1102	9	35,5	0,5	2	175	607	92,3	1333
273-279			1683	7	1020	39	39,4	2,4	2,4	146	663	92,9	1600
280-283	A[d]: Effluent	A: Formiate de	1683	7	1052	9	37,5	0,7	2,4	146	631	92,6	1600
284-290	irradié	sodium	1683	7	950	7	43,6	0,6	2,5	140	733	93,6	1666
291-297	2 kGy +	(0,4 g/L)	1629	15	1027	62	37,0	3,9	2	175	602	92,2	1333
298-300	Source de		1629	15	1046	9	35,8	1,1	2	175	583	91,9	1333
301-304	Carbone		1714	9	1038	23	39,4	1,5	2	175	676	93,0	1333
305-307			1714	9	1055	19	38,4	1,2	2	175	659	92,9	1333

a) Réservoir A et réservoir B de la Figure 6. Les contenus de ces réservoirs sont mélangés à l'entrée du réacteur dans un rapport de 1/1

b) Le taux de recirculation est égal au rapport du débit de recirculation du réacteur sur le débit de son alimentation

c) Le débit de la recirculation est passé de 260 mL/min. à 162 mL/min.

d) Tous les sels et les minéraux du milieu de culture ont été dissous dans l'effluent

l'effluent et du temps de résidence hydraulique. De plus, la quantité de DCO éliminée par jour est indiquée pour fin de comparaison. Pour ce faire, la DCO théorique correspondant aux quantités de glucose et de formiate de sodium ajoutées a été calculée. Le réacteur, d'abord alimenté avec l'effluent dilué à 50% avec du milieu de culture, donne des rendements de 37 à 55% de dégradation de la DCO avec des temps de résidence hydraulique de 0,6 à 1,4 jour. A cause des fluctuations dans le débit d'entrée dans le réacteur, des variations dans la quantité de DCO introduite sont alors observées. Ces fluctuations amènent également des variations de la quantité de DCO éliminée et des rendements de dégradation observés. Dans cette étape, la DCO théorique du glucose-formiate correspondait alors à 668 mg/L et la consommation de DCO était presque toujours inférieure à cette valeur. La seconde partie du Tableau VI illustre la diminution de la DCO du réacteur alimenté avec l'effluent pur. Les concentrations de glucose et de formiate de sodium sont les mêmes que dans l'étape précédente. On observe que pour des temps de résidence hydraulique d'environ 2 jours, la diminution de la DCO varie entre 35 à 49% mais que la quantité de DCO traitée varie de 716 à 1068 mg/L. La troisième partie du Tableau VI illustre les rendements du réacteur alimenté avec l'effluent pur avec seulement le formiate comme source de carbone additionnelle. La DCO théorique correspondant à la quantité de formiate de sodium ajoutée est maintenant de 47 mg/L. La diminution de la DCO varie de 30,6 à 45,8%. La consommation de DCO varie de 600 à 780 mg/L. Puisque l'effluent n'était pas stérilisé et était incubé à 37°C durant une dizaine de jours, il fallait s'assurer qu'aucune dégradation de la DCO due à une présence

microbienne ne pouvait être mise en cause. Pour ce faire un échantillon d'effluent pur a été préparé avec tous les sels et minéraux du milieu de culture normalement préparé, l'oxygène a été éliminé et le tétrachlorocatéchol ajouté et le tout a été incubé à 37°C durant 4 semaines. Aucune baisse significative de la DCO n'a été observée. De plus, lorsque du glucose ou du formiate étaient ajoutés dans l'effluent, celui-ci était maintenu dans un réfrigérateur à 4°C pour éviter les croissances bactériennes indésirables.

La quatrième partie du Tableau VI illustre la diminution de la DCO du réacteur alimenté avec de l'effluent qui a été irradié à 20 kGy. La quantité de formiate de sodium ajoutée est la même que dans l'étape précédente. Pour un temps de résidence d'environ 2 jours, des rendements de 35,8 à 43,6 % ont été obtenus et la consommation de DCO varie entre 602 et 733 mg/L, ce qui n'est pas significativement différent des résultats obtenus avec l'effluent non irradié.

4.6- Effet du traitement anaérobie sur les AOX

Le réacteur a été alimenté avec un mélange effluent-milieu correspondant à une concentration finale de 16 mg/L de AOX à l'entrée. A la sortie la concentration était de 11 mg/L pour une réduction de 31 %. Ces analyses ont été effectuées dans la période de 169 à 182 jours, le temps de résidence hydraulique était alors de 1 journée.

4.7- Effet du traitement anaérobie sur la toxicité

L'effet d'un traitement anaérobie du réacteur à film fixe, alimenté avec l'effluent dilué de moitié avec le milieu de culture, sur la toxicité par *Phosphobactérium phosphoreum* (Microtox) a démontré une très légère augmentation de la toxicité. Elle est passée de 17 à 10 % avec une exposition de 5 minutes et de 14 à 7 % avec une exposition de 15 minutes. Le temps de résidence hydraulique était de 1 journée à cette période.

DISCUSSION

1.- COMPARAISON DE L'EFFLUENT RECOLTÉ AVEC D'AUTRES CARACTÉRISATIONS INDUSTRIELLES

Les AOX contenus dans l'effluent étudié étaient à une concentration très élevée par rapport à ceux retrouvés dans des effluents d'usines québécoises de pâtes à papiers qui utilisent le chlore (Cl_2) dans leur procédé de blanchiment, soit une quantité de 64 mg/L en comparaison avec 21,97 et 8,74 mg/L (Lavallée *et al.*, 1992). Ces différences sont fort probablement dues au fait que l'échantillonnage du groupe de Lavallée avait été effectué sur l'effluent final tandis que l'effluent de cette étude provient directement de la sortie de la séquence "C" du procédé. L'effluent ainsi récolté est donc plus concentré. Dans l'étude de Lavallée, les prélèvements étaient également effectués en continu pendant 72 heures, par opposition au prélèvement effectué à l'intérieur d'un intervalle de 30 minutes dans notre travail. Les concentrations de chlorocatéchols dans un autre effluent global d'une papetière québécoise étaient de 0,0143 mg/L de 4,5-DCC alors que celle de notre effluent était de 0,3 mg/L de 3,4,5-TCC. D'autres études ont trouvé des concentrations de 0,02 mg/L de 3,4,5-TCC et de TeCC (Stinchfield *et al.*, 1995). Pour pouvoir établir un chemin de dégradation complet à partir du produit complètement chloré (TeCC) par l'irradiation gamma ainsi que par dégradation microbienne, l'effluent a été fortifié avec du TeCC de manière à obtenir une concentration de 5 ppm. Les valeurs de DCO de 1100 à 1500 mg/L mesurées, sont comparables à celles normalement retrouvées dans ce type d'effluent. (Lepistö et Rintala, 1994).

2.- IRRADIATION

2.1- Effet de l'irradiation sur les AOX de l'effluent

Les résultats obtenus montrent une réduction des AOX de 50 à 70 % avec des doses de 20 et de 40 kGy, respectivement. Ces résultats sont du même ordre de grandeur que ceux trouvés dans la littérature avec des doses comparables, soit 60 à 70 % avec une dose de 10 kGy d'irradiation gamma (Taghipour *et al*, 1996) et 40 à 70 % avec des doses de 10 à 50 kGy avec un canon à électrons (Berge *et al*, 1994).

2.2- Effet de l'irradiation sur le TeCC dans l'effluent

Une dose de 30 kGy est suffisante pour éliminer tout le tétrachlorocatéchol (5 ppm) présent ainsi que tous les chlorocatéchols générés sous le seuil de détection (0,1 ppm) des appareils. Les produits de dégradation qui ont été observés sont le 3,4,5 -TCC et le 3,4,6 - TCC (Figure 15). Les autres intermédiaires correspondant à la déchloration subséquente des trichlorocatéchols n'ont pas été détectés. Ceci, en plus des bilans de masse déficitaires indiquent que d'autres réactions que la déchloration réductrice sont impliquées dans la dégradation par irradiation gamma des chlorocatéchols. Ces réactions sont vraisemblablement des réactions d'hydroxylation ou d'oxydation comme celles dues au radical ·OH. L'irradiation gamma à des doses de 40 kGy élimine plus de 70 % des AOX

présents, ce qui suggère que la majorité des chlorolignines présentes a été déchlorée. L'irradiation n'a cependant que très peu d'effet sur la DCO, car seulement 5 % de la DCO a été éliminée à une dose de 40 kGy. L'irradiation gamma peut donc être considérée comme efficace pour l'élimination des AOX et des chlorocatéchols présents dans les effluents de blanchiment de pâtes à papiers, mais pas sur la DCO.

2.3- Réactions de l'électron solvaté sur les chlorocatéchols

Afin de mieux observer les réactions de déchloration réductrice et les chlorocatéchols intermédiaires, il s'est avéré nécessaire d'inhiber les autres réactions compétitives dues au radical ·OH. Pour ce faire, des concentrations de 1 % d'éthanol ont été ajoutées aux solutions. L'ajout d'éthanol dans le milieu diminue grandement la dégradation des chlorocatéchols. Une dose de 80 kGy (Figure 12) est alors requise pour éliminer tous les chlorocatéchols en comparaison avec 30 kGy (Figure 15) avec un effluent sans éthanol. Ceci démontre qu'une partie importante de la dégradation des chlorocatéchols est bien due à l'action du radical ·OH. Lorsque le TeCC est irradié dans l'eau ou dans l'effluent en présence d'éthanol, tous les produits de déchloration sont observés sauf le 3-monochlorocatéchol. Les doses nécessaires pour dégrader la totalité des chlorocatéchols sont de beaucoup supérieures dans l'effluent avec éthanol (80 kGy) (Figure 12) que dans l'eau avec éthanol (20 kGy) (Figure 11), ce qui suggère que l'électron solvaté intéragit avec d'autres composés présents dans l'effluent. Les données présentées à la Figure 13

démontrent que tous les produits de déchloration ne sont pas générés en quantités égales mais qu'il y a bien une perte préférentielle de certains atomes de chlore sur les molécules. Afin d'étudier s'il y a corrélation entre les densités électroniques et la régiosélectivité observée, les charges électroniques sur les différents atomes de carbone et atomes de chlore ont été calculées à l'aide du logiciel *Hyperchem v.4.5*. Il semble y avoir une corrélation entre la charge sur l'atome de carbone et la régiosélectivité de la déchloration (Figure 13). À part le TeCC, où les 2 atomes de chlore situés sur deux carbones différents sont enlevés de façon équivalente, l'atome de chlore situé sur l'atome de carbone possédant la charge la plus négative est enlevé préférentiellement. On remarque aussi que plus le chlorocatéchol irradié possède d'atomes de chlore, moins cette règle de préférence est respectée. La Figure 14 donne le pourcentage de dégradation de 4 chlorocatéchols en solution qui avaient des concentrations de départ similaires soit le TeCC avec 4 atomes de chlore, le 3,4,6-TCC avec 3 atomes de chlore et la moyenne des 3,5- et 3,6-DCC avec 2 chlores. Le pourcentage de dégradation semble varier de façon linéaire (Figure 14). Donc, plus le nombre de chlores est élevé, plus la molécule est électronégative, plus l'affinité pour l'électron solvaté est élevée, et donc plus la cinétique de dégradation est rapide. Ceci est en accord avec les études précédentes de Cooper et collaborateurs (1990) sur la dégradation des espèces aromatiques chlorées à l'aide de rayonnement ionisant qui concluaient que plus le nombre d'atomes de chlore est élevé plus le taux de dégradation est élevé. Les affinités électroniques, telles que calculées à l'aide de la méthode AMPAC/MOPAC sur une station graphique R-4000 de Silicon Graphics du module Insight II de Molecular Simulations Inc.,

varient aussi de façon linéaire en fonction du nombre d'atomes de chlore sur les chlorocatéchols (Figure 17). L'affinité électronique est définie comme l'énergie dégagée théoriquement lors de l'absorption d'un électron par une molécule en phase gazeuse (Chang 1981).

Affinité électronique:

$A + e^- \text{-----} > A^- + \text{Énergie}$

Etant donné l'analogie entre cette réaction et la réaction avec l'électron solvaté, il est intéressant de constater que l'affinité électronique des chlorocatéchols varie de façon proportionnelle avec le nombre d'atomes de chlore de la même manière que le pourcentage de dégradation avec l'électron solvaté. À la suite de ces expériences, un mécanisme hypothétique en deux étapes (Figure 18) peut être proposé. La première étant l'absorption d'un électron par la molécule pour former un complexe activé radicalaire. Bien que ces expériences n'ont pas mis en évidence ce complexe, il est permis de supposer son existence. L'électron solvaté absorbé par la molécule serait en équilibre avec les produits de départ. Comme les taux de dégradation sont fonction du nombre d'atomes de chlore sur la molécule, la cinétique de cette étape varie en fonction du nombre d'atomes de chlore sur

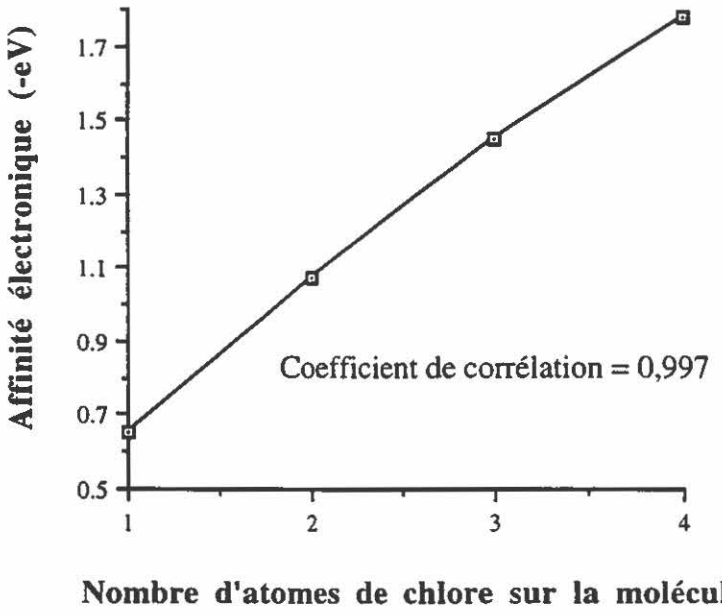


Figure 17: Variation de l'affinité électronique des chlorocatéchols en fonction du nombre d'atomes de chlore sur la molécule

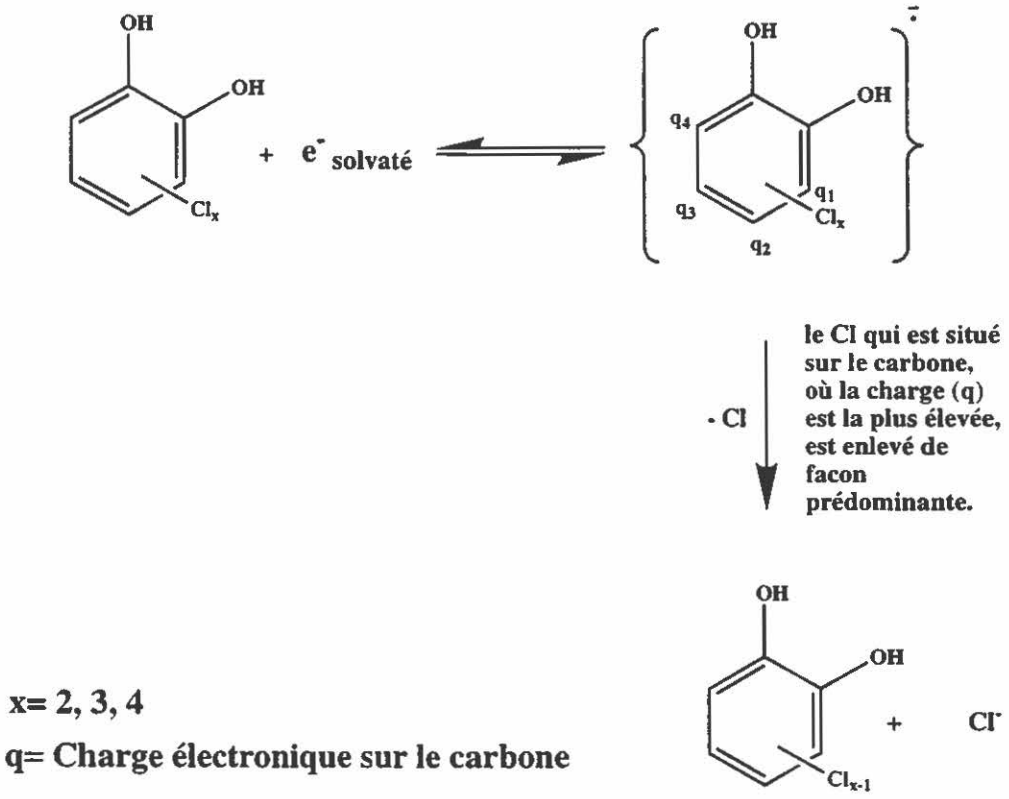


Figure 18. Mécanisme hypothétique proposé pour la déchloration réductrice par l'électron solvaté

la molécule de départ. La deuxième étape, terminale et irréversible, consiste à l'élimination d'un chlore. Cette étape pourrait bien être déterminée par le complexe radicalaire le plus stabilisé par la délocalisation électronique et cette stabilité serait en corrélation avec l'atome de carbone le plus chargé négativement sur lequel est situé l'atome de chlore qui sera expulsé.

3.- DÉGRADATION ANAÉROBIE

3.1- Dégradation anaérobie du TeCC.

Le réacteur à boue activée en bouteille ne traitait que du PCP et du TeCC dissous dans le milieu de culture. Grâce à ce système il a été possible d'acclimater le consortium bactérien à la dégradation du TeCC et d'établir la voie métabolique de dégradation. Cette voie ne semble qu'impliquer la déchloration du TeCC en 3,4,5- et 3,4,6-TCC et la dégradation du 3,4,5-TCC en 3,5- et/ou en 4,5-DCC. Le 3,4,6-TCC pour sa part, serait dégradé en 3,5-DCC étant donné que le 3,4-DCC et le 3,6-DCC n'ont jamais été détectés. Puisque le 3- MCC n'a jamais été observé, le 3,5- et le 4,5- DCC ne semblent que générer le 4-MCC qui est par la suite dégradé en catéchol (Figure 16).

3.2- Réacteur tubulaire à film fixe

Avec le réacteur tubulaire à film fixe, puisque les problèmes de pompe étaient mieux contrôlés et que le taux de recirculation était très élevé, le réacteur était plus près d'un système idéal (CSTR) en ce qui concerne les questions hydrauliques. Samson et Guiot (1985) ont démontré qu'avec un taux de recirculation (rapport du débit de la recirculation sur le débit de l'entrée) beaucoup moins élevé, soit de 5,4, les déviations des temps de résidence hydraulique d'un réacteur UBF (Upflow Blanket Filter) était de moins de 5 %. Dans cette étude, le fluide peut donc être considéré uniforme en tout point du réacteur. De cette manière, le système se prêtait mieux à la quantification et au bilan de masse que le réacteur à boue activée en continu. Cependant, à cause du film fixe qui retient les bactéries sous forme de biofilm, ce réacteur ne peut être considéré totalement comme un CSTR.

Au fur et à mesure que le pourcentage de l'effluent à l'entrée du réacteur augmente, le pourcentage de dégradation diminue ainsi que le nombre des intermédiaires détectés. Ce phénomène peut être causé par plusieurs facteurs comme la toxicité de l'effluent, un changement dans la composition du consortium ou bien de la charge supplémentaire de matériel à traiter. Mais comme les organismes méthanogènes sont reconnus pour leur sensibilité aux éléments toxiques d'un milieu et que la production de gaz était toujours présente, ce phénomène devrait être considéré comme mineur. Si la quantification de la production de méthane et de gaz carbonique avait été effectuée, il aurait été beaucoup plus

facile de se prononcer sur l'hypothèse de la toxicité de l'effluent pour le consortium.

3.3- Effet du formiate de sodium sur le contrôle du pH

D'autre part, lors de ces expériences de fermentation, une baisse appréciable du pH a pu être évitée grâce à l'ajout de formiate de sodium. Le phénomène de baisse du pH est généralement causé par les acides gras volatiles comme l'acide acétique et propionique qui s'accumulent. Une baisse du pH à 6,5 peut provoquer un arrêt de l'activité de déshalogénation, tel qu'observé par Juteau et collaborateurs (1995). Pour maintenir le pH entre 7 et 8 dans ces expériences, un système automatique d'ajustement aurait pu être utilisé, mais l'ajout de formiate a été suffisant. Le formiate étant utilisé ici pour ces mêmes raisons, une hypothèse pour expliquer ce phénomène mérite d'être avancée étant donné l'importance de maintenir le pH au dessus de 7 pour maintenir l'activité et de fournir des sources de carbone facilement assimilable. Brock et Madigan (1990) donne une liste de réactions que les microorganismes en anaérobie peuvent utiliser ainsi que les variations d'énergie libre en condition standard et en condition réelle, dont celle-ci:

	$\Delta G°$	$\Delta G°$ réel
$4H_2 + HCO_3^- + H^+ \text{----} > CH_4 + 3H_2O$	- 136 kJ/mole	- 3,2 kJ/mole

Par analogie, le formiate de sodium pourrait être dégradé en anaérobie, à pH 7, selon cette réaction*:

$3H_2 + HCOO^- + Na^+ \text{ --------> } CH_4 + NaOH + H_2O \quad \Delta G^\circ = -110{,}56$ kJ/mole

* (Calculé à partir de Chang (1981))

Dans les conditions standards, cette réaction est favorable énergétiquement. Cette réaction produit 1 mole de OH^- pour une mole de $HCOO^-Na^+$. Comme le milieu de culture a été barbotté avec un mélange gazeux qui contenait 10 % d'hydrogène et conservé sous cette même atmosphère, ce milieu peut être considéré comme très riche en hydrogène, puisque la loi de Henry stipule que la concentration d'un gaz en solution est directement proportionnelle à la concentration de celui-ci à la surface du liquide, ce qui favorise la réaction. Une telle concentration d'hydrogène pourrait être essentielle pour cette réaction. De plus, une baisse de pH rend la concentration de OH^- plus faible ce qui favorise encore la réaction.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \, LN([CH_4]\cdot[NaOH]\cdot[H_2O])/([H_2]^3\cdot[HCOONa])$$

Ceci pourrait expliquer pourquoi le pH ne baisse pas avec l'addition de formiate de sodium, justifier son utilisation pour compenser l'acidification du milieu et servir comme source de carbone. De cette manière, le formiate de sodium contribue aussi à la baisse de la concentration d'hydrogène ce qui favorise certaines bactéries acidogènes syntrophes qui

ne fonctionnent qu'avec une très faible concentration d'hydrogène.

3.4- Effet de la dégradation anaérobie sur la DCO

Le pourcentage de réduction de la DCO varie très peu, indépendamment de la concentration de l'effluent à l'entrée du réacteur. La valeur du pourcentage de réduction de la DCO varie toujours autour de 35 à 45 % (Tableau VI). Les sources de carbone supplémentaire, comme le glucose et le formiate, contribuent à augmenter la valeur de la DCO. Leur contribution théorique était de 668 mg/L. En assumant que les bactéries dégraderont d'abord le glucose et le formiate, si la consommation de la DCO est égale ou inférieure à 668 mg/L, elle sera attribuée à la consommation de ces sources de carbone facilement assimilables et non pas à la consommation de la matière organique présente dans l'effluent. Lorsque la concentration de l'effluent était de 50 % à l'entrée du réacteur, la quantité de DCO qui pouvait être attribuée à la consommation de l'effluent était négligeable, car presque toujours égale ou inférieure à 668 mg O_2/L. Avec l'effluent seulement, la consommation de DCO attribuable à la matière organique de l'effluent a augmenté autour de 7 à 37 %. Ce phénomène peut être expliqué parce que l'utilisation de l'effluent pur amène une augmentation de la concentration de la matière organique présente dans le réacteur. Comme la vitesse de réaction des réactions chimiques ou enzymatiques est fonction, entre autre, de la concentration des réactifs, une concentration d'effluent plus élevée peut favoriser la consommation de matière organique, qui à faible concentration, ne

serait pas consommée. Ce phénomène ne peut cependant être qu'attribué à l'augmentation de la concentration de l'effluent, puisque le τ à été augmenté à 2 jours. En effet, l'augmentation du τ devrait favoriser une plus grande consommation de la matière organique puisque les produits sont plus longtemps en contact. Le τ avait été augmenté de 1 à 2 jours de manière à maintenir la même quantité de matière traitée par jour. Ceci a été fait pour éviter un choc toxique potentiel dû à une plus grande concentration de l'effluent. Dans un deuxième temps, seul le formiate était ajouté en faible quantité. La contribution théorique du formiate à la DCO était alors que de 47 mg/L. La baisse de la DCO observée est de l'ordre de 600 à 780 mg/L ce qui est largement supérieur à 47 mg/L. Par conséquent, la baisse de la DCO attribuable à la consommation de la matière organique de l'effluent est de plus 90 % pour un τ de 1 jour. Ce phénomène suggère que les bactéries, n'ayant que très peu de sources de carbone facilement assimilable, ont comblé ce déficit en consommant d'avantage la matière organique de l'effluent qui est moins facilement assimilable. Les rendements de réduction de 35,5 à 45,8% de DCO obtenus sont tout à fait conformes à ce que la littérature prédit. En effet, seulement 30 à 50% de la DCO contenue dans ce type d'effluent est dégradable par traitement biologique (Lavallée *et al.*, 1992). Cela suggère qu'avec un τ plus court les performances auraient pu être équivalentes puisque la consommation de la DCO était probablement déjà terminée.

3.5- Effet de la dégradation microbienne sur la toxicité

La principale difficulté face à cette mesure est sûrement la présence de Na_2S comme agent réducteur qui rend l'effluent plus toxique. En effet, l'ajout de Na_2S dans cette préparation a ramené la toxicité à 17 et 14 % alors que sans Na_2S dans la préparation de l'effluent (Tableau III), les toxicités étaient en moyenne de 30,9 et de 19,8 % pour 5 et 15 minutes d'exposition avec le test Microtox. Puisque l'ajout de Na_2S double la toxicité de l'effluent à traiter, il est difficile d'évaluer l'effet du traitement biologique sur celui-ci.

3.6.- Effet de l'irradiation sur la baisse de la DCO par traitement anaérobie

Comme les molécules de hauts poids moléculaires sont inaccessibles aux micro-organismes et que les chlorolignines constituent une large part des chloroorganiques présents, l'irradiation gamma a été utilisée pour briser ces molécules de manière à les rendre plus petites et par conséquent plus accessibles aux microorganismes. Si les molécules produites sont plus accessibles, une réduction de la DCO plus élevée pour l'effluent irradié que pour l'effluent non-irradié devrait être observée lorsque tous les autres paramètres sont identiques. Malheureusement, l'irradiation de l'effluent ne semble pas augmenter la biodégradation des substances de hauts poids moléculaires lors d'une dégradation anaérobie, ce qui devrait se traduire par une diminution accrue de la DCO par rapport à l'effluent non-irradié. En effet, pour un temps de résidence hydraulique d'environ

2 jours, des rendements de 35,8 à 43,6 % ont été obtenus, ce qui n'est pas significativement différent des résultats avec l'effluent non-irradié.

4.- SIMILITUDE ENTRE LES VOIES DE DÉGRADATION MICROBIENNE ET DE L'ÉLECTRON SOLVATÉ

Les intermédiaires générés par le consortium sont également ceux que l'irradiation gamma génère de façon prédominante, soit les composés provenant du départ de l'atome de chlore situé sur le carbone le plus chargé négativement. En effet, seul les 3,4,5-TCC, 3,4,6-TCC, 3,5-DCC, 4,5-DCC et le 4-MCC ont été observés par la dégradation anaérobie. D'autres faits viennent appuyer ces observations. Il est connu que sur un cycle aromatique, un groupement comme l'hydroxyle (-OH) par effet mésomérique déplace les électrons Π sur les atomes de carbone situés sur les positions *ortho* et en *para*, ce qui leur donne une plus haute charge négative que ceux situés en *méta*. Or, Fahmy *et al.*, (1994) ont observé que pour le pentacholorophénol, les atomes de chlore situés en position *ortho* sont enlevés en premier dans une dégradation anaérobie. Dans une autre expérience, Juteau *et al.* (1994) ont démontré que la voie principale de dégradation du PCP en milieu anaérobieétaitle2,3,5,6-tétrachlorophénol-->2,3,5-trichlorophénol-->3,5-dichlorophénol-->3-chlorophénol-->phénol. Or, selon cette voie ce sont les atomes de chlore en position *ortho* et *para* qui sont enlevés préférentiellement à ceux situés en *méta*. Toutes ces observations contribuent à renforcir l'hypothèse que, similairement à la dégradation par

l'électron solvaté, ce sont les atomes de chlore situés sur les carbones les plus chargés négativement qui sont éliminés les premiers.

5.- RECOMMANDATIONS

Il serait bon de faire des modifications à la préparation des milieux de culture, en utilisant un autre agent réducteur comme la cystéine au lieu du Na_2S, de manière à ne pas changer la toxicité de l'effluent et pouvoir étudier l'effet du traitement anaérobie sur la toxicité. Il serait également préférable d'enlever l'oxygène en faisant le barbottage des milieux de culture avec de l'azote seulement et non pas avec un mélange N_2, CO_2 et H_2. Ceci permettrait de diminuer la concentration d'hydrogène dans le milieu de manière à se rapprocher des conditions réelles de fermentation anaérobie comme procédé de dépollution en milieu industriel et favoriserait certaines bactéries acidogènes, qui ne fonctionnent qu'à faible concentration d'hydrogène, ce qui faciliterait la baisse de la DCO. De plus, l'absence de CO_2, qui complique inutilement l'ajustement du pH, faciliterait la préparation des milieux de culture. Finalement, il faudrait toujours n'utiliser qu'une seule entrée pour l'alimentation des réacteurs de manière à assurer une plus grande homogénéité et utiliser un réfrigérateur à 4°C pour conserver les effluents à traiter de façon à éviter la stérilisation qui pourrait dénaturer les produits à traiter.

CONCLUSION

La présente démarche visait à étudier le potentiel de traitement d'un effluent spécifique d'une usine de blanchiment de pâte à papier à l'aide d'un consortium bactérien anaérobie et par irradiation gamma. Ces essais ont été effectués de façon séparée et séquentielle. Les principaux paramètres étudiés ont été les chlorocatéchols, la DCO et les AOX.

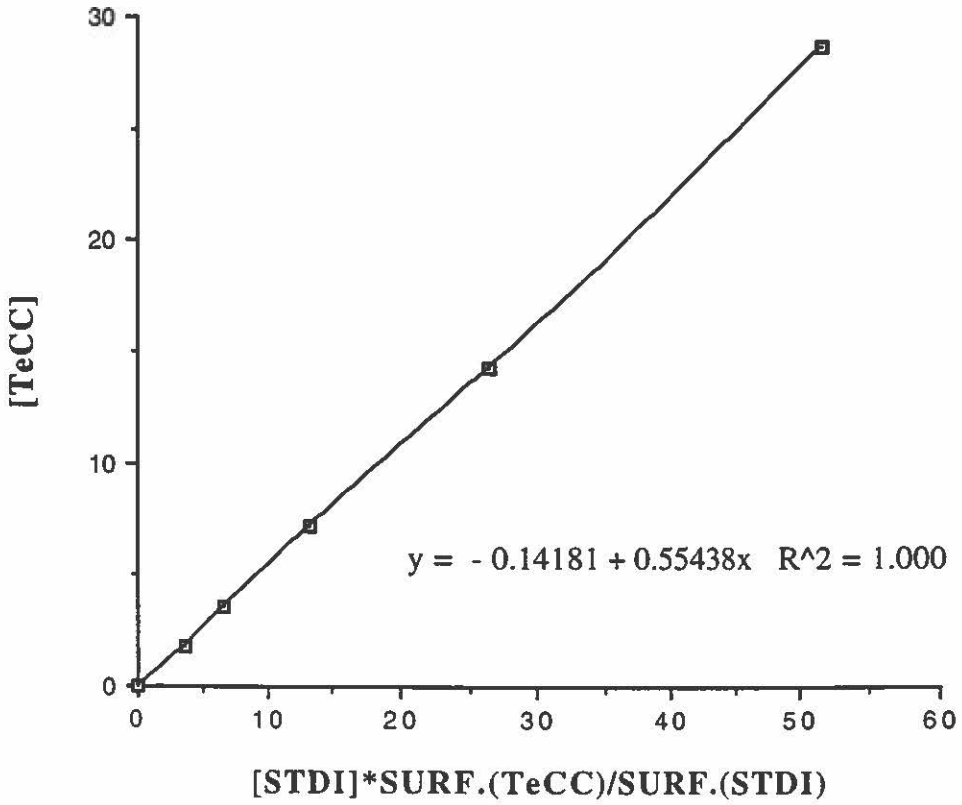
Les résultats ont non seulement permis de confirmer la possibilité de traiter l'effluent avec ces deux traitements, mais ils ont également servi à mieux en comprendre les mécanismes. Ces résultats ont d'abord mis en évidence les voies de dégradation des chlorocatéchols par la déchloration réductrice par irradiation gamma et par dégradation microbienne.

En premier lieu, la dégradation par l'irradiation gamma est causée par les électrons solvatés et aussi par d'autres espèces comme le radical ·OH. Des taux satisfaisants de dégradation ont été obtenus à des doses d'irradiation relativement faibles. Deuxièmement, l'irradiation gamma de l'effluent n'a pas permis d'améliorer la diminution de la DCO. Troisièment, la voie de dégradation des chlorocatéchols a été établie et un mécanisme hypothétique a été proposé pour expliquer l'action de l'électron solvaté sur les chlorocatéchols.

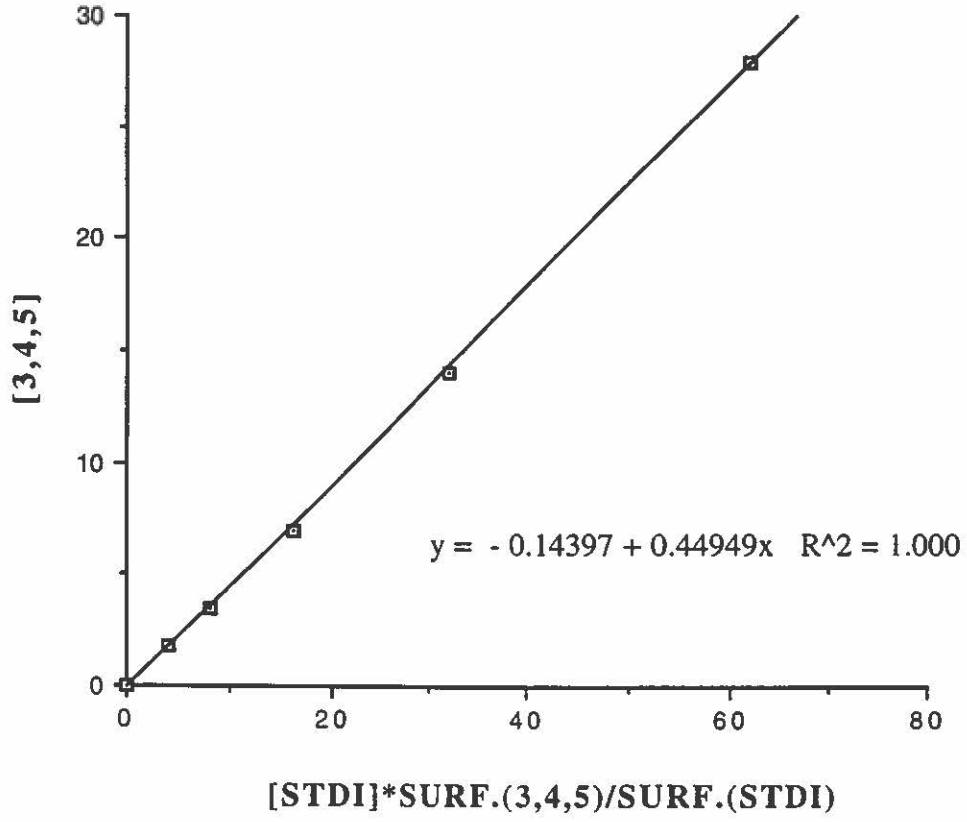
Pour ce qui est de la dégradation microbienne, des taux d'enlèvement intéressants des chlorocatéchols ont été obtenus à des taux de rétention hydraulique acceptables à l'échelle laboratoire. La voie de dégradation à été établie et elle est similaire à celle observée avec l'électron solvaté. Des taux de réduction de la DCO similaires à ceux que la littérature prédisait pour ce type de dégradation ont été obtenus.

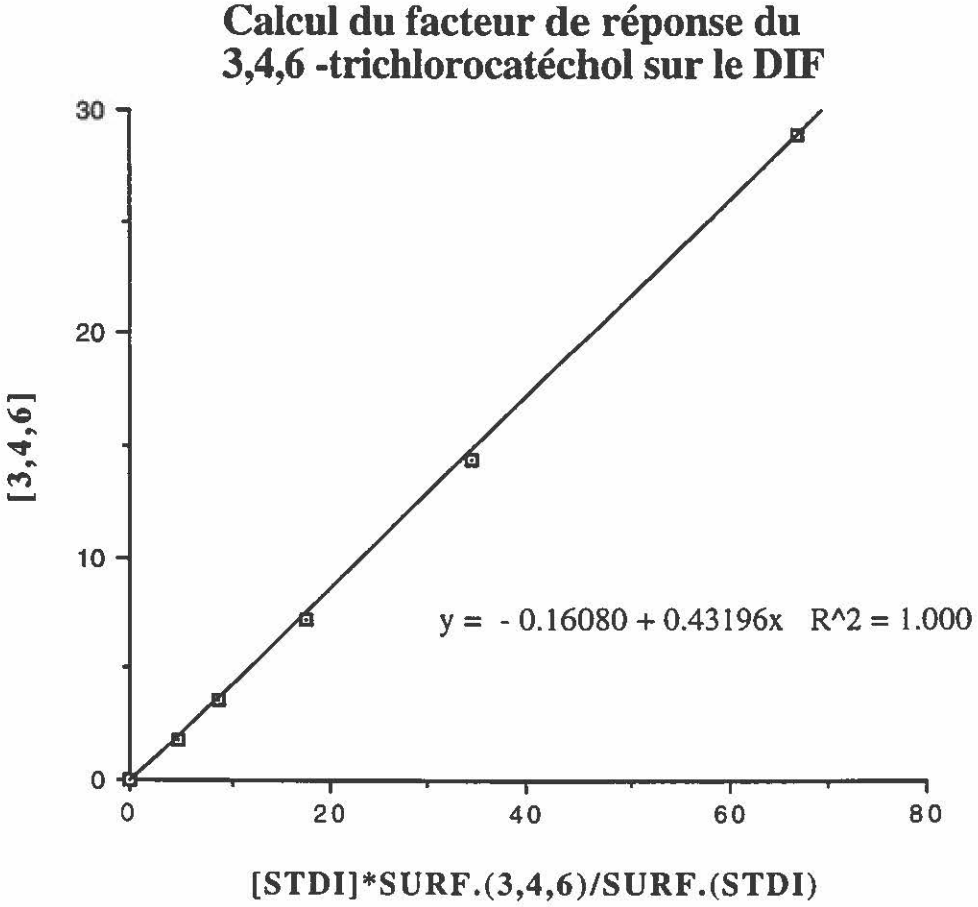
ANNEXE

Calcul du facteur de réponse du tétrachlorocatéchol sur le DIF

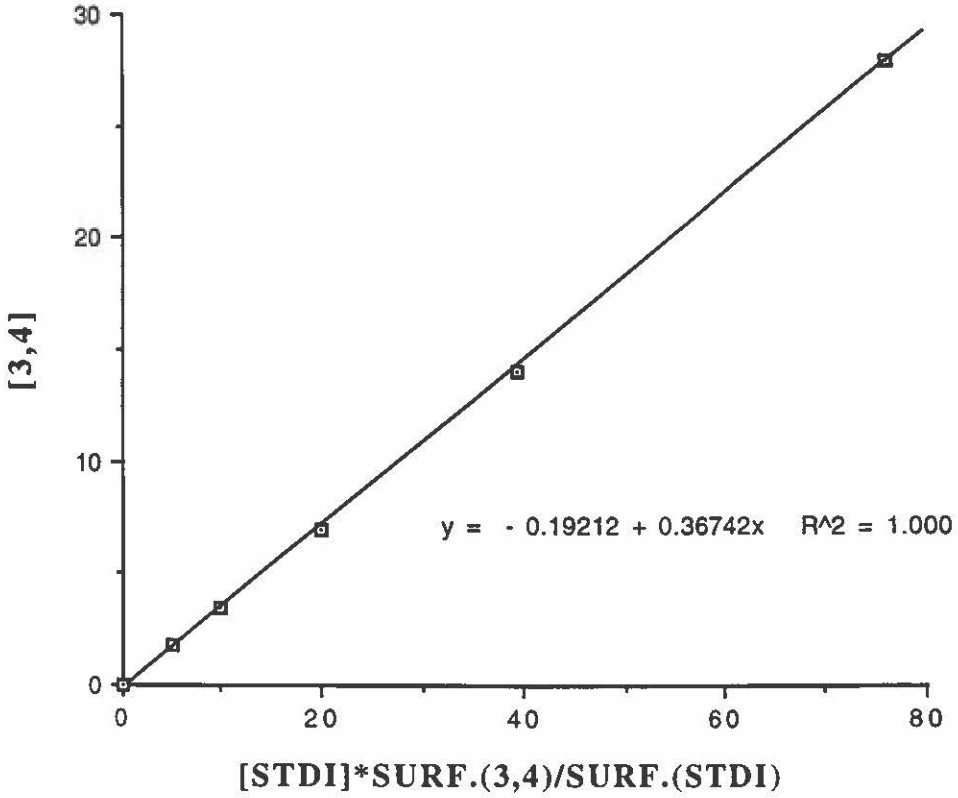


Calcul du facteur de réponse du 3,4,5 -trichlorocatéchol sur le DIF

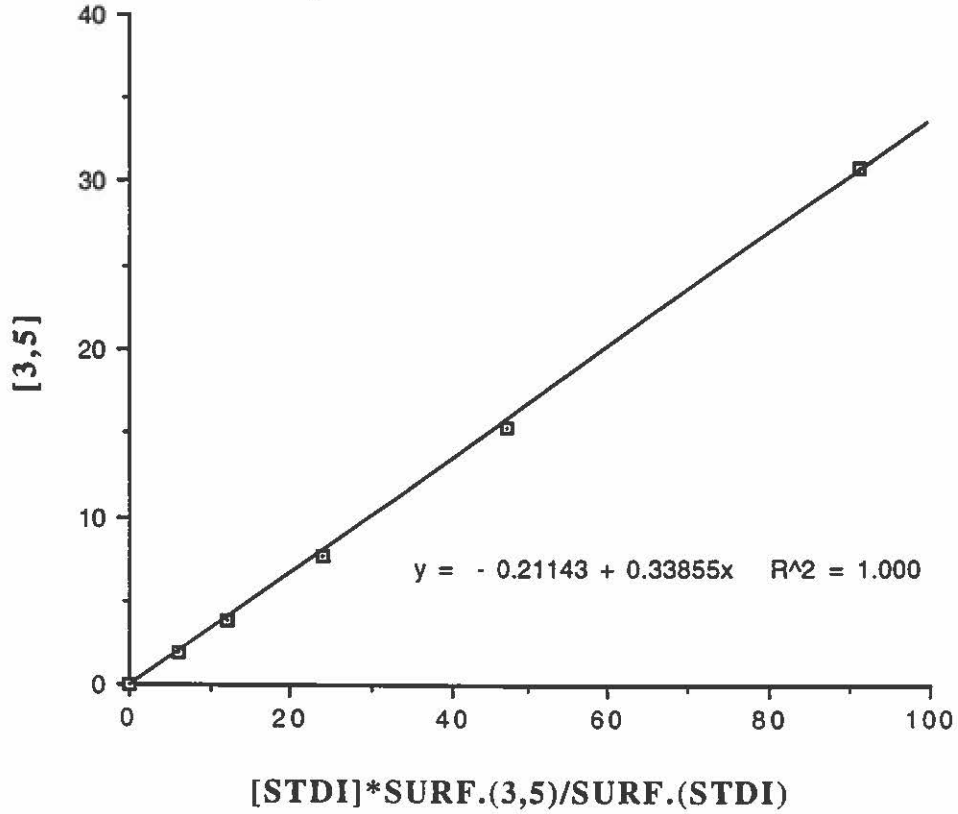



Calcul du facteur de réponse du
3,4,6 -trichlorocatéchol sur le DIF
30
20
10
0
[3,4,6]
y = - 0.16080 + 0.43196x R^2 = 1.000
0
20
40
60
80
[STDI]*SURF.(3,4,6)/SURF.(STDI)

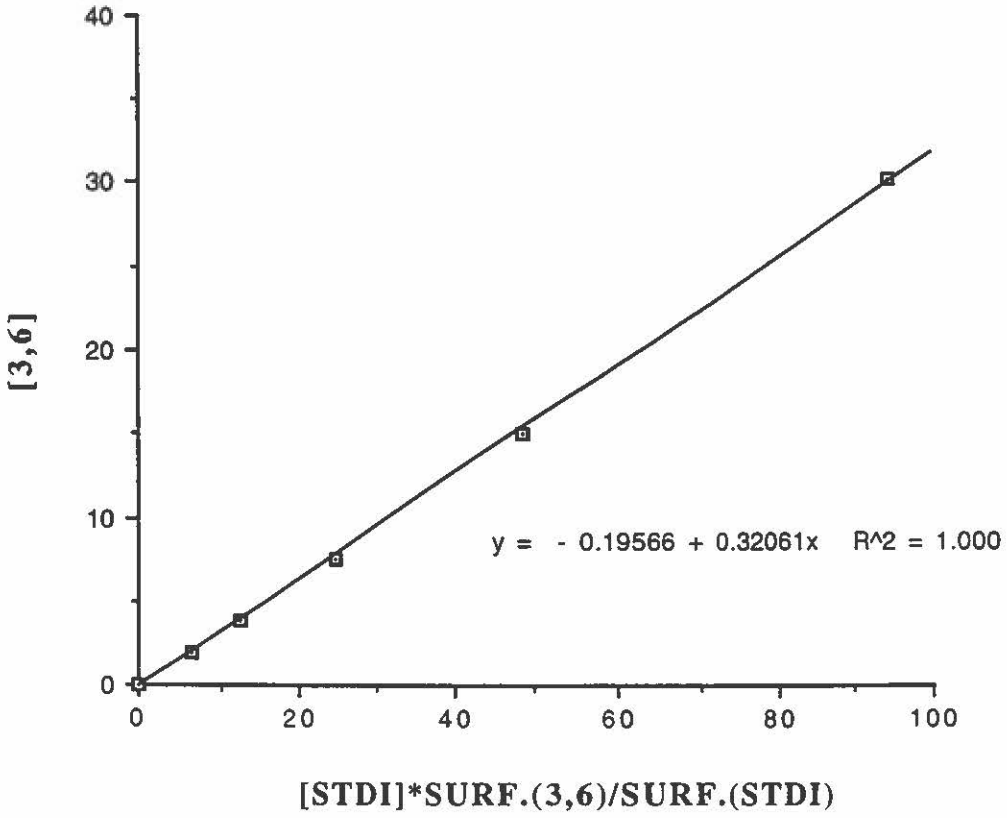
Calcul du facteur de réponse du 3,4 -dichlorocatéchol sur le DIF



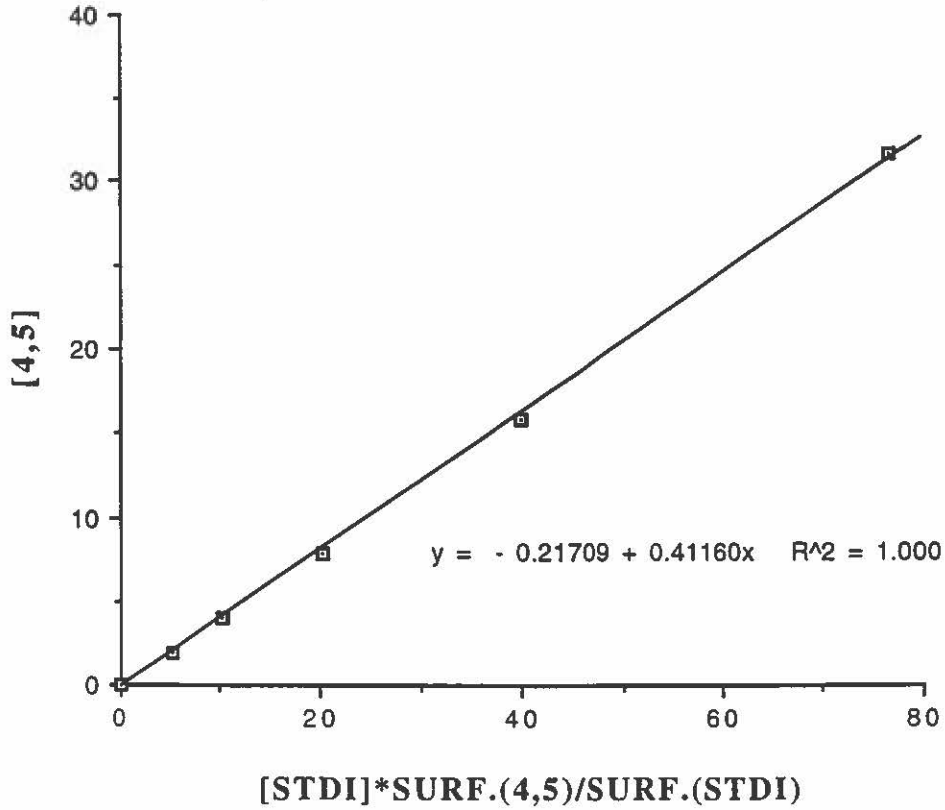
Calcul du facteur de réponse du 3,5 -dichlorocatéchol sur le DIF

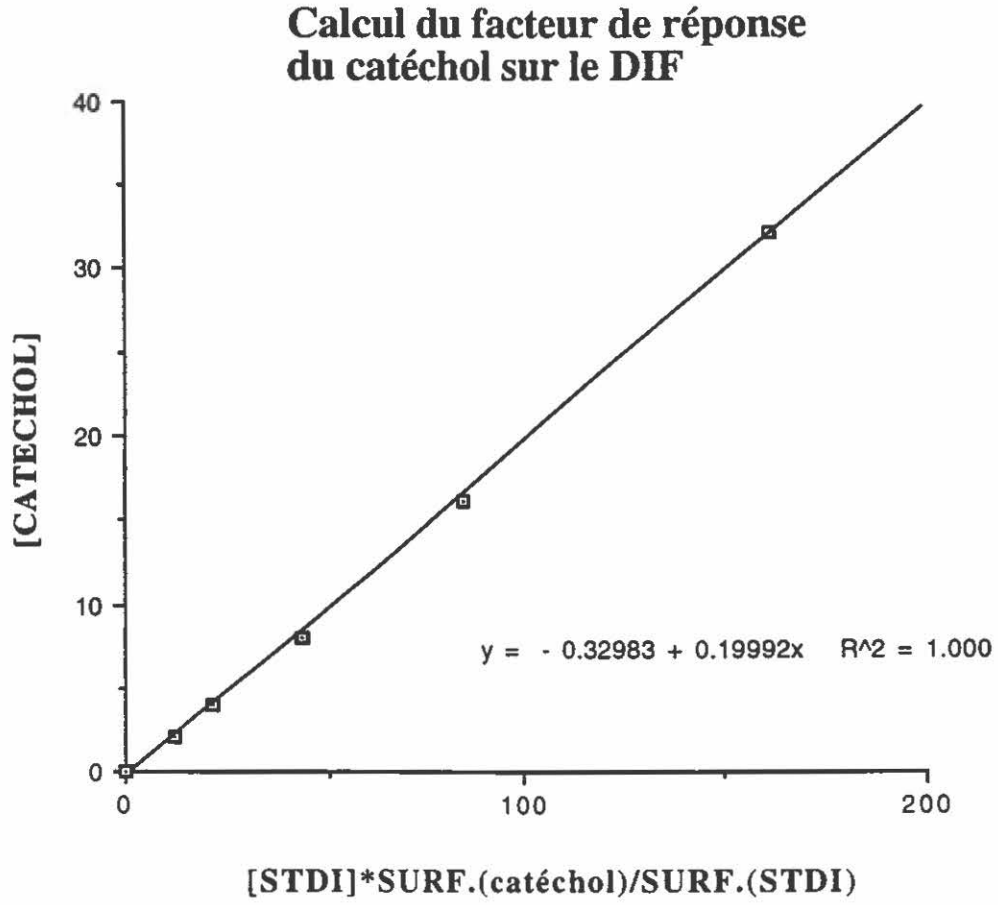


Calcul du facteur de réponse du 3,6 -dichlorocatéchol sur le DIF



Calcul du facteur de réponse du 4,5 -dichlorocatéchol sur le DIF




Calcul du facteur de réponse
du catéchol sur le DIF
[CATECHOL]
40
30
20
10
0
0
100
200
y = - 0.32983 + 0.19992x R^2 = 1.000
[STDI]*SURF.(catéchol)/SURF.(STDI)

REMERCIEMENTS

Je voudrais tout particulièrement remercier,

mon directeur, le docteur Francois Lépine, pour son appui scientifique, moral, financier et de sa disponibilité.

mon co-directeur, le docteur Réjean Beaudet, pour son appui scientifique et financier.

Monsieur Sylvain Milot, agent de recherche, pour m'avoir apporté son expertise en méthode analytique.

Le docteur Gilles Sauvé du CRV pour les calculs d'affinité électronique

Le docteur Michel Belletête, du département de chimie de l'Université de Montréal, pour les calculs de charge électronique par le logiciel *HyperChem*.

Mon père et ma mère pour leur soutien.

BIBLIOGRAPHIE

BAILEY J.E. et D.F. OLIS. 1986. Biochemical Engineering Fundamentals, 2nd edition. McGraw-Hill, 984 pages.

BERGE, D., H. RATNAWEERA et H. EFRAIMSEN. 1994. Degradation of Recalcitrant Chlorinated Organics by Radiochemical and Biochemical Oxidation. Wat. Sci. Tech. 29 (5-6): 219-228.

BROCK, T.D. et M.T. MADIGAN. 1990. Biology of Microorganisms. 6nd edition. Prentice Hall, 880 pages.

CHANG, R., 1981. Physical Chemistry with Applications to Biological Systems. 2nd Edition. Macmillan, 659 pages.

COOPER, W.J., M.G. NICKELSEN, D.E. MEACHAM, E. CADAVID, T.D. WAITE, et C.N. KURUCZ. 1990. High Energy Beam Irradiation: An Innovative Process for the Treatment of Aqueous Based Organic Hazardous Wastes. Env. Sci. Health: A27(1): 219-244.

DENARO, A.R. et G.G. JAYSON. 1972. Fundamentals of Radiation Chemistry. Ann Arbor Science publishers Inc, 204 pages

DeWeerd, K.A., F. CONCANNON et J.M. SULFLITA. 1991. Relationship between Hydrogen Consumption, Deshalogenation, and The Reduction of Sulfur Oxyanions by *Desulfomonile tiedjei*. Appl. Env. Micro. 57 (7): 1929-34.

DOLFING, J. et B.K. HARRISON. 1992. Gibbs Free Energy of Formation of Halogenated Aromatic Compounds and Their Potentiel Role as Electron Acceptors in Anaerobic Environments. Env. Sci. Tech. 26(11): 2213-2218.

DRAGANIC, I., et Z.D. DRAGANIC. 1971. The Radiation Chemistry of Water. Physical Chemistry Vol. 26. Academic Press, 242 pages.

ECKENFELDER Jr, W.W., 1989. Industrial Water Pollution Control, 2nd. edition. McGraw-Hill, 400 pages.

ELMAR, H., H. STOCKINGER, M. STERN, M. FAHMY, et O.M. KUT. 1995. Combined Biological-Chemical (Ozone) Treatment of Wastewater Containing Chloroguaïcols. J. Chem. Tech. Biotech. 62: 241-252.

ERHALL, E.R., K.A. ONYSKO, W.J. PARKER. 1995. Enchancement of Bleaching Kraft Organochlorine Removal by Coupling Membrane Filtration and Anaerobic Treatment. Env. Tech. 16: 115-126

FAHMY, M., O.M. KUT et E. HEINZLE. 1994. Anaerobic-Aerobic Fludixed Bed Biotreatment of Sulphite Pulp Bleaching Effluent -II. Fate of Individual Chlorophenolic Compound. Wat. Res. 28(29): 1997-2010.

FAROOQ, S., C.N. KURUCZ, T.D. WAITE, W.J. COOPER, S.R. MANE et J.H. GREENFIELD. 1992. Treatment of Wastewater With High Energy Electron Beam Irradiation. Wat. Sci. Tech. 26(5-6): 1265-1274.

FLANDROY, L. 1991. Industrie papetière: une page à tourner. Biofutur, juin 1991: 21-34.

FRANK, N.W. 1995. Introduction and Historical of Electron Beam Processing for Environmental Pollution Control. Radiat. Phys. Chem. 45(6): 989-1002.

GRAVES, J., H. JAMEEL et T.W. JOYCE. 1995. Removal of Chlorophenolics From an Aerated Lagoon. Tappi J. 78(5): 99-104

HAKULINEN, R., S. WOOD, J. FERGUSON et M. BENJAMIN. 1985. The Role of Facultative Anaerobic Microorganisms in Anaerobic Biodegradation of Chlorophenols. Wat. Sci. Tech. 17(1): 289-301.

HEINZLE, E., H. STOCKINGER, M. STERN, M. FAHMY et O.M. KUT. 1995. Combined Biological-Chemical (ozone) Treatment of Wastewaters Containing Chloroguaiacols. J. Chem. Tech. Biotech. 62: 241-252.

HILL jr., C.G. 1977. An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design, Wiley, 594 pages.

JUTEAU, P., R. BEAUDET, G. McSWEEN, F. LÉPINE, S. MILOT et J.-G. BISAILLON. 1995. Anaerobic Degradation of Pentachlorophenol by a Methanogenic Consortium. App. Microbiol. Biotech. 44: 218-224.

LAVALLÉE, H.C., L. ROUISSE et R. PARADIS. 1992. Caractérisation des Effluents des Usines de Pâtes et Papiers du Québec sur le Fleuve. Sciences et Techniques de l'Eau: 501-510.

LEPISTÖ, R. et J. RINTALA. 1994. The Removal of Chlorinated Phenolic Compound From Chlorine Bleaching Effluents Using Thermophilic Anaerobic Processes. Wat. Sci. Tech.: 29(5-6): 373-380.

LINSDRÖM, K., NORDIM et J., ÖSTENBERG (1980) Advances in the Identification and Analysis of Organic Polluants in Water, vol. 2 Keith K. H. ed., Ann Arbor Science, MI, Chap 52 : 1032-1091.

LONG-DE VALLIÈRE, C.L., S. PETROWZZI, D. ZÜRRER, U. BAIER, et I.J. DUNN. 1989. Methods of Anaerobic Degradation of Toxic Compounds in Chemical and Industrial Wastewaters. Bio. Was. Treat.: 35-72.

McLAURIN, W.L., BOYD, A.W., CHADWICK, K.H., McDONALD, J.C., et A. MILLER. 1989. Dosimetry for Radiation Processing. Taylor & Francis, 251 pages.

NICKELSEN, M.G., W.J. COOPER, C.N. KURUCZ et T.D. WAITE. 1992. Removal of Benzene and Selected Alkyl-Substituded Benzenes From Aqueous Solution Utilizing Continuous High-Energy Electron Irradiation. Env. Sci. and Tech. 26(1): 144-152.

PEIJIE, YU, T. WELANDA. 1994. Anaerobic Treatment of Bleaching Pulp Effluent. Appl. Microbio. and Biotech. 40: 806-811.

PUHAKKA, J.A., P.M. MÄKINEN, M. LUNDIN et J.F. FERGUSON. 1994. Aerobic and Anaerobic Biotransformation and Treatment of chlorinated pulp bleach waste constituants. Wat. Sci. and Tech. 29(5-6): 73-80.

Règlement sur les Fabriques de Pâtes et Papiers. Gazette officielle du Québec, 7 octobre 1992, no. 43.

RINTALA, J.A. et J.A. PUHAKKA. 1994. Anaerobic Treatment in Pulp and Paper Mill Waste Management. Biores. Tech. 47: 1-18.

RUSTEN, B., E. MATTSSON, A. BROCH-DUE et T. WESTRUM. 1994. Treatment of Pulp and Paper Industry Wastewaters in Novel Moving Bed Biofilm Reactors. Wat. Sci. Tech. 30: 161-171.

SALKINOJA-SALONEN, A., M.-L. SAXELIN, J. PERE, T. JAAKKOLA, J. SAARIKOSKI, R. HAKULINEN et O. KOISTINEN. 1981. Analysis of Toxicity and Biodegradability of Organochlorine Compounds Released Into The Environment in Bleaching Effluents of Kraft Pulping. Industrial Wastewater Analyses. chap. 56: 1131-1164.

SAMSON, R. et S. GUIOT. 1985. Mixing Characteristics and Performance of the Anaerobic Upflow Blanket Filter (UBF) Reactor. J. Chem. Tech. Biotech. 35B: 65-74

SKOOK, D.A. et D.M. WEST. 1982. Fundamentals of Analytical Chemistry, 4nd edition 1982. Sauders College Publishing, 859 pages.

SMITH T.J., H. WEARNE et F.A WALLIS. 1995. Formation of Chlorinated Phenols during Bleaching of Eucalypt Kraft Pulps. Holzforschung 49: 279-284

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 17nd edition 1989. APHA-AWWA-WPCF: 5 (10-14).

STINCHFIELD A.E. et M.G. WOODS. 1995. Reducing Chlorinated Organic Compounds from Bleached Kraft Mills Through First Stage Substitution of Chlorine Dioxine for Chlorine. Tappi J. 78(6): 117-125.

TAGHIPOUR F. et G.J. EVANS. 1996. Radiolytic Elimination of Organochlorine in Pulp Mill Effluent. Environ. Sci. Tech. 30: 1558-1564

Techniques de Base de l'Industrie des Pâtes et Papiers, et ses Pratiques de Protection Environnementale. SPE 6-EP-83-1F. Environnement Canada (1984).

VAN COILLIE, R., 1992. Bioessais des contaminants, Notes de cours CHI-2530 Université du Québec à Montréal, département de chimie.

VASSEUR, J.P., 1991. Ionisation des produits Alimentaires. Collection Science et Techniques Agro-Alimentaire. TEC & DOC - Lavoisier, Paris. 444 pages.

VOSS, R.H., J.T. WEARING et A. WONG. 1980. Proc. of the 2nd North American Chem. Congress, Las Vegas, Aug 25-30.