



UNIVERSITÉ  
LAVAL

---

FACULTE DES SCIENCES ET DE GENIE  
Département de génie civil et génie des  
eaux  
Pavillon Adrien-Pouliot - local 2974  
1605 Avenue de la Médecine  
Québec (QC) G1V 0A6, Canada

---



---

INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES  
APPLIQUEES  
Département de génie des procédés et  
environnement  
135, Avenue de Ranguel - 31077  
Toulouse Cedex 4 – France

---

# Rapport de Stage

Stage réalisé du 06/02/2012 au 10/04/2012

Présenté et soutenu par

**Thomas BOUICHET**

---

## Optimisation d'un décanteur primaire

Fractionnement des acides gras volatils  
dans des eaux usées de décantation primaire

---

Maitre de stage : Peter VANROLLEGHEM  
Responsable travaux : Ludiwine CLUZOT  
Tuteur INSA : Yolaine BESSIERE



# Résumé

Le traitement des eaux usées par épuration biologique est un domaine de compétence scientifique et technique récent. Dans un monde en pleine expansion démographique et urbaine, il constitue un enjeu majeur, non seulement sanitaire, mais également environnemental. La réglementation évolue vite et impose des normes de rejets de plus en plus drastiques. Dans ce contexte, nombreux sont les laboratoires de recherche visant à remplacer, améliorer, optimiser voire créer de nouveaux procédés.

C'est le cas du groupe de recherche modelEAU autour de la Chaire de Recherche du Canada travaillant sur la Modélisation de la Qualité de l'Eau dirigée par le professeur P. Vanrolleghem depuis 2006. Il se focalise sur les aspects méthodologiques de la collecte, et de l'évaluation de la qualité des données, ainsi que du développement de nouveaux modèles, tant sur une optique de potabilisation que d'épuration.

Le projet primEAU est le groupe en épuration, financé par John Meunier Inc. , dont le but est d'améliorer les connaissances sur le comportement dynamique des décanteurs primaires, primordial pour la conception et l'optimisation des procédés; développer un nouveau modèle dynamique pour décanteurs primaires en amont d'un système à boues activées transposable aux modèles standard de type ASM/ADM; et étudier le comportement d'un décanteur avec l'addition de produits chimiques, utilisés pour maximiser la quantité de matière organique dans une optique de production de biogaz (méthanisation). John Meunier a fourni à modelEAU un pilote de sédimentation primaire directement relié à la station d'épuration Est de Québec. C'est à partir de ce pilote et des décanteurs réels que s'articulent l'ensemble des travaux de recherches de l'équipe avec des tests traceurs, des modélisations hydrauliques ou encore de nombreuses campagnes d'échantillonnages.

Le présent rapport s'inscrit dans le besoin du laboratoire d'avoir un ensemble de protocoles expérimentaux standardisés de fractionnement des polluants présents dans les eaux usées. Ce rapport rend compte de l'établissement d'un protocole de fractionnement des Acides Gras Volatils.

Parmi l'ensemble des techniques analytiques possibles, il a été préféré de s'appuyer sur une publication récente (Van HULLE et al. 2009) autour de l'analyse des capacités tampons par titrage acido-basique avec optimisation statistique des données expérimentales par informatique. Les contraintes de temps étant serrées, seule l'application par titration descendante (down-titration) fut explorée. Les résultats flirtant avec le seuil minimal de détection, ces derniers ne permettent d'officialiser partiellement le protocole en down-titration. L'application par titration ascendante (up-titration) est une issue potentielle.

**Mots Clefs :** Acide Gras Volatil ; Eaux usées ; Titration ; Capacité Tampon ; Fractionnement

# Remerciements



<http://modeleau.fsg.ulaval.ca/>

Je tiens à remercier le professeur Peter VANROLLEGHEM pour m'avoir fait confiance et m'avoir intégré dans cette belle équipe de recherche très dynamique. Ce fut un honneur d'avoir ajouté ma pierre à l'édifice.

Je remercie également Ludiwine CLUZOT, (Post-Doctorante) pour m'avoir intégré et encadré dans le projet primEAU. J'ai pu y trouver une équipe chaleureuse, soudé et dynamique avec laquelle je me suis senti rapidement à l'aise.

Je remercie Peter, Ludiwine et Paul LESSARD (Professeur) pour leurs conseils et démonstrations avisés en matière de présentation orale et d'organisation professionnelle. Chaque mardi était riche humainement et scientifiquement.

Je remercie Sylvie LEDUC (Professionnelle de Recherche) pour m'avoir accompagné dans l'édification de mon protocole, pour sa disponibilité et pour avoir pris de son temps pour me surveiller lors de mes examens à distance.

Je remercie Ian MONTAUBAN (Etudiant à la maîtrise) pour m'avoir bien entamé le travail bibliographique avant mon arrivée et m'avoir restitué le tout avec clarté et intelligibilité m'ayant permis de gagner un temps précieux. Quelle polyvalence dans les langues !

Je remercie Giulia BACHIS (Doctorante) et Imen BEL HADJ (Etudiante à la maîtrise) pour avoir été mes premières interlocutrices et guides dans la station d'épuration au début de mon séjour.

Je remercie Michel BISPING (Responsable du laboratoire de Recherche Environnement) pour ses conseils avisés dans le laboratoire, sa rigueur et son sens du détail m'ayant permis d'évoluer librement et sécuritairement sans altérer le bon fonctionnement d'un laboratoire commun de recherche et d'améliorer ma façon de manipuler.

Je remercie Denis DUFOUR pour sa visite de la STEP Est de Québec qui fut très enrichissante.

Pour finir, je remercie l'ensemble des acteurs de modelEAU pour le bon temps passé ici et les personnes avec qui j'ai pu converser, partager la collation du midi, un café, un cafEAU, une autEAU, et faire des sorties diverses et variées à Québec.

# Nomenclature de l'étude

AGV(s)	Acide Gras Volatil(s)
ASM	Activated Sludge Model (modèle à boues activées)
ADM	Anaerobic Digestion Model (modèle de digestion anaérobie)
DP	Décanteur primaire
MES	Matières solides En Suspension
PC	Primary Clarifier
SOP	Standard Operating Procedure
STEP(s)	Station(s) d'épuration(s)
TIC	Total Inorganic Carbon
WWTP(s)	Waste Water Treatment Plant(s)

# Liste des figures et des tableaux

## Liste des figures

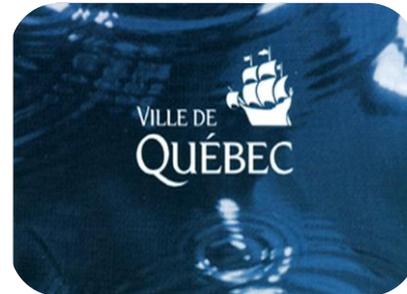
- Fig. 1 : La place de la décantation primaire vis-à-vis des modèles ASM et ADM
- Fig. 2 : Ensemble des données nécessaires au projet primEAU
- Fig. 3 : Photographie du décanteur primaire n°1 de la STEP Est de Québec
- Fig. 4 : Photographie du décanteur primaire pilote
- Fig. 5 : Réseau, bassins hydrologiques et localisation des stations de traitement des eaux usées de la Ville de Québec
- Fig. 6 : Schéma-bloc des étapes de traitement de la STEP Est de Québec
- Fig. 7 : Processus illustratif de l'accession aux capacités tampons
- Fig. 8 : Ajustement des courbes de capacité tampon expérimentale et théorique
- Fig. 9 : Le matériel de titrage et les télécommandes associés
- Fig. 10 : La Table d'Echantillonnage (à gch.) réparée suite à la surchauffe (point noirci) d'un composant électronique (à drt.)
- Fig. 11 : Les différents modes de titration possible (manuel numérique en français)
- Fig. 12 : Les trois séquences du Sample Processor 778
- Fig. 13 : L'ajout des courbes de capacité tampon relative à chaque composé dosé.
- Fig. 14 : La mesure de la température

## Liste des tableaux

- Tab. 1 : Le SIMDUT – Pictogrammes et catégories de matières.
- Tab. 2 : Tampons et pKa détectables
- Tab. 3 : Résultats du 2 mars 2012. Tests divers sur échantillons de laboratoire
- Tab. 4 : Titrant à 0.01N. Simulation d'une eau usée. Pourcentage d'erreur relative sur la quantité d'AGV
- Tab. 5 : Titrant à 0.01N. Eau déionisée et concentrations croissantes d'AGV
- Tab. 6.1 : Plan d'expérience avec AD d'acide acétique de 40,13 mg/L  
Non comptabilisation du tampon de l'eau (Excel courant)
- Tab. 6.2 : Plan d'expérience avec AD d'acide acétique de 40,13 mg/L  
Comptabilisation du tampon de l'eau (Excel AGV3)
- Tab. 7.1 : Plan d'expérience avec AD d'acide acétique de 100,32 mg/L  
Non comptabilisation du tampon de l'eau (Excel courant)
- Tab. 7.2 : Plan d'expérience avec AD d'acide acétique de 100,32 mg/L  
Comptabilisation du tampon de l'eau (Excel AGV3)
- Tab. 8 : Plan d'expérience et résultats des tests à 0,005N
- Tab. 9 : Test finaux sur eau usée d'entrée et de sortie du décanteur. Avec et sans AD. Avec ou sans considération du tampon de l'eau.

# Contexte de l'étude

## Le Canada et la ville de Québec



Le Canada est un des pays les plus privilégiés en ce qui concerne les ressources en eau douce puisque pour 0,5 % de la population mondiale, il détient environ 20 % des ressources mondiales en eau douce<sup>1</sup>. C'est d'ailleurs à ce titre que le Canada, et notamment le Québec, est le leader mondial de l'hydro-électricité (25,4% de part de production d'énergie issue de l'hydro électricité) au même titre que la France l'est avec le nucléaire (38,6 % de part pour le nucléaire contre 5,6% dans l'Hydro-électricité)<sup>2</sup>.

La ville de Québec est la capitale du Québec. Elle comptait près de 516 622 habitants en 2011 et plus de 765 000 habitants dans l'agglomération, ce qui en fait la 7<sup>e</sup> ville la plus peuplée du Canada. La particularité de la ville de Québec est son étendue, engendrant une très faible densité de population (1 138hab/km<sup>2</sup>) plus faible encore que le Grand Toulouse par exemple (3 721 hab/km<sup>2</sup>) qui souffre déjà de ce problème<sup>3</sup>.

Par ailleurs, du fait de l'abondance d'eau et d'une facturation fixe ne tenant pas compte de la quantité consommée, chaque habitant de la ville consommerait quotidiennement quelques 530 litres d'eau, soit plus du double de la consommation européenne moyenne (en incluant la consommation industrielle, résidentielle et les fuites du réseau)<sup>4</sup>. Jusqu'à assez récemment, les effluents domestiques et industriels de la ville étaient rejetés directement dans le Saint Laurent et la rivière St Charles occasionnant de gros problèmes sanitaires. Le traitement des eaux usées est devenu une priorité pour la capitale. Dans les années 1970, la Communauté Urbaine du Québec (CUQ) et le lancement du programme d'assainissement de l'eau au Québec ont vu le jour. S'en est suivi la construction de multiples stations d'épurations comme celles de Québec Ouest et Est qui assainissent à l'heure actuelle près de 400 mille tonnes d'eau par jour dans un réseau de près de 3000 km<sup>5</sup>.

Toutes les stations d'épuration au Québec sont soumises à des normes de rejets édictées par le Ministère des Affaires Municipales, des Régions et de l'Occupation du Territoire (MAMROT) selon la sensibilité du milieu récepteur.

<sup>1</sup> Canada Statistiques Annuelles 2003 & Hydro-Québec Production

<sup>2</sup> BP Global 2011

<sup>3</sup> Wikipedia | Québec (ville de) ; Toulouse

<sup>4</sup> L'eau Potable à Québec. OneDrop.org

<sup>5</sup> Traitement des eaux usées <http://www.ville.quebec.qc.ca/>

## L'Université Laval



L'Université Laval, fondée en 1852 devient la toute première université francophone au Québec, au Canada et en Amérique sous l'égide du « Séminaire de Québec » fondé en 1663 par François de Montmerency, premier évêque de la Nouvelle-France.

L'Université Laval propose à l'heure actuelle environ 400 programmes d'études, dans ses 17 facultés et ses 66 départements, écoles et instituts, et compte près de 45 000 étudiants, dont 10 000 en cycles supérieurs pour plus de 2500 professeurs et chargés de cours. Près de 4 000 étudiants sont étrangers et proviennent de près de 110 pays différents grâce aux quelques 607 ententes de partenariat avec 443 universités dans le monde, dont l'INSA de Toulouse.

Le département de Génie Civil fondé en 1950 a depuis 2008 développé une expertise en Génie des Eaux et offre depuis lors le premier programme de baccalauréat dans cette discipline en français au Canada. C'est donc actuellement le département de Génie Civil et Génie des Eaux de la Faculté des Sciences et de Génie qui accueille le groupe de recherche modelEAU autour de la modélisation de la qualité de l'eau. Groupe qui fait parti des 79 Chaires de Recherche du Canada de l'Université Laval, auxquelles peuvent s'ajouter 37 centres de recherches, 77 groupes de recherches et 56 chaires de recherche et de création.

La recherche possède ainsi une place prépondérante, hissant l'Université au septième rang des grandes universités de recherche du Canada et ne totalisant pas moins de 257 groupes et chaires pour un budget annuel de 700 millions de dollars.<sup>6</sup>

### Le laboratoire de recherche modelEAU



Le groupe de recherche modelEAU est articulé autour de la Chaire de recherche du Canada en modélisation en qualité de l'eau. Elle a été décernée, puis est maintenant dirigée, par le professeur Peter VANROLLEGHEM depuis février 2006. Ce groupe est à l'heure actuelle, pour les permanents, composé de dix étudiants gradués, quatre post-doctorants et deux professionnels de recherche. Viennent se greffer aux différents projets, sur du plus court terme, de nombreux étudiants à la maîtrise et des stagiaires de tous horizons rendant les équipes dynamiques, vivantes et cosmopolites.

<sup>6</sup> Université Laval | L'Université Laval en bref (Site web)

ModelEAU a pour principal objectif l'amélioration de la qualité de l'eau des bassins versants, des rivières urbaines, des réseaux d'égouts et des usines de traitement d'eaux usées. Pour atteindre ces derniers, et mener les multiples études de front, les « modèles » sont l'élément clef. En effet, le groupe se focalise sur les aspects méthodologiques de la collecte et de l'évaluation de la qualité des données, et du développement de nouveaux modèles au travers de multiples outils et approches (instrumentation, contrôle, automatisation, simulation, échantillonnages, méthodes d'analyses en laboratoire, traitement de données statistiques...).

Depuis sa création, 17 projets sont en cours, menés en individuel ou par équipe. A titre d'exemple, les plus faciles à retenir par leur acronyme sont :

- respirEAU (Respirométrie avancée pour la calibration d'un modèle de boue activée),
- monEAU (Station de mesure automatisée de la qualité de l'eau),
- alEAU (Control of the alum addition to the primary treatment at the Quebec City WWTP),
- rivEAU (Integrating river ecohydraulics in urban stormwater management),
- micrEAU (micropolluants dans l'environnement),
- retEAU (Bassins de rétention),
- et **primEAU** (Modèle dynamique pour un décanteur primaire) dont il est question dans le cadre ce rapport.

# Sommaire

RÉSUMÉ.....	I
REMERCIEMENTS .....	II
NOMENCLATURE DE L'ÉTUDE .....	III
LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX .....	IV
CONTEXTE DE L'ÉTUDE .....	V
SOMMAIRE .....	1
INTRODUCTION GÉNÉRALE .....	2
<b>I. LE PROJET PRIMEAU ET LES OBJECTIFS DU STAGE .....</b>	<b>4</b>
1.1) LE PROJET PRIMEAU : UN PROJET À MULTIPLE FACETTE DANS LA DÉCANTATION PRIMAIRE .....	4
1.1.1) <i>Mise en contexte, problématique et objectif général</i> .....	4
1.1.2) <i>Parcellisation des tâches en interne et organisation</i> .....	5
1.2) LES OBJECTIFS DES STAGIAIRES ET DE CE STAGE .....	7
<b>II. ETUDES PRÉLIMINAIRES, SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE ET MOYENS MIS À DISPOSITIONS.....</b>	<b>9</b>
2.1) LE TRAITEMENT DES EAUX USÉES ET LA PLACE DE LA DÉCANTATION PRIMAIRE À QUÉBEC .....	9
2.2) LES ACIDES GRAS VOLATILS ET LES MÉTHODES DE FRACTIONNEMENT .....	11
2.2.1) <i>Les AGV, des acides carboxyliques à chaîne courte</i> .....	11
2.2.2) <i>Recherches et choix de la méthode de fractionnement</i> .....	11
2.3) MATÉRIEL DE TITRATION : METROHM® TITRINO ET SAMPLE PROCESSOR .....	14
2.4) SÉCURITÉ ET FORMATION SIMDUT .....	15
<b>III. MISE EN PLACE DU PROTOCOLE ET RÉSULTATS .....</b>	<b>17</b>
3.1) LES PREMIÈRES RÉUNIONS ET LA MISE EN PLACE D'UNE STRATÉGIE.....	17
3.1.1) <i>Les informations acquises au début</i> .....	17
3.1.2) <i>La stratégie idéale</i> .....	17
3.2) L'ÉVOLUTION DE LA PRISE EN MAIN DU MATÉRIEL.....	18
3.2.1) <i>Le Titrateur</i> .....	18
3.2.2) <i>L'Échantillonneur</i> .....	20
3.3) L'ÉVOLUTION DE LA PRISE EN MAIN DU FICHIER EXCEL .....	21
3.3.1) <i>Modifications de fond</i> .....	21
3.3.2) <i>Modifications de forme</i> .....	23
3.4) L'ÉVOLUTION DES MANIPULATIONS .....	24
3.4.1) <i>Prise en main avec solutions de laboratoires connues (20 fev au 2 mars)</i> .....	24
3.4.2) <i>Création, choix de la méthode de titrage et calibration</i> .....	25
3.4.3) <i>Seuil de détection et recherche de justesse</i> .....	27
CONCLUSIONS.....	33
BIBLIOGRAPHIE .....	35
TABLE DES ANNEXES.....	36

# Introduction générale

Il ne fait aucun doute que la gestion de l'eau est un des enjeux majeurs du XXI<sup>e</sup> siècle aussi bien à l'échelle du Canada (qui détient à lui seul 20% des réserves mondiales d'eau douce pour 0,5% de la population) que dans le reste du monde. L'eau est à la fois une ressource vitale et un milieu de vie pour de nombreuses espèces. Mais, de plus en plus souvent, l'eau n'est pas là où et quand nous avons le plus besoin. Sa qualité s'en trouvant aussi de plus en plus affecté, parfois gravement voire même durablement.

Au Canada, plusieurs accidents dont celui de Walkerton (Ontario) et de North Battelford (Saskatchewan) ont rappelé que l'eau potable pouvait être le vecteur de micro-organismes pathogènes causants des infections graves voire mortelles. Sur le plan environnemental, les milieux récepteurs ne peuvent recevoir plus de pollution que leur capacité de purification ne le permet sans compromettre la qualité des eaux et l'équilibre des écosystèmes. L'état qualifié d'« intolérable » de la rivière Saint-Charles à Québec en 1937, n'est pas sans rappeler les dégâts majeurs que peuvent causer les eaux usées (rejets industriels, agricoles et domestiques) non traitées dans les milieux récepteurs. Le problème, bien qu'à présent appréhendé, n'est toujours pas endigué. En effet, le réseau de collecte de Québec n'est encore « séparatif » qu'à 30%, signifiant que de nombreuses équipes s'activent sur le terrain à déceler les réseaux « unitaires » ou « pseudo-séparatifs » restants, c'est-à-dire les raccordements inversés sans réservoirs (réseaux d'eaux usées et de pluvial combinés), qui débordent dans les milieux récepteurs dès lors que des précipitations de plus de 4 mm sont enregistrées. Grâce aux investissements de la ville dans la détection et dans la construction d'ouvrage de rétention souterrain (déjà 185 M\$ et 170 M\$ à venir d'ici 2015), la ville est passée de 50/60 débordements à 4 par an en moyenne. Le cas de Québec n'est bien sur pas isolé et abondantes sont les problématiques d'eaux usées qui font désormais partie intégrante du tissu urbain de nombreuses villes à travers le monde.

Au Québec, le gouvernement a adopté en 2002 une Politique Nationale de l'Eau qui touche de nombreux aspects de la gestion de l'eau. La réalisation de ces engagements a nécessité et va nécessiter encore une multitude de ressources humaines qualifiées et de nombreux fonds afin de faire progresser la filière, depuis la recherche fondamentale à la mise en œuvre des procédés.

C'est dans ce contexte que s'inscrit le projet primEAU au sein de la Chaire de recherche modelEAU. Dans le domaine du traitement des eaux usées, il porte sur l'amélioration des connaissances sur le comportement dynamique des décanteurs primaire en vue du développement d'un nouveau modèle (transposable aux modèles standards ASM et ADM). Le projet, articulé autour de la thèse de Giulia Bacchis, est constitué d'une équipe jeune et dynamique (environ 10 acteurs) avec de nombreux étudiants à la maîtrise et stagiaires venus épauler Giulia et les trois référents du projet Ludiwine Cluzot (Post-Doctorante), Paul Lessard et Peter Vanrolleghem (Professeurs). Le support d'étude du projet est un pilote de sédimentation primaire placé et alimenté à la STEP Est de Québec, et subventionné par John Meunier, filiale de Veolia Eau.

Dans le cadre de mon stage de quatrième d'année à l'INSA de Toulouse, j'ai donc intégré l'équipe primEAU sur une durée de 10 semaines. La mission qui m'a été confiée s'inscrit dans la

continuité des anciens stagiaires associés au projet. Le travail de recherche des stagiaires depuis plusieurs années porte sur **l'élaboration de protocoles normalisés de fractionnement des différents polluants des eaux usées**. Les protocoles de fractionnement des carbohydrates, protéines et lipides sont désormais opérationnels. Le travail restant se scinde en deux parties. Élaborer un protocole de titration des Acides Gras Volatiles (AGV) et participer aux campagnes de planification et d'analyse des échantillons de l'unité pilote de décantation primaire dans la station Est de traitement des eaux usées de Québec. À la vue du temps imparti et du partage des tâches avec d'autres stagiaires, il a été décidé d'un commun accord que je me focaliserai sur le fractionnement des Acides Gras Volatils avec l'édification d'un protocole de titrage (SOP), laissant à d'autres le soin de réaliser des bilans de matières expérimentaux Entrée-Sortie-Boue du décanteur.

Dans le présent rapport, sera présenté en premier lieu le projet primEAU en détail ainsi que les objectifs du stage. Ensuite la deuxième partie retracera le travail d'analyse préliminaire du sujet, de la synthèse bibliographique ainsi que des moyens techniques mis à disposition pour mener à bien la mission. La troisième partie rassemblera l'ensemble des résultats et traitera de l'élaboration du protocole à proprement parler.

#### Objectifs de l'étude :

- S'informer sur les décanteurs et l'opération de décantation primaire,
- Prendre en main le matériel de titration du laboratoire,
- Développer un protocole de fractionnement des AGVs,
- Rédiger le protocole de façon normalisée (SOP),
- Rendre compte de l'avancement des travaux hebdomadairement.

## I. Le projet primEAU et les objectifs du stage

Sera présenté dans cette première partie, le groupe de recherche primEAU, son activité et ses enjeux, ses acteurs et son organisation interne, ainsi que les supports matériels de recherche sur lesquels il s'appuie. Les objectifs du stage seront par ailleurs explicités à l'égard de l'activité du groupe.

### 1.1) Le projet primEAU : un projet à multiple facette dans la décantation primaire

#### 1.1.1) Mise en contexte, problématique et objectif général

Le projet primEAU est le projet de recherche du laboratoire modelEAU travaillant dans l'épuration des eaux usées. Il s'inscrit autour de la thèse de Giulia Bacchis et vise à améliorer la décantation primaire intégrée dans une filière de traitement des eaux de type boues activées, grâce à de meilleures conceptions et opérations. La capacité d'enlèvement des particules des décanteurs primaires (DP) agit directement sur la performance des unités de traitement suivantes. Ainsi, le décanteur primaire peut être considéré comme un composant fondamental des usines de traitement des eaux usées.

En l'état actuel des connaissances sur les filières de traitement des eaux usées, deux principaux modèles sont utilisés, ASM<sup>7</sup> et ADM<sup>8</sup>. Le premier permet une simulation des procédés biologiques à boues activées et le second permet une simulation des procédés anaérobiques tels que la digestion dans une optique de production de biogaz. Cette dernière application est en pleine expansion car elle permettrait de bâtir des STEP autonomes en énergie. Cela constitue en enjeu de taille pour le projet primEAU. Un bref schéma bloc permet d'illustrer le contexte.

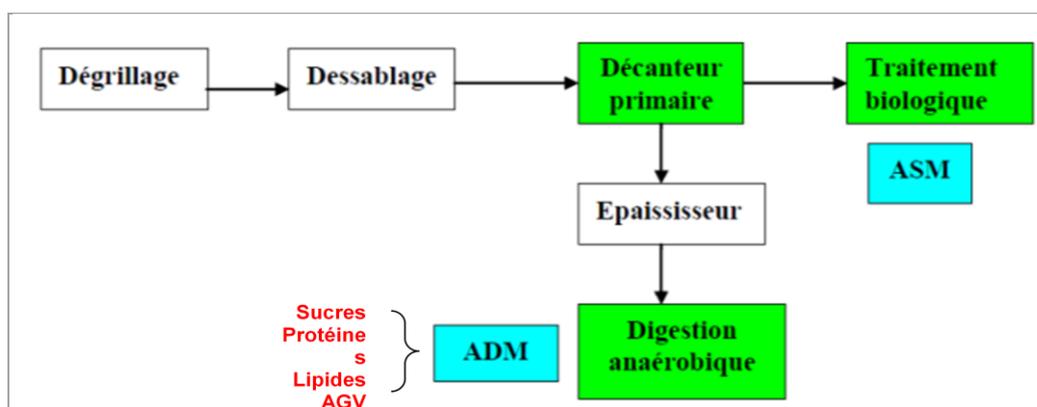


Fig. 1: La place de la décantation primaire vis-à-vis des modèles ASM et ADM

Or il manque de modèles pour la décantation primaire et ces derniers ne peuvent être intégrés dans un contexte plus large (macro-échelle du procédé total). Par ailleurs, guères d'entre eux sont directement assemblables avec ASM ou avec ADM, et de plus ASM et ADM utilisent différents jeux de variables d'états.

<sup>7</sup> ASM (IWA, 1986): Activated Sludge Models

<sup>8</sup> ADM (IWA, 2002): Anaerobic Digestion Model

Les objectifs du projet peuvent être résumés par :

- a. l'amélioration des connaissances sur le comportement dynamique des DP ;
- b. le développement d'un nouveau modèle dynamique pour DP en amont d'un système à boues activées transposable aux modèles standard de type ASM/ADM;
- c. la minimisation de la DBO en sortie par l'addition de produits chimiques, utilisés pour d'augmenter la quantité de matière organique envoyée au digesteur anaérobie afin de maximiser la production de méthane et d'optimiser le rendement énergétique.

### 1.1.2) Parcellisation des tâches en interne et organisation

Afin de réaliser le projet dans l'optique de l'atteinte des objectifs, plusieurs travaux sont à mener de front.

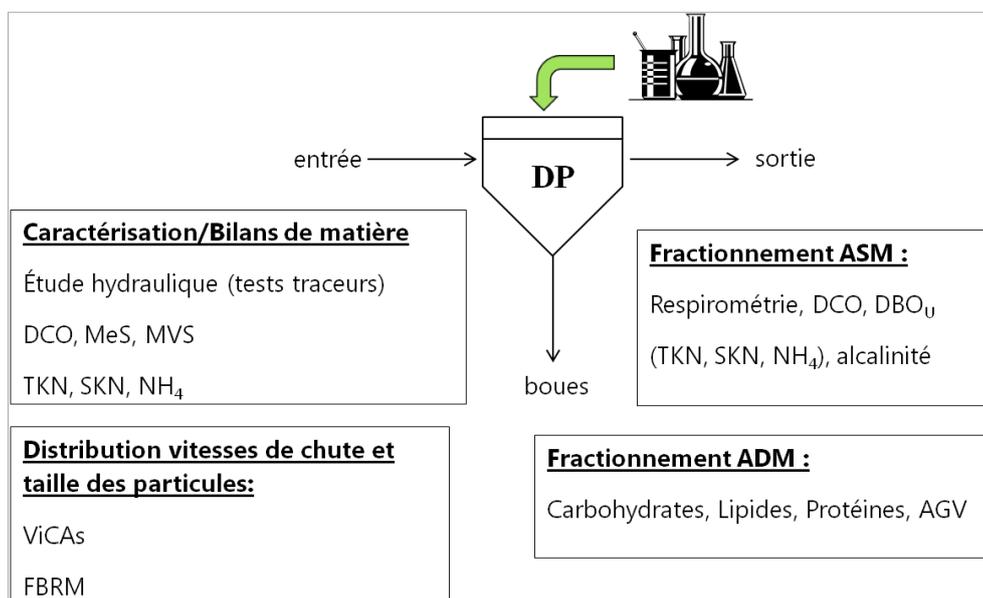


Fig. 2 : Ensemble des données nécessaires au projet primEAU

L'ensemble de données du rectangle Caractérisation/Bilans rentre dans le cadre de l'objectif (a) portant sur la caractérisation de l'affluent, de l'effluent et des boues, ainsi que de l'étude hydrodynamique. Ces analyses sont désormais accomplies et les résultats établis.

L'étude du comportement physique des particules complétée par l'étude d'ajout de produit chimique, intègre principalement l'objectif (c) et font parti des points forts du modèle. D'importants moyens (Lasentec FBRM® et matériel VICAs) sont mis à disposition dans l'étude de la distribution des vitesses de chutes et de la taille des particules. Cette étude est menée à l'heure actuelle (1<sup>er</sup> semestre 2012) par Imen Bel Hadj (Etudiante à la maîtrise) et Virginie Lauret (Stagiaire). D'autre part, l'étude d'ajout de produits chimiques (alun et « produit vert »), de coagulation/floculation est menée par Sovanna Tik (Etudiante à la maîtrise), épaulé par Médiatrice Mujawamariya (stagiaire), dans le cadre du projet alEAU.

D'autre part, dans le cadre de l'objectif (b) de développement d'un modèle propre à la décantation primaire et de la compatibilité avec les modèles ASM et ADM, ces derniers demandent de pouvoir caractériser les eaux d'entrée et sortie ainsi que les boues primaires. Des méthodes de

fractionnement des divers composés et polluants doivent être développées. C'est le cas notamment des AGV. La réalisation du modèle est réalisée par Giulia Bacchis (Doctorante). L'édification des protocoles sont effectués par divers stagiaires se succédant. Tel est l'objet de ce stage.

Le rythme de travail est imposé par des réunions de compte rendu des résultats et de délibération hebdomadaires dirigés par Ludiwine Cluzot (Post-Doctorante et sous-maître de stage). Les professeurs Paul Lessard et Peter Vanrolleghem (maître de stage) encadrent, orientent et veillent scientifiquement et techniquement à l'avancée des opérations. En dernier lieu, Sylvie Leduc (professionnelle de recherche) coordonne les équipes du projet dans le laboratoire et le passage de témoins entre les différents stagiaires.

### 1.1.3) Support de travail

La décantation primaire est la première des opérations d'une STEP intervenant après le prétraitement (dégrillage, dessablage, déshuilage, dégraissage). Son rôle est d'extraire des eaux la majeure partie des matières solides, de même que l'excédent des huiles, des graisses et des écumes. Le principe de séparation est avant tout physique (utilisation de cette noble force qu'est la gravité terrestre) mais peut être chimique dans le cas d'utilisation de coagulant/floculant. L'équipe primEAU travaille sur 2 décanteurs à la STEP Est de Québec.

- *Le décanteur primaire réel*

La station Est compte 7 décanteurs primaires, comportant chacun 2 bassins de décantation. Ils sont positionnés en parallèle et autorisent une très grande capacité de traitement (5 mètres de profondeur environ). Ce sont des décanteurs de type lamellaires en nid d'abeille (lamelles inclinées de 55° et espacées de 10 cm). Ces dernières permettent de diviser par 11 l'encombrement total de l'opération à rendement égal (élimination de 60% des MES). (Cf. Annexe 1 pour schéma en coupe).



Fig. 3 : Photographie du décanteur primaire n°1 de la STEP Est de Québec

Des échantillons sont récupérables sur les 3 voies (entrée, sortie et boues) en accédant par en dessous aux canalisations correspondantes.

- *Le décanteur primaire pilote*

Le décanteur pilote est le fruit de la collaboration entre John Meunier, filiale chez Veolia Eau et le laboratoire modelEAU. Il a été installé en juillet 2010 dans le but de rendre le groupe primEAU autonome et de satisfaire aux besoins des travaux de recherches. Le DP pilote se situe dans les du CRIQ (Centre de Recherche Industriel du Québec) à la STEP Est. Il est alimenté en eau brute (eau usée) provenant du décanteur réel n°7. Pour une hauteur effective de 3,2 m, son volume utile est de 4,85 m<sup>3</sup>. Son temps de séjour d'environ 1h et le débit maximum en entrée ne doit pas dépasser les 5 m<sup>3</sup>/h afin de ne pas créer un courant ascendant trop rapide et par conséquent contre-performant (max 2 m/h). Il ne comporte actuellement pas de lamelles mais contient un support pour un ajout futur. Sans lamelles, sa surface décantation a été estimée à 2 m<sup>2</sup>. De nombreux capteurs sont embarqués (turbidimètre, pHmètre, conductimètre, débitmètre, thermomètre, détecteur de niveau) et une interface tactile sur un panneau de commande permet à l'opérateur de tout contrôler (acquisition des signaux, débits entrés, débits de soutirage de boue, fréquences de soutirage, volumes etc...)



Fig. 4 : Photographie du décanteur primaire pilote

## 1.2) Les objectifs des stagiaires et de ce stage

Dans le cadre du fractionnement ADM et ASM, de nombreux stagiaires se succèdent depuis 2 ans afin de mettre au point des protocoles de fractionnement standardisés (SOP) des divers constituants de l'eau usée. Pour la partie ADM, un protocole de fractionnement des Glucides par la méthode colorimétrique de Dubois a été mis en place par Marion Muselli et finalisé par Perrine Pasquier-Meunier ; un protocole de fractionnement des Lipides par extraction soxhlet a été mis en place par Aurore Poli et également finalisé par Perinne. La concentration de protéine est quant à elle obtenue par calcul à partir de la détermination de la teneur en Azote Kjeldahl (TKN) et ammoniacal (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Il reste donc à établir un protocole de fractionnement sur les AGVs.

Les principaux objectifs de ce stage ont donc été :

- S'informer sur les décanteurs et l'opération de décantation primaire
- Prendre en main le matériel de titration du laboratoire
- Développer un protocole de fractionnement des AGVs
- Rédiger le protocole de façon normalisée (SOP)

- Participer aux campagnes d'échantillonnage et de fractionnement sur le DP réel ou pilote
- Rendre compte de l'avancement des travaux hebdomadairement

Au vue du temps imparti et à priori de la spécificité de l'objectif principal, à savoir l'élaboration d'un protocole de fractionnement des AGVs, la participation aux fractionnements annexes (lipides, glucides, protéines, DBO, DCO, MES, MVS ...) a été mis de coté sous réserve de temps libre.

## II. Etudes préliminaires, synthèse bibliographique et moyens mis à dispositions

Cette partie retranscrit l'ensemble des recherches scientifiques et des acquis qui ont été nécessaires au démarrage du stage aussitôt l'objectif principal établi. Ces connaissances ont été acquises globalement dans les 2 premières semaines au cours notamment de plusieurs visites et formations.

### 2.1) Le traitement des eaux usées et la place de la décantation primaire à Québec

L'une des premières étapes essentielles à la mise en perspective du projet fut d'acquérir un minimum de connaissances sur le traitement de l'eau et l'application de cette filière en visitant la STEP Est de Québec. N'ayant encore reçu les cours spécifiques à ce domaine mais ayant déjà réalisé mon stage de première année en France dans la potabilisation et l'assainissement de l'eau, j'arrivai donc à un minimum de recul sur le fonctionnement d'une station. Toutefois, la visite de la STEP Est fut très enrichissante de par une présentation très bien menée par Denis Dufour, le technicien responsable de cette dernière, et également grâce à toutes les spécificités de cette station. Voici les grandes lignes récapitulant le fonctionnement de l'assainissement à Québec.

Québec comporte deux stations, Est et Ouest identiques dans les équipements. La station Est est plus imposante avec une charge d'épuration de 60% des eaux de la ville. Une première particularité du réseau réside dans **l'existence unique d'un bassin d'homogénéisation des boues** pour les deux stations placé à la STEP Est. Les boues mixtes (primaire et secondaire) de la station Ouest sont acheminées à la station Est avant d'être homogénéisées puis épaissies. Les effluents des stations sont rejetés au St Laurent par le biais de conduites sous-fluviales et deux diffuseurs immergés.



Fig. 5 : Réseau, bassins hydrologiques et localisation des stations de traitement des eaux usées de la Ville de Québec

L'étape principale biologique d'épuration à Québec est réalisée par biofiltration. La STEP Est compte 30 biofiltres constitués de biolite. C'est un milieu aérobie qui permet une filtration en plus de la biodégradation de la pollution organique dissoute. Une pression transmembranaire est appliquée par soutirage de l'air et de l'eau à la base du média filtrant. Leur temps de séjour est d'environ 15 min et des lavages à contre-courant (lavages, décolmatages, mini-lavages) sont effectués fréquemment.

Afin d'être biofiltré, l'eau usée sortant de la décantation primaire doit être relevée en tête de filtre. Le dimensionnement de cette opération a conduit à l'utilisation de 3 vis d'Archimède de 3 mètres de diamètre tournant à 25 tours/minute. Une installation plutôt hors du commun qui a nécessité un fort investissement initial pour des coûts de fonctionnement et de maintenance rentables sur le long terme !

Le traitement complémentaire ultime en fin de procédé est une désinfection par Ultra-violet qui élimine 99,5% des coliformes fécaux. Les installations (5 canaux pour environ 8500 lampes) fonctionnent de juin à septembre et rendent plus sécuritaire la pratique des sports nautiques.

Pour finir, les deux stations de la ville sont entièrement couvertes. Ceci est dû à la rudesse du climat Canadien non compatible avec l'étape de biofiltration. Par ailleurs, les consultations publiques précédant la construction des stations ont débouché sur la volonté d'éradiquer les nuisances olfactives. L'air de la station est par conséquent entièrement traité par absorption gaz liquide dans des colonnes à garnissage. Le transfert est accéléré par l'utilisation d'hypochlorite de sodium 1% tandis que le pH est maintenu entre 8,3 et 8,7 par de l'hydroxyde de sodium.

Les étapes du traitement des eaux à la STEP Est sont donc : Dégrillage ; Dessablage, Déshuilage, Dégraissage ; Décantation Primaire ; Biofiltration ; Désinfection UV ; Décantation secondaire des eaux de lavages ; Epaissement des boues mixtes des deux stations ; Envoie des à la station de traitement de l'incinérateur. Voici un schéma expliquant les relations entre chaque opération.

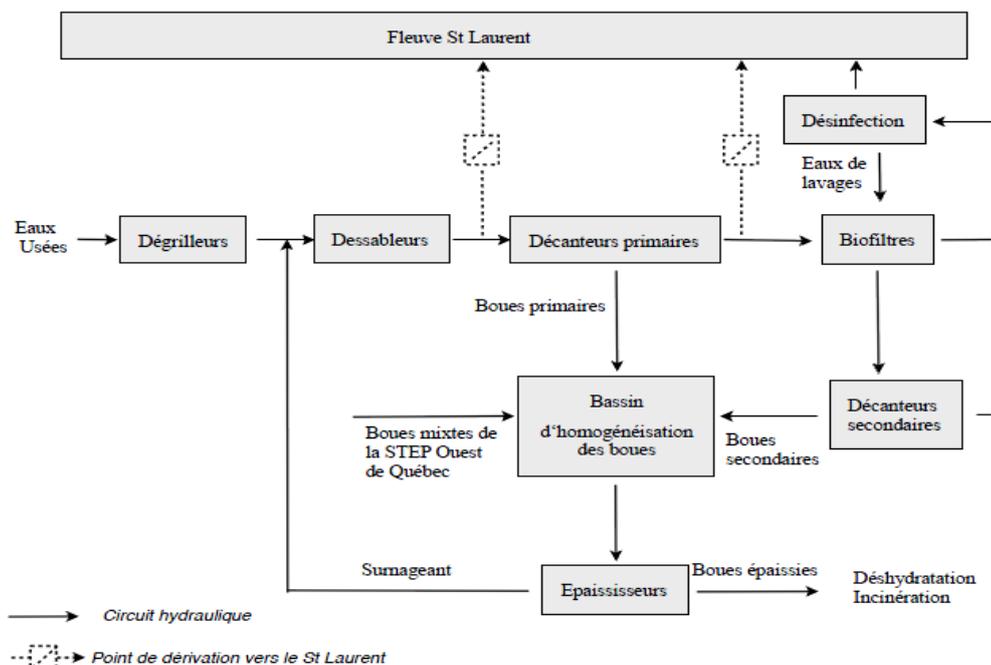


Fig. 6 : Schéma-bloc des étapes de traitement de la STEP Est de Québec

## 2.2) Les Acides Gras Volatils et les méthodes de fractionnement

### 2.2.1) Les AGV, des acides carboxyliques à chaîne courte

Les Acides Gras Volatils (Volatile Fatty Acides en anglais) sont des acides gras (acides carboxyliques à chaîne aliphatique) dont la **chaîne carbonée** est considérée comme **courte** (moins de six atomes de carbone). Ils sont produits de façon générale lors des premières étapes de la **dégradation anaérobie de la matière organique**. Cette dégradation s'opère essentiellement dans les digesteurs anaérobique (production de biogaz, méthanisation) mais également dans des métabolismes naturels comme par exemple lors de la digestion chez les ruminants. Une mesure de la concentration en AGV dans une eau usée permet en quelque sorte de connaître le **degré de fermentation** de cette eau. En méthanisation, ce sont des intermédiaires réactionnels et peuvent être inhibiteurs au-delà de certains seuils de concentration. Ils indiquent en quelque sorte l'état de santé du digesteur. Les principaux acides gras volatils sont :

- l'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{-COOH}$ ),
- l'acide propénoïque ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$ )
- et l'acide butyrique ( $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-COOH}$ )

Plus rares, on peut également trouver l'acide valérique et l'acide caproïque ainsi que des isomères (iso-butyric, iso-valeric). Les pKa des AGVs oscillent autour de 4,80 (4,76 pour l'acide acétique et 4,87 pour l'acide propénoïque).

### 2.2.2) Recherches et choix de la méthode de fractionnement

#### ▪ Historique des recherches

De nombreuses recherches sur les méthodes existantes avaient été menées avant mon arrivée.

La première méthode de quantification, qui permet même une qualification des AGVs, est le recours à la chromatographie gazeuse comme expliqué sur le site de Naskeo© et de l'INRA à Narbonne. Il est vrai que la chromatographie est accompagnée du réel avantage qu'aucune formation préalable n'est requise pour réaliser la manipulation, une fois l'appareil dimensionné et paramétré. Cependant, la chromatographie haute performance est une technique onéreuse et longue à mettre en place.

La deuxième méthode testée fut une méthode Hach© basée sur l'estérification. Elle consistait à suivre un protocole très standardisé pour préparer l'échantillon, à analyser ensuite par spectrophotométrie. Les essais n'ont malheureusement pas été concluants. La raison principale de l'échec est la teneur des eaux usées inférieure à la LOQ (Limit of Quantification à 27 mg/L vérifiée sur le site du constructeur).

La troisième méthode est en réalité un groupe de méthodes autour de la titration acido-basique. C'est cette voie qu'il faut explorer.. Ces méthodes s'inscrivent dans une logique de détection plus globale et donc moins spécifique, mais surtout moins onéreuse. Plus globale car elles

permettent de connaître en plus des AGVs, la concentration de plusieurs autres espèces en solution tels les bicarbonates (TIC), le phosphate (TP), l'azote ammoniacal (TAN) ou les nitrites (TNO<sub>2</sub>); et moins spécifique car elles ne permettent pas une distinction entre les différents AGVs mais donne la concentration totale.

Avant mon arrivée, Ian Montauban (étudiant à la maîtrise) avait été mis sur le sujet et avait commencé la recherche bibliographique des méthodes de dosages des AGVs par titrage acido-basique. 3 méthodes m'ont alors été présentées :

1. Detailed titration profile method (Van Hulle et al., 2009)
2. Eight point titration method (Lahav et al., 2002)
3. Five point titration method (Moosbrugger et al., 1993; Lahav and Loewenthal, 2000)

Les méthodes 2 et 3 ont été mises en attente car elles pouvaient être utilisées à partir de la méthode 1. Ces dernières sont très similaires (8 points étant une amélioration de la 5 points) et demandent à ce que 5 ou 8 points d'équilibre ( $V_{\text{titrant}}$ , pH) soient pris, en connaissant également la conductivité de l'échantillon, la concentration en phosphate, en ammonium et sulfure. Une application logicielle pour le calcul est fournie par le développeur de la méthode. Ian a fait quelques tests avec la méthode 8 points qu'il m'a transmis et sur lesquels je n'ai eu le temps de revenir.

- *La méthode 50 points*

C'est la méthode 1 qui a été choisie et explorée durant ce stage. Dans cette méthode on conserve l'ensemble des points du titrage, une cinquantaine minimum (elle inclut donc les méthodes 5 et 8 points). « La méthode 50 points » est un abus de langage afin d'y faire référence. Voici l'intitulé de l'abstract.

**Practical application and statistical analysis of titrimetric monitoring of water and sludge samples**

SWH Van Hulle<sup>1,2\*</sup>, S De Meyer<sup>1</sup>, TJL Vermeiren<sup>1</sup>, A Vergote<sup>1</sup>, J Hogie<sup>1</sup> and P Dejans<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Research Group EnBiChem, Department of Industrial Engineering and Technology, University College West Flanders, Graaf Karel de Goedelaan 5, B-8500 Kortrijk, Belgium

<sup>2</sup> BIOMATH, Department of Applied Mathematics, Biometrics and Process Control, Ghent University, Coupure Links 653, B-9000 Ghent, Belgium

Cette méthode de détection fait appel à du **titrage acido-basique** pour la partie expérimentale et à une **optimisation statistique des données expérimentales** sur Tableur (Microsoft Office Excel) pour la partie analytique.

La partie expérimentale requiert de **neutraliser l'ensemble des espèces en solution** titrée soit par un acide fort tel l'acide sulfurique (Down Titration), soit par une base forte telle la soude caustique (Up Titration). Nous récupérons l'ensemble des points de mesure (Volume injecté, pH de l'échantillon) par acquisition numérique. L'objectif de la méthode est de doser un échantillon de manière automatisée en 20-30 min, avec entre 50 et 70 points de dosage (couple V-pH). Une fois les valeurs acquises, l'analyse se fait sur Tableur à partir des **capacités tampon**<sup>9</sup> (*buffer capacity*) des

<sup>9</sup> La capacité tampon est la capacité qu'a une espèce à résister à la présence d'un acide ou d'une base. Il est maximum au pKa de cette espèce et diminue rapidement de part et d'autre de cette valeur.

**différentes espèces** en solution. Une courbe de capacité tampon est tracée directement à partir des valeurs expérimentales, et en parallèle, une courbe théorique de capacité tampon est tracée par modèle mathématique faisant intervenir les concentrations des différentes espèces en solution. On fait alors appel à un solveur afin d'**ajuster la courbe théorique sur la courbe expérimentale** (minimisation de la somme des erreurs entre chaque point théorique et expérimental appariés). Nous obtenons ainsi les concentrations de notre échantillon dans les paramètres de notre courbe théorique.

La courbe de capacité tampon est bâtie dans Excel à partir des données brutes de la titration ( $V_x$ ,  $pH_x$ ). Chaque pic correspond à une capacité tampon en solution et l'aire sous ce dernier est reliée à la concentration de l'espèce en question. La position du pic correspond quant à elle au  $pK_a$  de l'espèce.

Dans le schéma ci-dessous ni les  $pK_a$  ni les échelles ne sont respectés.

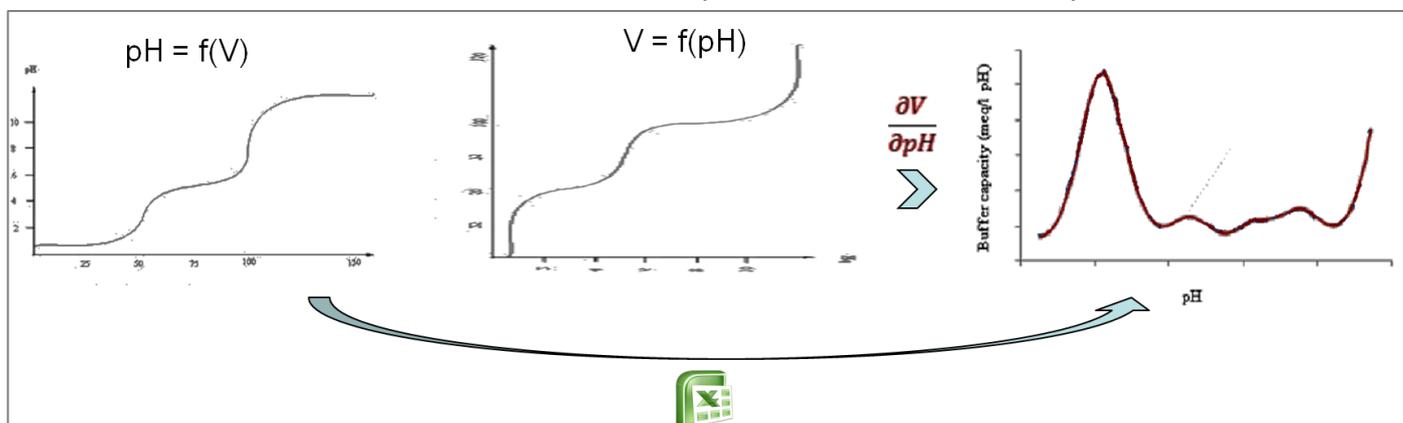


Fig. 7 : Processus illustratif de l'accession aux capacités tampons

Ci-dessous, un exemple de l'ajustement de la courbe de capacité tampon théorique (pointillés rouges) sur la courbe de capacité tampon expérimentale en titration descendante à l'acide sulfurique 0,05N. Deux pics apparaissent clairement. Le premier correspond au tampon d'AGV ( $pK_a$  à 4,8) et le second au tampon de bicarbonate ( $pK_a$  à 6,4) présent en plus grande quantité dans l'eau. L'asymptote verticale à  $pH$  faible correspond au tampon de l'eau.

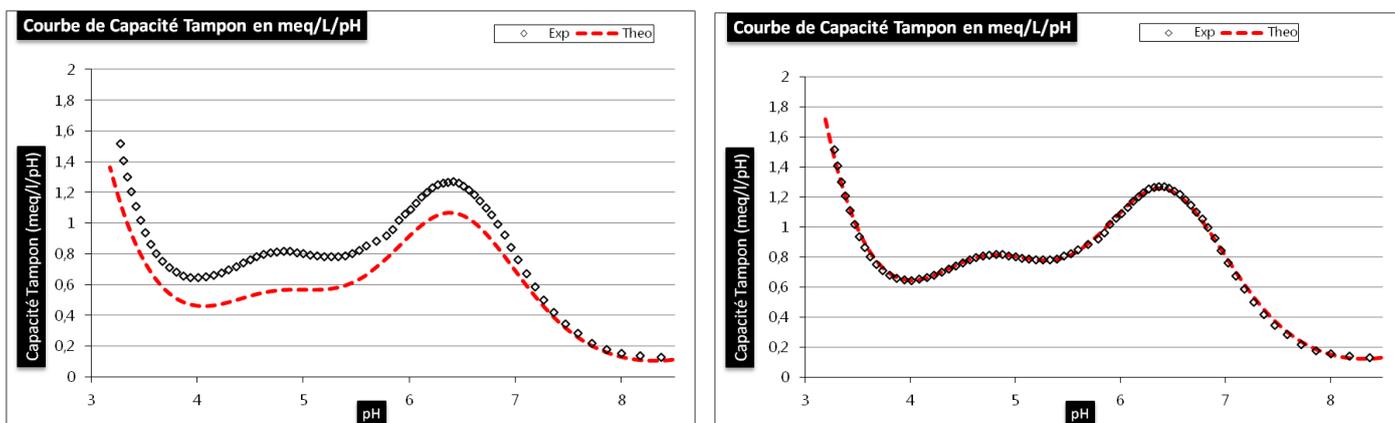


Fig. 8 : Ajustement des courbes de capacité tampon expérimentale et théorique

## 2.3) Matériel de titration : Metrohm® Titrino et Sample Processor

- L'équipement

Un titrage acido-basique peut être réalisé de façon manuelle avec un pH-mètre classique. Seulement, les consignes de manipulations imposent des triplicatas au minimum pour chaque manipulation et l'établissement d'un protocole demande de faire beaucoup de test.

Ainsi le laboratoire dispose d'un Titrateur automatisé de la marque Metrohm® (794 Basic Titrino) qui permet de réaliser des titrages de manière automatisée. Il comporte son propre module d'agitation magnétique, son propre récipient de solution titrante (Acide ou Base), une burette d'injection, et une électrode de verre à fil de platine et thermomètre intégré. Le débit d'injection de titrant est contrôlé à l'aide d'un piston dont on peut faire varier la vitesse de déplacement ainsi qu'une vanne 3 voies automatisé qui alterne les phases d'injection et de remplissage. Le Titrino possède une mémoire interne dans laquelle on peut charger ou enregistrer des procédures automatisées de dosage. C'est un appareil assez sophistiqué avec plein de modes de fonctionnement différents et une plateforme de calcul interne (suivant le mode, il peut par exemple déterminer les points d'équivalences, ajuster la quantité de titrant à injecter (10  $\mu$ L d'incrément de volume minimum), et calculer les concentrations des espèces en solution. Il est relié à l'ordinateur et envoie des rapports paramétrables en fin de procédure.

Le laboratoire dispose d'un outil dans la même gamme, relié au Titrino nommé le Sample Processor, Table d'échantillonnage ou échantillonneur dans le jargon du laboratoire (778 Sample Processor). Ce dernier est composé d'une table circulaire rotative contenant 12 slots pour 12 récipients standardisés à 250 mL (10 pour les échantillons, 2 spéciaux pour des actions singulières) et d'un bras à mouvement vertical motorisé sur lequel est placé la burette d'injection de titrant (celle du Titrateur), l'électrode de verre (idem), et agitateur mécanique (propre au Sample Processor) et des buses de pulvérisation d'eau de rinçage. Il permet ainsi de titrer plusieurs échantillons l'un après l'autre sans interruption, réalisant sa vaisselle automatiquement. Il comporte également un mémoire interne sur laquelle on peut programmer des séquences, les enregistrer et y faire appel. Il est relié au Titrino pour la phase de titrage avec injection de titrant.

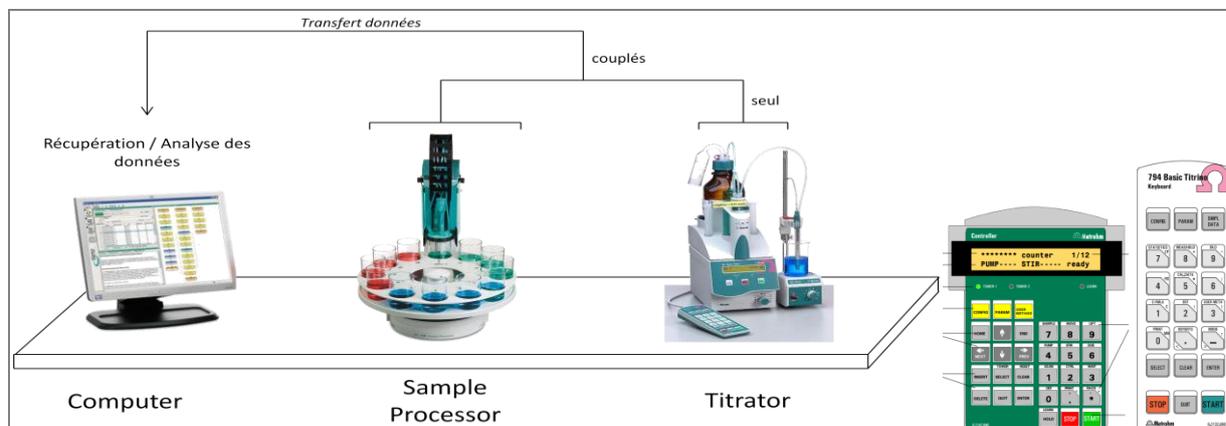


Fig. 9 : Le matériel de titrage et les télécommandes associés

Deux télécommandes permettent de les manipuler et de les paramétrer. À gauche celle de la table d'échantillonnage et à droite celle du titrateur.

Enfin, un ordinateur est relié au Titrateur. Il est équipé des logiciels de la gamme Methrom *Vesuv Database* et *Vesuv Datalogger* qui permettent respectivement de collecter les données de titrage et de les analyser.

- *La situation avant le début du stage*

En arrivant, le Titrateur était en état de marche. En effet, Ian l'avaient un petit peu manipulé sans trop rentrer dans les détails de son utilisation notamment vis-à-vis des procédures automatisées, et Perrine un an plus tôt avait titré une solution d'acétate de sodium et avait surtout fait ressortir un problème récurrent de non-transfert des données depuis le Titrino vers l'ordinateur. Son rapport se concluait en spécifiant qu'il fallait changer l'ordinateur et réinstaller logiciels.

Par ailleurs, le Sample Processor était lui en panne suite à une fausse manipulation du bras vertical motorisé. Ce dernier en position non conforme a été contraint de forcer son mouvement et a grillé son circuit imprimé. Dans la deuxième semaine qui a suivi mon arrivée, un technicien Metrohm s'est déplacé de Montreal pour réparer l'appareil.

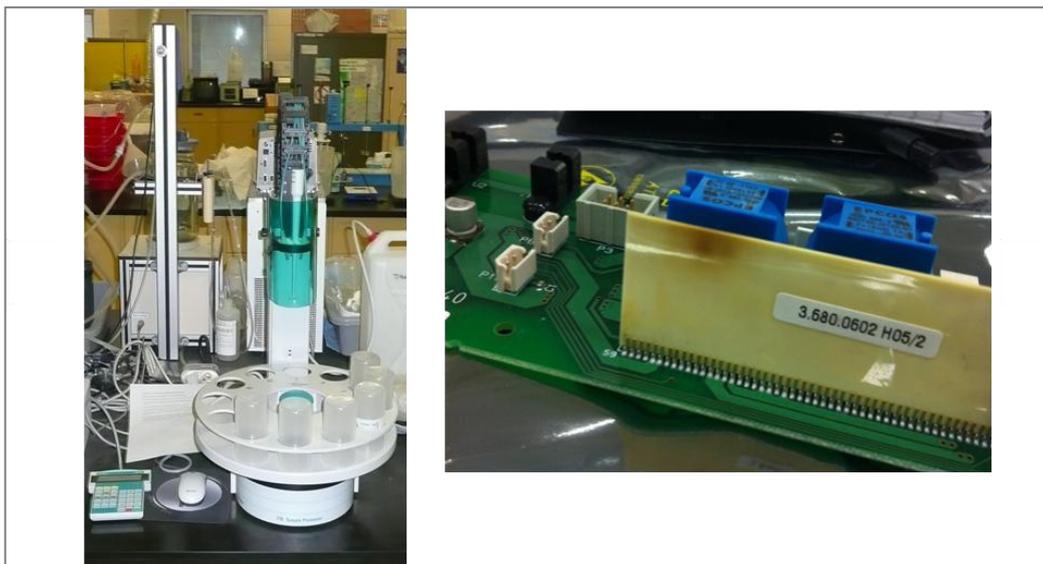


Fig. 10 : La Table d'Echantillonnage (à gch.) réparée suite à la surchauffe (point noirci) d'un composant électronique (à drt.)

Personne ne savait donc utiliser les appareils dans l'ensemble de leurs fonctionnalités, à mon arrivée. Quelques traces écrites depuis son acquisition en 2006 subsistaient. Il fallait donc que j'apprenne à m'en servir complètement.

## 2.4) Sécurité et formation SIMDUT

Afin d'être autorisé à manipuler dans les laboratoires de l'Université et plus particulièrement le laboratoire Environnement, partagé par l'ensemble des équipes de recherches du Génie des eaux deux formations et la signature du « Règlement de sécurité et des directives de travail aux laboratoires d'environnement du Génie Civil » sont obligatoires.

La première formation s'intitule la **formation SIMDUT** (Système d'Information sur les

Matières Dangereuses Utilisées au Travail) effectuée mensuellement par un représentant du Service de Sécurité et de Prévention de l'Université Laval. Cette dernière est délivrée dans un amphithéâtre à tous les étudiants inscrits à la session mensuelle et conviés à travailler dans un des laboratoires de l'Université. Elle a pour but d'assurer la santé et la sécurité de toutes les personnes qui utilisent des produits présentant un certain danger, en présentant le système de lois et de règlements en vigueur au Canada. Ce dernier oblige les fournisseurs, les employeurs et les utilisateurs à connaître et à faire connaître tout les dangers associés au produit et les mesures à prendre pour en assurer une utilisation sécuritaire. Le contenu de conférence (2h30) est lui-même très exhaustif et partant d'exemple concret d'accident, amène à la réflexion et à la compréhension de chaque catégorie de matières, de produits dangereux, les pictogrammes du système SIMDUT associés, les mesures de prévention et de protection.

A	Gaz comprimés	
B	Matières inflammables et combustibles (6 divisions suivant le point éclair)	
C	Matières comburantes	
D	Matières Toxiques et Infectieuses (3 divisions)	
E	Matières corrosives	
F	Matières dangereusement réactives	
Exception A	Bois, produits en bois, tabac, articles manufacturés, produits transportés ou manutentionnés conformément au Règlement sur le transport des matières dangereuses. Complètement exempté du SIMDUT	
Exception B	Aliments, drogues, produits de consommation domestique, produits antiparasitaires, produits radioactifs et explosifs (loi spécifique). Exempté d'étiquetage et de fiche signalétique mais requiert la formation des utilisateurs.	

Tab. 1 : Le SIMDUT – Pictogrammes et catégories de matières.  
 Source infos : Livre SIMDUT Renseignements et mis en application. Université Laval.  
 Source image: Centre Canadien d'hygiène et de sécurité du travail

La deuxième est une **formation de visite et de sécurité appliquée au laboratoire d'environnement**. Elle est exécutée par Michel Bisping, responsable du laboratoire et se déroule avec un maximum de 4 personnes. Un tour très exhaustif du laboratoire est effectué (1h30 environ) dans lequel chaque équipement de protection individuelle et collective est présenté, le fonctionnement et les manipulations inhérentes de chaque appareil d'utilisation courante sont perçus (hottes aspirantes, chambre froide, fours, gaz propane et air comprimé, eau de ville, eau distillée et eau déionisée...). Un point très précis est également fait sur les produits, leurs rangements par classe dans les armoires spécifiques (inflammables, corrosifs etc.) et sur l'accès aux répertoires des produits ainsi que leurs fiches signalétiques.

### III. Mise en place du protocole et résultats

Cette partie explique le cheminement et les résultats associés durant toute la période d'établissement du protocole, depuis la prise en main de l'appareillage jusqu'à la rédaction du SOP.

#### 3.1) Les premières réunions et la mise en place d'une stratégie

##### 3.1.1) Les informations acquises au début

Les deux premières semaines de stage furent riches en enseignements. Tout au long des différentes rencontres j'ai pu comprendre les tâches qui m'étaient réservées et moduler mes objectifs.

Les deux premières réunions hebdomadaires du groupe primEAU, le mardi matin à 9h00, m'ont permis de rencontrer les différents acteurs du projet qui m'ont expliqué tour à tour leur rôle et comment nous allions interagir. C'est également lors de ces réunions que j'ai appris que j'allais me concentrer sur deux points, le protocole des AGVs et la participation aux campagnes d'analyses.

Ensuite eu lieu ma première réunion globale du groupe modelEAU bimensuelle, mardi à 11h30. J'ai pu voir l'ampleur des forces en présence et la façon dont Peter animait la réunion. Il s'est notamment adonné cette fois là à une analyse SWOT (AFOM en français) de modelEAU, afin de faire prendre conscience à tout le monde des forces et opportunités à tirer profit et des faiblesses et menaces du groupe dans l'optique de mettre en place des plans d'action ultérieurs.

Dans les jours qui ont suivi, une réunion avec Peter, Ian et Sylvie a été programmée spécialement pour discuter du protocole de fractionnement des AGVs et me présenter le travail de recherche bibliographique d'Ian. J'y ai appris les trois méthodes acido-basiques sur lesquelles voulait se baser Peter avec un accent particulier sur la méthode 50 points puisque c'était celle qu'Ian avait le plus approfondi. J'y ai compris le principe de base de capacité tampon et d'ajustement des courbes théoriques et expérimentales par utilisation du solveur.

Par ailleurs, c'est lors de cette réunion que j'ai appris la précision avec laquelle je devrai mener mes expérimentations. Les conditions sine qua non afin d'avoir un résultat valide sont les suivantes :

- Faire des triplicatas systématiques
- Avoir  $\pm 10\%$  d'erreur relative sur la concentration recherchée
- Avoir des pKa qui ne varient que de  $\pm 0,4$  par rapport à leur valeur théorique (influence de la force ionique de la solution)

Enfin, une ultime réunion avec Ian sur table puis en laboratoire nous a permis de tout mettre à plat et qu'il m'explique tout ce qu'il avait compris de la méthode 50 points, du fonctionnement du fichier Excel et du peu de l'utilisation du titrateur. À partir de ce moment là, j'ai évolué de façon autonome.

##### 3.1.2) La stratégie idéale

Avant de se lancer tête baissée dans les manipulations, la mise en place d'une stratégie s'imposait compte tenu des différentes techniques possibles, du matériel non maîtrisé et du temps imparti.

#### **Pour les eaux usées**

- Apprendre à utiliser les appareils pour orienter leur fonctionnement sur la détection des AGVs.
- Apprendre à utiliser le fichier Excel et faire des améliorations au moins dans sa structure, son ergonomie et si possible dans la précision des calculs.
- Parvenir à détecter des concentrations connues d'AGV dans des échantillons préparés.
- Simuler (concentrations) et titrer un échantillon d'eau usée avec des composés de laboratoire.
- Appliquer la méthode à des échantillons d'eaux usées réels.
- Rédiger le protocole opérationnel

#### **Pour les boues**

- Trouver le bon taux de dilution des boues pour entrer dans la gamme de détectabilité de l'électrode.
- Mettre en place une méthode de titrage des boues.
- Rédiger le protocole opérationnel.

#### **Global**

- Avec les résultats de la méthode 50 points, tester la méthode 5 points et/ou 8 points.
- Parvenir à des résultats fiables.
- Comparer la précision de mesure avec la méthode 50 points.
- Réaliser un bilan matière aux bornes du décanteur (Entrée, Sortie, Boue) avec la méthode la plus précise.

En fin de compte, la stratégie n'a bien sûr pas pu être menée à son terme tant le temps imparti était trop juste pour faire face à tous les imprévus et à l'inertie que génèrent des manipulations de recherche. Seule la partie sur les eaux usées a pu être mise en œuvre.

## **3.2) L'évolution de la prise en main du matériel**

### *3.2.1) Le Titrateur*

Au commencement, seule une utilisation manuelle du titrateur était connue par Ian. Chaque injection se faisait par pression d'un bouton, le temps d'attente de stabilisation du pH était à l'appréciation de l'utilisateur. Un titrage au complet était donc une procédure longue et fastidieuse. Il n'y avait aucun intérêt à utiliser du matériel si polyvalent de cette façon là.

Mes premiers titrages ont été réalisés de cette manière. Il fallait vite que je passe à la vitesse supérieure. J'ai donc lu le plutôt imposant manuel d'utilisation du titrateur (en anglais). J'ai vite compris que son utilisation n'était pas particulièrement difficile, mais demandait juste une bonne organisation et préparation afin de choisir les bons modes de fonctionnement.

A la même période, le technicien Metrohm de Montreal est venu réparer le Sample Processor. A la fin de son travail, je lui ai demandé de m'expliquer ce qu'il savait sur le fonctionnement des 3 appareils (Ordinateur, Echantillonneur et Titrateur). J'ai ainsi pu apprendre

comment visualiser les données d'acquisition sur les logiciels, et comment accéder aux méthodes internes du Titrateur. Des méthodes (procédures internes) étaient donc stockées en mémoire. Parmi elles « Titre-pH » (présent de base) et « Alcalin » (dont j'ai appris de Michel Bisping, le responsable du laboratoire, qu'elle avait été créée à l'installation de l'appareil pour calculer l'alcalinité d'un échantillon de manière automatisée et en lecture directe).

Mon premier test fut donc de voir comment fonctionnait ces « méthodes », savoir de quoi elles étaient faites et ce qui transférait sur l'ordinateur. De cette manière, j'ai compris que les « méthodes » étaient en fait la combinaison d'un ensemble de paramètres contenu dans plusieurs menus (Débit min et max de titrant, temps de réponse de l'électrode, critère d'arrêt du titrage, variables créées manuellement, calcul entre ces variables, structure du rapport...) auquel on donnait une appellation corrélée au paramétrage.

Je me suis ainsi rendu compte que la méthode « Titre-pH » n'avait aucune entrée dans son paramètre « structure du rapport » et que c'était la raison pour laquelle aucune donnée ne transférait à l'ordinateur quand on l'utilisait. Le problème décelé par Perrine ne venait ni de l'hardware ou du software à changer.

Par ailleurs, le titrage des AGVs en solution par l'acide sulfurique (titration descendante) nécessitait plusieurs contraintes que ni la méthode « Alcalin » ni la méthode « Titre-pH » ne couvraient.

- Une durée de titration de 30 minutes maximum.
- Un volume de titrant à injecter de maximum 50% du volume de l'échantillon. Soit 50 mL max pour un échantillon de 100 mL.
- Entre 50 et 100 points d'équilibre ( $V_x$ ,  $pH_x$ )
- une étendue de pH allant du pH initial de l'échantillon (7-8) jusqu'au pH le plus faible.

Il fallait que je mette en place une méthode propre aux AGVs. Deux modes de titrage s'offraient à moi : DET et MET. Dans le premier, le titrateur choisit tout seul ses incréments de volumes (le volume de titrant injecté à chaque point) en s'adaptant aux variations de pH du point précédent et en faisant en sorte d'avoir des incréments de pH constant. L'appareil détecte les zones sensibles en quelque sorte (sauts, équivalence etc.). Le mode MET est l'inverse de DET, l'utilisateur fixe l'incrément de volume ayant pour conséquence un incrément de pH variable.

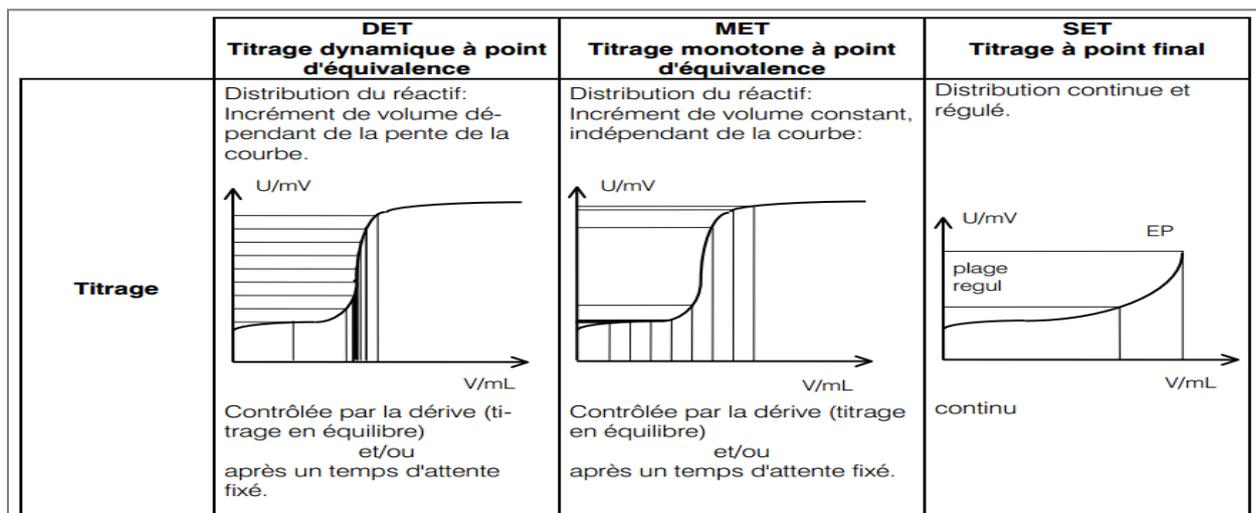


Fig. 11 : Les différents modes de titration possible (manuel numérique en français)

La méthode DET s'est avérée bien plus flexible et adaptable aux différentes conditions de titrage qu'ont occasionné les tests. Des deux méthodes que j'ai créées, « AGV DET » et « AGV MET », seule AGV DET fut conservée.

En ce qui concerne les paramètres de cette méthode, 2 critères sont importants :

- Le temps de réponse de l'électrode : Il peut être choisi variable ou fixe. Il a été finalement choisi fixe et porté à 20 secondes. Entre chaque injection 20 secondes s'écouleront afin de laisser le pH se stabiliser. Avec 70 injections couvrant un volume d'environ 50 mL (pour de l'acide à 0,01N), on parvient à 24 minutes de titrage.

- Le critère d'arrêt de la titration : Cela peut être le volume de titrant injecté ou une valeur du pH. En dessous de 3 de grandes quantités de titrant doivent être injectées, car nous rentrons dans le tampon de l'eau qui est très fort. L'économie de titrant et les interférences entre capacité tampon des différentes espèces m'ont fait choisir un pH d'arrêt à 3,5. Au début, en plus du critère d'arrêt pH, un facteur 0,5 fois le volume de l'échantillon avait été paramétré comme critère d'arrêt supplémentaire pour ne pas dépasser la contrainte fixée avec Peter. Seulement, ce critère empêchait parfois de descendre à un pH suffisamment bas dans le cas d'eaux chargées et surtout il demandait à ce que le volume de l'échantillon soit rentré avant chaque titrage, obligeant l'opérateur à faire une action manuelle et perdant le total avantage de pouvoir utiliser le Sample Processor pour pouvoir titrer plusieurs échantillons consécutivement.

L'ensemble des paramètres de la méthode AGV DET sont en annexe 3 ainsi que le fonctionnement plus détaillé du Titrateur est dans le SOP rédigé à la fin du stage et mis en lien consultable en annexe 6.

### 3.2.2) L'Échantillonneur

Après la réparation du technicien, la table d'échantillonnage était donc opérationnelle. Elle permet de titrer plusieurs échantillons consécutivement (jusqu'à 10 sans l'intervention de l'utilisateur pour vider les slots). Personne ne savait la faire marcher et il subsistait un ancien protocole rédigé quelques années plus tôt expliquant quelques opérations. J'ai donc lu ce protocole

ainsi que le manuel d'utilisation. Le fonctionnement global de l'appareil était également simple et basé sur le même principe que le Titrateur avec le chargement et l'enregistrement de « méthodes » ou séquences. Une séquence est un enchainement d'action dans un ordre souhaité. Une action peut être une rotation de la table, un déplacement vertical du lift, le déclenchement/l'arrêt de la pompe d'eau de rinçage ou du mélangeur mécanique, l'appel d'un dispositif connexe tel le titrateur... Trois séquences sont à paramétrer en tout et pour tout, tel le schéma suivant.

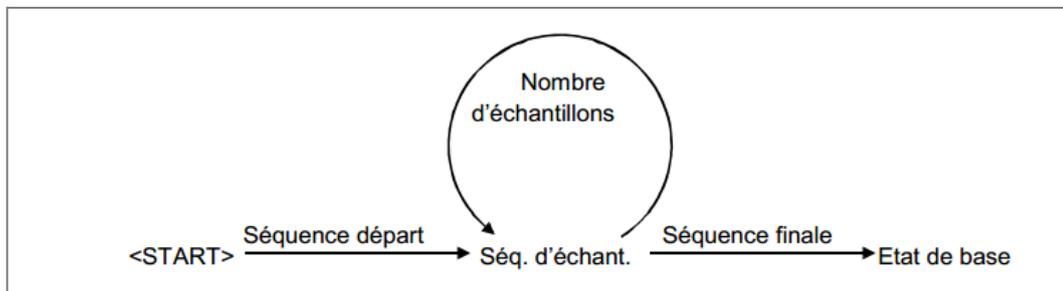


Fig. 12 : Les trois séquences du Sample Processor 778

Une méthode quasi adéquate était déjà enregistrée. Elle se nommait « Titrino ». J'y ai apporté quelques modifications par over-writing afin qu'elle réalise la séquence idéale pour titrer plusieurs échantillons d'eau usée avec AGV DET. Le descriptif de la méthode est en annexe 4 et le fonctionnement du Sample Processor est explicité dans le SOP, en lien dans l'annexe 6.

### 3.3) L'évolution de la prise en main du fichier Excel

Le fichier Excel de base a été récupéré par Ian auprès du développeur de la méthode, connaissance et collaborateur de Peter en Belgique. L'état du fichier Excel à sa réception pouvait être qualifié de « personnalisé ». Suffisant pour réaliser un titrage mais personnalisé par opposition à un fichier impersonnalisé, utilisable par n'importe quel utilisateur sans briefing. L'expérimentateur en Belgique l'avait monté lui-même et lui seul savait bien comment il était constitué. Il y avait peu de titres et de groupe de cellules améliorant sa lisibilité.

Un important travail d'Ian puis de ma part ont été fourni pour comprendre les antécédents et les dépendances de chaque cellule des 3 feuilles qui le constituaient. Une fois ce travail de fond réalisé, les manipulations se sont enchainées et plusieurs modifications ont eu lieu sur le fond et sur la forme.

La dernière version du fichier Excel est en lien en Annexe 7.

#### 3.3.1) Modifications de fond

Trois importantes modifications de fond ont eu lieu.

- *Passage des concentrations massiques aux concentrations molaires*

Le fichier brut de base utilisait des concentrations massiques ramenées à des éléments du tableau périodique comme par exemple le TAN et le TNO<sub>2</sub> en mgN/l, le TP en mgP/L, le TIC en mgC/L ou mgCaCO<sub>3</sub>/L, la quantité d'AGV en mgC/L ou mgCH<sub>3</sub>COO/L. Pour faire plus simple, toutes les concentrations calculées par solveur ont été mises d'office en mmol/L afin de pouvoir comparer les tampons entre eux.

- Amélioration de la formule de calcul de la capacité tampon expérimentale (Voir Annexe 5)

La capacité tampon expérimentale est la courbe qui est tracée à partir des données de l'expérience (V, pH). Elle correspond à la dérivée de la fonction V=f (pH) au facteur de dilution près.

Sa formule est donc la suivante :

$$\beta = \frac{\Delta n(H_3O^+)}{\Delta pH} \times \frac{1}{V_{total}}$$

Avec  $\Delta n(H_3O^+)$  la quantité de moles de  $H_3O^+$  introduite,  $\Delta pH$  la variation de pH associé et  $V_{total}$  le volume cumulatif de l'échantillon. Dans le premier fichier, la dérivée était calculée de proche en proche entre 2 points (V,pH) successifs (voir image 1 Annexe 5) et engendrait de l'incertitude sur le calcul qui se traduisait par du bruit et une irrégularité de la courbe lors de l'affichage graphique, surtout dans la zone de maxima de la capacité tampon (voir image 2 Annexe 5). Dans l'exemple donné en annexe, avec cette formule de calcul, la minimisation de l'erreur entre de la courbe théorique et la courbe expérimentale lors de leurs ajustements donne une valeur de 0,22811.

Il a donc été envisagé de réduire le bruit occasionné et gagner en précision en changeant la formule de calcul de la dérivée par la méthode des moindres carrés. En effet, en réalisant une régression linéaire sur un ensemble de 7 points encadrant notre point de calcul (3 au dessus, 3 en dessous), la pente de cette régression serait bien plus juste car sur une étendue plus grande. La

$$b = \frac{\sum(x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sum(x - \bar{x})^2}$$

formule Excel PENTE ou SLOPE fait cela très bien : avec  $y=a+bx$ , y le volume injecté, x le pH,  $\bar{x}$  et  $\bar{y}$  respectivement les moyennes des Volumes et pH des 7 points pris en compte. Le résultat est appréciable visuellement mais également en regardant la valeur de la somme des erreurs qui dans l'exemple est passé à 0,07611.

- Ajout du Tampon de l'eau

Ceci est une amélioration de la formule générique de la capacité tampon théorique. Cette formule (Van Vooren et al., 2001) est basée sur la propriété additive de la capacité tampon et fait donc la somme de l'ensemble des capacités tampons individuelles des composants. Pour l'acide, m diacide, et n triacide faibles, on a :

$$\beta = 2.303[H^+] \left[ 1 + \frac{K_w}{[H^+]^2} + \sum_{i=1}^l \frac{[HB_i]K_a^i}{([H^+] + K_a^i)^2} + \sum_{i=1}^m \frac{[H_2B'_i]K_{a1}^i([H^+]^2 + 4K_{a2}^i[H^+] + K_{a1}^iK_{a2}^i)}{([H^+]^2 + K_{a1}^i[H^+] + K_{a1}^iK_{a2}^i)^2} + \sum_{i=1}^n \frac{[H_3B''_i]K_{a1}^i([H^+]^3 + 4K_{a2}^i[H^+]^2 + (K_{a1}^i + 9K_{a3}^i)K_{a2}^i[H^+] + (4[H^+] + K_{a2}^i)K_{a1}^iK_{a2}^iK_{a3}^i)}{([H^+]^3 + 4K_{a1}^i[H^+]^2 + K_{a1}^iK_{a2}^i[H^+] + K_{a1}^iK_{a2}^iK_{a3}^i)^2} \right]$$

Avec, B: buffer capacity (eq/l pH),  $[H^+]$ : hydrogen ion concentration (mol/l), equals  $10^{-pH}$ ,  $[HB][H_2B'][H_3B'']$ : concentration of respectively a monoprotic, diprotic or triprotic weak acid (mol/l),  $K_a$ : acidity constant.

Comme exposé précédemment, cette formule est employée à la détermination des espèces suivantes :

TABLE 2 Buffer components considered in this study		
Buffer	Type	Initial pKa value(s)
Ammonium	Monoprotic	9.24
Nitrite	Monoprotic	3.29
Acetic acid	Monoprotic	4.76
Bicarbonate	Diprotic	6.37 and 10.5
Phosphate	Triprotic	2.12 and 7.21 and 12.32

Tab. 2 : Tampons et pKa détectables

Cependant, le tampon d'AGV (entre pH 4 et 6, pic vers 4,75) dans une eau usée est d'assez faible intensité et placé entre deux tampons majeurs que sont celui de bicarbonate (5 à 8, pic à 6,5) et l'eau (commence à 4,5 puis inférieur). Voir figure 13 plus loin. Or le modèle ne prend pas en compte de l'eau qui interfère sur le tampon d'AGV et induit une erreur sur le calcul de la concentration d'AGV car nous étions jusqu'à ce moment là, obligé de n'ajuster la courbe qu'entre un pH de 4 et au-delà. Le résultat visuel était celui des graphiques en Annexe 5 avec les « Voluntary not fitted Value ». Afin d'améliorer la précision, nous avons **ajouté le tampon de l'eau** dans la formule initiale. La réalisation fut assez facile. Il nous a suffi d'insérer une cellule variable additionnable aux autres capacités tampons à l'intérieur de la grande parenthèse de la formule ci-dessus (après le 1 + ... par exemple) et de l'implémenter à chaque ligne de calcul. Après initialisation et appel au solveur, une valeur est stabilisée (elle ne nous sert pas) mais les courbes s'ajustent parfaitement sur l'ensemble de la gamme de pH du titrage.

### 3.3.2) Modifications de forme

La modification de la forme a consisté à rendre le fichier plus lisible et utilisable par les utilisateurs futurs.

Premièrement, une feuille rassemblant les concentrations théoriques de l'échantillon à titrer a été ajoutée. Elle se nomme « Echantillon ». On y rentre les masses pesées, les volumes des ajouts dosés, les masses molaires, etc.... Les calculs de concentrations et les conversions d'unités se font automatiquement.

Ensuite, dans les deux feuilles « Résumé et Calculation » des cellules ont été rassemblés, certaines effacées, puis de nombreux titres et une légende en couleur ont été ajoutés afin d'y voir plus clair sur les cellules importantes, celles à modifier, celles à ne pas toucher car comportant des formules clefs.

Pour finir, un affichage des capacités tampons intrinsèque à chaque composé a été ajouté dans le graphique principal de la feuille « Calculation ». Cela permet d'apprécier le chevauchement des capacités tampons et leurs influences. Cela donne le résultat suivant :

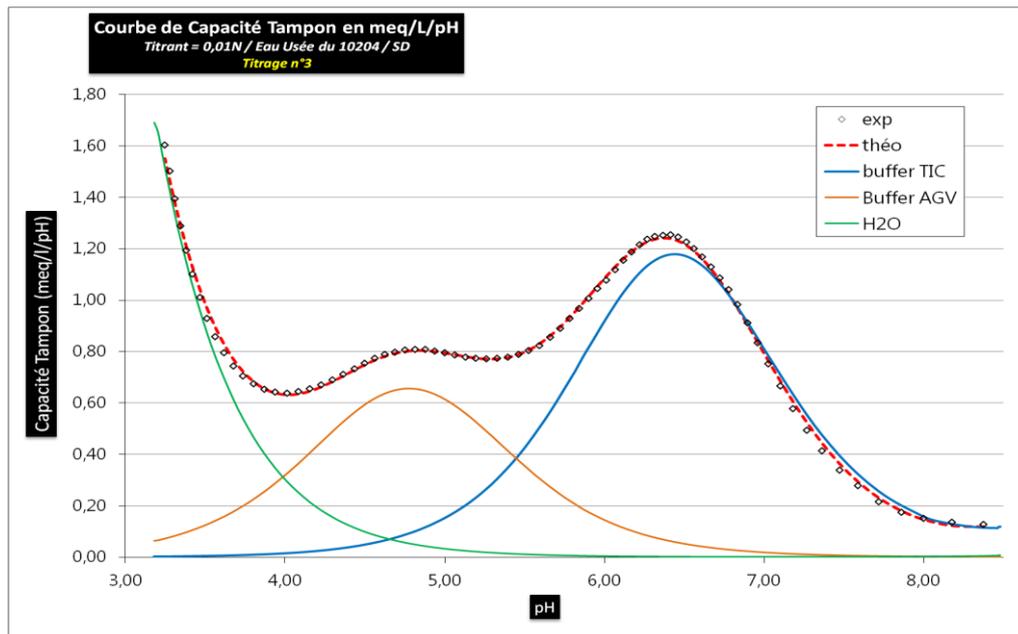


Fig. 13 : L'ajout des courbes de capacité tampon relative à chaque composé dosé.

### 3.4) L'évolution des manipulations

Lors de toutes les manipulations, les échantillons ont été établis à un volume de 100 mL.

#### 3.4.1) Prise en main avec solutions de laboratoires connues (20 fev au 2 mars)

Parmi les premières manipulations qui ont eu lieu, de nombreuses variables et inconnues ont été fixées. La première manipulation a été de réaliser une solution complexe 330 mg/L de  $\text{NaHCO}_3$  (bicarbonate), 120 mg/L de  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  (acide acétique), 80 mg/L de  $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{COO}$  (acide propionique) et 20 mg/L  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (acide phosphorique). Ensuite, trois solutions plus simples, titrées chacune en duplicata. Elles contenaient respectivement 800 mg/L de  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ , 400 mg /L de  $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{COO}$  et 1000 mg/L de  $\text{NaHCO}_3$ . Le titrant au début était du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,05N.

La première chose acquise fut de comprendre et de vérifier avec mes propres valeurs expérimentales la théorie élaborée par Ian et Peter au sujet de l'erreur qu'engendrait la comptabilisation du tampon de l'eau dans l'ajustement des courbes (et les calculs de concentrations). En effet, l'ajustement des courbes se fait une plage de pH modifiable. En prenant l'ensemble des points de mesures (pH= 8 à 3 en moyenne), on comptabilise la zone de pH inférieure à 4 dont le modèle mathématique est instable<sup>10</sup>. Il en découle un mauvais ajustement sur la zone de travail (pH 4 à 8). La première décision a donc été de **ne pas prendre en compte les pH inférieurs à 4 dans le calcul des concentrations.**

D'autre part la méthode 50 points comme énoncé précédemment permet de titrer différents composés. Lors de mes premiers tests j'ai compris l'enjeu de détectabilité globale de la méthode et ai alors décidé de développer le protocole afin que la méthode soit exploitée à 100% de ses capacités de détection, en faisant des tests sur tous les composés détectables (raison pour laquelle j'ai essayé du bicarbonate, de l'acide phosphorique etc..). Or, suite au premier compte rendu de mes résultats, il m'a été conseillé de ne pas chercher aller trop loin au risque de perdre du temps, et de

<sup>10</sup> Cette instabilité à pH faible a été corrigée plus loin dans le stage et est expliquée au 3.4.1)

me concentrer sur les AGVs uniquement. J'ai alors demandé la composition d'une eau usée « simulable » en laboratoire. Il m'a été dit : « Environ **20 mg/L d'AGV** et **200 mg/L de bicarbonate** ». Je savais donc avec quels composés exclusivement je travaillerai.

C'est également lors de ces premières manipulations que j'ai compris le fonctionnement par « méthodes enregistrées » des appareils de titrage. J'ai pu y découvrir la méthode « Titre-pH » dont aucune donnée ne transférait à l'ordinateur, et la méthode « Alcalin » qui servait à déterminer l'alcalinité d'un échantillon et n'était donc pas suffisamment adaptée à la quantification des AGVs. Mon choix a donc été de **créer une méthode indépendante spéciale pour les AGVs**. Il fallait pour cela que j'apprenne à changer, charger et enregistrer les paramètres d'une « méthode ».

Fort du constat que je devais me consacrer uniquement aux AGVs et bicarbonates, parmi les premiers échantillons préparés puis titrés, j'ai décidé de détecter trois concentrations différentes prises au hasard de 3 composés types : 2 AGVs, l'acide acétique (800 mg/L) et l'acide propionique (400 mg /L) afin de vérifier si la méthode permettait de détecter deux formes différentes, et du bicarbonate (1000 mg/L). Les résultats furent très satisfaisants avec des erreurs faibles (<10%).

Echantillon	Duplicata	[CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ] ou [HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] objectif (mgC/L)	[CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ] ou [HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] calculé (mgC/L)	Erreur Relative
<b>NaCH<sub>3</sub>COO</b> 807,8 mg/L	1	233,68	238,31	1,98 %
	2	233,68	241,09	3,17 %
<b>NaHCO<sub>3</sub></b> 1006,3 mg/L	1	143,8	137,78	4,24 %
	2	143,8	139,24	3,22 %
<b>NaCH<sub>3</sub>COO</b> 402,4 mg/L	1	100,63	105,54	4,88 %
	2	100,63	105,10	4,45 %

Tab. 3 : Résultats du 2 mars 2012. Tests divers sur échantillons de laboratoire

Remarque : Le fichier Excel utilisé à ce moment là était celui de base. Les concentrations d'AGV et TIC étaient exprimées en mgC/L. L'unité de concentration a été modifiée par la suite.

Remarque 2 : Les résultats sont excellents car les composés étaient seuls en solution (pas d'interférence de tampon autre que l'eau, et en très grande quantité (largement au dessus du seuil de détection))

### 3.4.2) Création, choix de la méthode de titrage et calibration

La suite des manipulations (3 au 27 mars) a consisté à rédiger et mettre en mémoire du titrateur 2 méthodes : AGV DET et AGV MET afin de choisir la plus adéquate. L'étude de l'électrode (calibration, temps de réponse, température) s'est également posée comme probable cause d'imprécisions.

- AGV MET et AGV DET

A la demande de Peter de passer le plus vite possible sur eau usée, j'ai réalisé de multiples tests sur échantillon de laboratoire et sur eau usée pour voir ce que cela donnait. En même temps, j'essayais de comprendre comment fonctionnait la table d'échantillonnage afin de procéder à plusieurs titrages consécutifs, le tout en alternant chaque méthode AGV DET et AGV MET. Au total 16 titrages auront été menés, plusieurs pas de volumes (0.1 ; 0.2 et 0.3 mL) testés pour la méthode MET, différent pH d'arrêt. La Méthode MET permettait d'augmenter le nombre de points de mesure mais engendrait de trop grosses fluctuations par calcul de la capacité tampon (dérivée de proche en proche). La méthode MET est pratique pour des expérimentateurs travaillant tout le temps avec les mêmes échantillons. Or dans le cadre de la titration d'eaux usées, de compositions très variables

(saison, intempérie, heure de la journée etc...), et encore plus dans l'élaboration d'un protocole (changement de type d'échantillon, de concentration de titrant, utilisation d'ajout dosé, potentielle dilution), MET n'offrait pas la flexibilité voulue et c'est la méthode DET qui rendait les plus belles courbes (critère visuel) et les plus exploitables (critère analytique). **AGV DET a donc été conservée.**

- *Drift et temps d'équilibre*

Le temps d'attente de l'équilibre entre deux ajouts successifs de titrant a dû être analysé. Le titrateur est également doté d'un algorithme de calcul (basée sur la dérivée de l'évolution du pH en fonction du volume, le *signal drift*) à ce niveau là pour déterminer par lui-même si le pH est à l'équilibre mais une valeur constante peut également être fixée. Le temps d'équilibre doit être suffisamment long pour majorer, et la cinétique réactionnelle due à l'ajout de titrant, et celle la cinétique de l'agitation. Cependant, ce temps d'acquisition ne doit pas être trop long non plus afin que la durée de titration de l'échantillon complet ne dépasse pas une limite arbitraire fixée ici à environ 30 min pour un échantillon d'eau usée de 100mL<sup>11</sup>. À la vue des différents résultats (6 titrages menés le 26/03), il a été choisi de fixer un temps constant de 20 secondes entre chaque ajout de titrant portant le titrage dans les conditions les plus longues<sup>12</sup> à environ 30 min.

- *Calibration et température*

Les résultats sur eau usée ne concordait pas avec l'ordre de grandeur préconisé. Il ne fallait pas s'attendre à réussir aux premiers titrages, tant la méthode en était à ses balbutiements et les erreurs pouvaient provenir d'un peu partout, depuis la manipulation à l'analyse Excel. En prenant un peu de recul, j'ai constaté qu'il pouvait y avoir deux types d'erreurs, des erreurs techniques d'instrumentation et les erreurs humaines, ces dernières constituant la majeure partie. La principale défaillance des instruments viendrait d'une **fausse estimation du pH** par le titrateur. Deux paramètres ont dû être vérifiés, la **calibration de l'électrode** et la **sonde de température**.

Après recherches et lectures sur les procédures de calibration de l'appareil, j'ai appris que l'électrode n'avait pas été calibrée depuis 2 ans. Je me suis empressé de la recalibrer avec des solutions tampons (pH 4 et 7) du laboratoire dans la gamme de travail. La **pente et l'asymétrie étaient acceptables**. [slope(rel) 0.971 // pH(as) 6.95 // cal.date 2012-03-27]. J'ai alors décidé d'inclure le rapport de calibration à chaque rapport complet de titrage avec la date de ce dernier afin que l'expérimentateur ait accès aux valeurs et la date de la dernière calibration plus facilement.

Par ailleurs, la procédure de calibration automatisée prenait la température automatiquement grâce à une sonde incluse dans l'électrode. La température fait partie des paramètres de correction interne aux calculs du pH, il fallait donc que cette dernière soit bien estimée. N'ayant trouvé qu'un thermomètre dans les derniers jours du stage par hasard, j'ai sur le moment réalisé une solution avec de la



Fig. 14 : La mesure de la température

<sup>11</sup> Plus d'information dans le SOP section 9.10)

<sup>12</sup> C'est-à-dire solution la plus complexe : Eau usée, titrant = Acide sulfurique à 0.01N, Ajout dosés éventuels.

glace et l'électrode a affiché une température de 0,8°C. **L'estimation semblait correcte.** La sonde fonctionnait correctement.

### 3.4.3) Seuil de détection et recherche de justesse

- Tests divers du 28/03 et 29/03 hors influence titrant

Le 28/03 et le 29/03 de nombreux échantillons ont été titrés pour tester divers paramètres pouvant influencer la justesse de précision. Des triplicatas ont servi à tester le changement de concentration de titrant ; les résultats sont présentés au paragraphe suivant. Voici les conclusions des mini-tests annexes :

- Il n'y a pas de différence de détection quelle que soit la machine utilisée : Echantillonneur (récipient plastique, agitation mécanique) ou titrateur (récipient verre, agitation magnétique)
- Il n'y a pas de "préférence" moléculaire de la méthode pour l'acide propionique ou l'acide acétique. À quantité égale, ils sont détectés à erreurs relatives égales.
- Les manipulations et le calcul par facteur de dilution fonctionnent, et cela quel que soit le composé. Testés pour 800mg/L de NaCH<sub>3</sub>COO avec facteur 4 et 400 mg/L de NaC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO à 400 mg/L par facteur 2. Respectivement, 3,4% et 3.85% d'erreur.

- Concentration titrant à 0,01N

La question de la réflexion autour du titrant (type et concentration) est venue s'imposer lorsque ce dernier est venu à manquer pour la première fois (flacon de 1 L) car le nombre de titrages s'intensifiait. Le titrant utilisé est un diacide, de l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), pour sa forte propriété acidifiante (puisqu'il libère deux protons par molécule hydratée) et permet de faire des économies en solution titrante. Les premiers essais de prises en main et les premiers tests sur eau usée ont été réalisés avec la solution initiale du flacon, soit une concentration étiquetée à 0.05 N (0.025 eqH<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/L). D'après les préconisations de l'abstract sur la concentration du titrant à utiliser vis-à-vis de la charge de l'échantillon (Cf. partie 4.3) SOP AGV en Annexe 6), 0.05N était une concentration trop élevée pour titrer une charge en AGV de 20 mg/L soit environ 0.33 mmol/L. **Descendre la concentration du titrant afin d'avoir plus de points, et moins écraser notre tampon permettrait une meilleure détection. La concentration de titrant a donc été abaissée à 0.01N.**

Deux manipulations ont eu lieu et plusieurs conclusions sont à tirer, d'autant plus qu'à posteriori, les données brutes des titrages ont été reprises dans la dernière version du fichier Excel (Excel AGV 3 réalisé en fin de stage) afin de générer de nouveaux résultats et pouvoir les comparer aux résultats calculés sur le moment (fichier Excel Courant non final).

Date	28/03			30/03		
Echantillon	1	1 bis	1 ter	2	2 bis	2 ter
<b>Erreur relative en % sur la quantité d'AGV</b>						
Fichier Excel Courant	19.23	15.56	14.86	15.34	12.41	12.00
Excel AGV 3	-4.72	-14.11	-14.31	-2.68	-17.06	-15.65

Tab. 4: Titrant à 0.01N. Simulation d'une eau usée. Pourcentage d'erreur relative sur la quantité d'AGV

Première tranche de tests avec des échantillons simulant une eau usée, c'est-à-dire contenant environ 200 mg/L de bicarbonate et 20 mg/L d'AGV (soit [CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>] = 0.258 mmol/L = 15.251 mg/L). La plupart des estimations sont au dessus des 10% de fiabilité pour les calculs sur le fichier Excel courant

(en rouge). Excel AGV3 et la comptabilisation du tampon de l'eau semble générer une sous-évaluation de la quantité réelle avec des erreurs toute négatives. Deux résolutions (1 et 2) rentrent dans la plage de fiabilité des  $\pm 10\%$  (en vert), mais ne sont pas sur le même triplicata. Cela laisserait penser que la dernière version du fichier Excel apporterait une meilleure précision cependant, deux autres résolutions (2 bis et 2 ter) sont plus éloignées en valeur absolue que leurs précédentes estimations sur le fichier Excel du moment.

[NaCH <sub>3</sub> COO] (mg/L)	10	15	20	25	30
[CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ] (mg/L)	7.13	10.7	14.26	17.83	21.4
	<b>Erreur relative en %</b>				
Fichier Excel Courant	11.3	11.15	10.08	9.24	8.12
Excel AGV 3	-14.15	-13.62	-12.13	-11.65	-11.63

Tab 5: Titrant à 0.01N. Eau déionisée et concentrations croissantes d'AGV

Une deuxième tranche de manipulation a été lancée sur les plus simples des échantillons, c'est-à-dire de l'eau pure avec des AGVs en concentration croissante dans la gamme de variation d'une eau usée. Aucune interférence avec le tampon de bicarbonate dans ce cas. Les résultats sont sans appel, plus la concentration augmente, plus l'erreur diminue et semble passer progressivement sous le seuil de fiabilité des  $\pm 10\%$ . **Nous sommes en plein dans le seuil de détection de la méthode pour ces conditions opératoires**, dans le plus simple des cas c'est-à-dire avec les solutions d'interférences faibles, contenant peu de tampons. Par ailleurs, la comptabilisation du tampon de l'eau dans ce cas ne semble pas apporter plus de précision, et possède toujours cette tendance à sous estimer la concentration réelle.

▪ *Ajouts dosés (AD)*

La méthode alors pensée pour sortir du seuil minimal de détection a été de recourir aux ajouts dosés. Cela a consisté à trouver la bonne quantité d'AGV à insérer dans l'échantillon sous forme d'impulsion (effet de dilution négligeable) afin d'augmenter significativement et de manière parfaitement connue la concentration en AGV, pour in fine retrancher cette valeur à la concentration globale détectée.

Le 3 et le 4 avril, deux plans d'expériences ont été mis au point. Dix échantillons d'eau usée simulés (TIC [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>]=200,8 mg/L) en duplicata avec chacun un AD de 40 mg/L ou 100 mg/L, avec concentration initiale d'AGV variant de 7 à 21 mg/L.

L'erreur relative 1 correspond à l'erreur relative totale, AD inclus. L'erreur relative 2 correspond à l'erreur relative réelle, AD retranché.

Echantillon	[AGV] initial	[AGV+AD] Objectif	[AGV+AD] Calculée	Erreur relative 1 (%)	[AGV] objectif	[AGV] calculée	Erreur relative 2 %
#	mg/L	mmol/L	mmol/L	[AGV + AD] mmol/L	mmol/L	mmol/L	[AGV] mmol/L
1	21,38	0,85	0,81	-4,00	0,362	0,329	-9,33
2	21,38	0,85	0,87	3,16	0,362	0,389	7,37
3	17,82	0,79	0,81	2,97	0,302	0,325	7,73
4	17,82	0,79	0,81	3,39	0,302	0,329	8,81
5	14,26	0,73	0,73	1,28	0,249	0,251	3,84
6	14,26	0,73	0,76	4,4	0,249	0,274	13,20

7	10,69	0,66	0,70	4,68	0,181	0,212	17,17
8	10,69	0,66	0,70	6,08	0,181	0,222	22,28
9	7,13	0,60	0,64	5,76	0,121	0,156	28,79
10	7,13	0,60	0,64	6,77	0,121	0,162	33,84

Tab. 6.1 : Plan d'expérience avec AD d'acide acétique de 40,13 mg/L  
Non-comptabilisation du tampon de l'eau (Excel courant)

Echantillon	[AGV] initial	[AGV+AD] Objectif	[AGV+AD] Calculée	Erreur relative 1 (%)	[AGV] objectif	[AGV] calculée	Erreur relative 2 %
#	mg/L	mmol/L	mmol/L	[AGV + AD] mmol/L	mmol/L	mmol/L	[AGV] mmol/L
1	21,38	0,85	0,744	-12,02	0,36	0,26	-28,04
2	21,38	0,85	0,803	-5,04	0,36	0,32	-11,76
3	17,82	0,79	0,737	-6,14	0,30	0,25	-15,97
4	17,82	0,79	0,742	-5,50	0,30	0,26	-14,31
5	14,26	0,73	0,657	-9,40	0,24	0,17	-28,19
6	14,26	0,73	0,687	-5,22	0,24	0,20	-15,65
7	10,69	0,66	0,626	-5,78	0,18	0,14	-21,20
8	10,69	0,66	0,640	-3,67	0,18	0,16	-13,47
9	7,13	0,60	0,573	-5,13	0,12	0,09	-25,67
10	7,13	0,60	0,578	-4,31	0,12	0,09	-21,53

Tab. 6.2 : Plan d'expérience avec AD d'acide acétique de 40,13 mg/L  
Comptabilisation du tampon de l'eau (Excel AGV3)

Echantillon	[AGV] initial	[AGV+AD] Objectif	[AGV+AD] Calculée	Erreur relative 1 (%)	[AGV] objectif	[AGV] calculée	Erreur relative 2 %
#	mg/L	mmol/L	mmol/L	[AGV + AD] mmol/L	mmol/L	mmol/L	[AGV] mmol/L
1	21,38	1,57	1,59	1,18	0,36	0,38	5,10
2	21,38	1,57	1,60	1,91	0,36	0,39	8,29
3	17,82	1,51	1,54	2,05	0,30	0,33	10,24
4	17,82	1,51	1,54	1,66	0,30	0,33	8,29
5	14,26	1,45	1,47	1,74	0,24	0,27	10,45
6	14,26	1,45	1,47	1,45	0,24	0,26	8,73
7	10,69	1,39	1,42	2,01	0,18	0,21	15,38
8	10,69	1,39	1,41	1,71	0,18	0,21	13,15
9	7,13	1,33	1,36	2,10	0,12	0,15	23,14
10	7,13	1,33	1,35	1,87	0,12	0,15	20,56

Tab. 7.1 : Plan d'expérience avec AD d'acide acétique de 100,32 mg/L  
Non-comptabilisation du tampon de l'eau (Excel courant)

Echantillon	[AGV] initial	[AGV+AD] Objectif	[AGV+AD] Calculée	Erreur relative 1 (%)	[AGV] objectif	[AGV] calculée	Erreur relative 2 %
#	mg/L	mmol/L	mmol/L	[AGV + AD] mmol/L	mmol/L	mmol/L	[AGV] mmol/L
1	21,38	1,57	1,472	-6,25	0,36	0,26	-27,10
2	21,38	1,57	1,512	-3,69	0,36	0,30	-16,01

3	17,82	1,51	1,432	-5,14	0,30	0,22	-25,70
4	17,82	1,51	1,424	-5,70	0,30	0,22	-28,50
5	14,26	1,45	1,351	-6,78	0,24	0,14	-40,67
6	14,26	1,45	1,365	-5,87	0,24	0,16	-35,19
7	10,69	1,39	1,304	-6,14	0,18	0,10	-47,06
8	10,69	1,39	1,300	-6,43	0,18	0,09	-49,26
9	7,13	1,33	1,254	-5,60	0,12	0,05	-61,60
10	7,13	1,33	1,249	-6,03	0,12	0,04	-66,34

Tab. 7.2 : Plan d'expérience avec AD d'acide acétique de 100,32 mg/L  
Comptabilisation du tampon de l'eau (Excel AGV3)

En définitive, les **Ajouts Dosés ne sont pas la solution au problème de la justesse**. Ils permettent effectivement d'augmenter significativement la quantité totale d'AGV et d'observer de plus faibles erreurs relatives (Erreurs relatives 1 pratiquement toutes inférieures à 10%) mais n'apportent une précision suffisante au solveur Excel pour que ce dernier estime la quantité initiale d'AGV (sans AD) en dessous des  $\pm 10\%$  d'erreur (Erreurs relatives 2 en rouge quasi systématiquement). On peut également affirmer que la comptabilisation du tampon de l'eau (tableau 5.2 et 5.4), censé améliorer l'estimation de la concentration d'AGV, sous-estime et augmente l'écart de concentration.

- Concentration titrant à 0,005N

Une solution restante était d'abaisser encore la quantité de titrant vis-à-vis des derniers résultats et du tableau 1 de l'abstract (Cf. 4.3) SOP AGV en Annexe 6). Une série de tests a été menée avec une concentration de titrant à 0,005N

	Echantillons			Excel Courant		Excel AGV 3	
				Err rel. 1 (%) [AGV + AD] mmol/L	Err rel. 2 (%) [AGV] mmol/L	Err rel. 1 (%) [AGV + AD] mmol/L	Err rel. 2 (%) [AGV] mmol/L
	Compo Eau	AGV	Ajouts Dosés				
1	Eau Nano	20 mg AGV	-	-	-20,92	-	-31,25
2	Eau Nano	20 mg AGV	-	-	-11,15	-	-12,77
3	Eau Nano	20 mg AGV	AD 40 mg/L	-0,79	-2,36	-5,74	-17,22
4	Eau Nano	20 mg AGV	AD 40 mg/L	-0,03	-0,10	-5,19	-15,56
5	200 mg bicarbo	20 mg AGV	-	-	36,44	-	-11,84
6	200 mg bicarbo	20 mg AGV	-	-	36,57	-	-11,51
7	200 mg bicarbo	20 mg AGV	AD 40 mg/L	8,35	25,04	-8,18	-24,55
8	200 mg bicarbo	20 mg AGV	AD 40 mg/L	10,67	32,02	-5,52	-16,56

Tab. 8 : Plan d'expérience et résultats des tests à 0,005N

Plusieurs conclusions sont à tirer.

Premièrement, un titrage à 0,005 N n'est pas la solution au problème de seuil de détection car les résultats ne rentrent toujours pas dans les intervalles de fiabilité.

Deuxièmement, le fichier Excel AGV3 avec comptabilisation du tampon de l'eau, ne **permet toujours pas une amélioration de la précision d'estimation**. Cependant, il semble avoir un impact tout de même en diminuant l'erreur relative alors que dans les séries de tests précédents, les erreurs étaient augmentées. **La comptabilisation du tampon de l'eau a donc un impact sur la précision des**

**mesures avec beaucoup de points.** En effet, le fait d'utiliser une concentration en titrant plus faible a pour conséquence **d'augmenter le nombre de points de mesure**, la quantité de titrant injecté et le temps de titration faisant sortir ces paramètres arbitraires que nous nous étions fixés précédemment (cf. 3.2.1). Typiquement, pour les échantillons 5 et 6 nous avons 98 points de mesure, 62 mL injecté et 40 min de durée. Pour les échantillons 7 et 8, 110 points, 72 mL et 50 minutes.

▪ *Ultimes tests sur eau usée*

Le 11, 12 et 13 Avril, des tests sur eau usée ont été menés en triplicata, avec ou sans AD, avec ou sans considération du tampon de l'eau dans le calcul Excel. Voici les résultats :

Commun à tous les échantillons : Titrant = H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,01N, Méthode AGV DET. Si une \* est accolée au résultat, cela signifie que le résultat est entaché d'une erreur d'estimation du pKa ; c'est-à-dire qu'Excel dans son calcul d'optimisation des courbes tampons a fait varier le pKa initial des AGVs (4,76) de plus de la tolérance arbitraire fixée à ± 0,5.

Date Manip	Type échantillon	Entrée/ Sortie/Boue <sup>13</sup>	[AGV] mg/L de CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>				
			Excel Normal		Excel AGV 3		
11/04/12	Eau usée	SD	15,36*	Moy A 15,78	8,40	Moy B 8,06	
			16,21*		7,73*		
			10,12	Moy C 13,74	4,31	Moy D 3,41	
	9,13	3,40					
	8,23	2,52					
	12/04/12	Eau usée	ED	24,18*	Moy E 25,03	14,17*	Moy F 13,75
24,51*				13,93			
26,39*				13,17			
Eau usée + AD de 50 mg/L d'AcAc		ED	18,89	Moy G 17,99	13,29	Moy H 11,81	
			18,12		11,87		
			16,95		10,27		
Eau usée		SD	17,59*	Moy I 20,10	7,73*	Moy J 7,81	
			18,85*		7,38*		
			23,86*		8,33*		
Eau usée + AD de 50 mg/L d'AcAc		SD	Erreur de manipulation, résultats tous négatifs				
13/04/12		Eau usée	SD	14,41*	Moy K 14,46	8,05*	Moy L 6,63
				14,62*		5,78*	
	14,37*			6,08*			
	Eau usée + AD de 50 mg/L d'AcAc	SD	8,45	Moy M 5,49	2,36		
			5,25		-0,61		
			2,78		-3,47		
	Eau usée + AD de 100 mg/L d'AcAc	SD	-0,61		-7,75		
			8,59		1,76		
			5,69		-1,48		

Tab. 9 : Tests finaux sur eau usée d'entrée et de sortie du décanteur. Avec et sans AD. Avec ou sans considération du tampon de l'eau.

Les observations et conclusions à tirer sont les suivantes.

<sup>13</sup> SD = Sortie Décanteur, ED = Entrée Décanteur

– Les résultats d'un même triplicata sont assez proches. **Il y a une reproductibilité assurée des mesures.**

– Les eaux de l'entrée du décanteur (ED) apparaissent bel et bien plus chargées en AGV que celle en sortie. Les moyennes sur les résultats du 12/04 donnent une diminution d'approximativement 5 ou 6 mg/L suivant la résolution Excel (différence de moyenne entre E&I et F&J). **On observe ainsi ici le réel impact de décanteur sur la pollution de type organique volatile.**

– Sur les échantillons sans AD, on peut confirmer, et quantifier, que **la résolution Excel en considérant le tampon de l'eau engendre un écart négatif de concentration par rapport à la résolution sans sa considération.** Cet écart varie entre 8 et 12 mg/L suivant le jour du test (différence entre moyenne A&B, E&F, I&J, K&L).

– L'utilisation d'AD engendre également un écart négatif d'estimation de la concentration. Il n'est cependant pas constant qu'on soit en Excel avec considération tampon de l'eau ou non. (A-C différent de B-D ; E-G différent de F-H). Plus l'ajout dosé est important (exemple 100 mg/L), plus il engendre de l'incertitude à tel point d'avoir des résultats de concentration négatifs. **Les forts ajouts dosés sont donc très peu recommandables.**

– **L'utilisation d'AD couplé à la considération du tampon de l'eau** sous Excel, dans le cadre d'un échantillon peu pollué (Sortie Décanteur), **est à proscrire** car la majorité des résultats sont inexploitable (négatifs).

Chaque échantillon est pourvu de 4 résultats (Moyenne ABCD ou EFGH par exemple). Chaque résultat étant la moyenne d'un triplicata. Quelle est la concentration réelle de l'échantillon dosé? Quel résultat est le plus juste? Les Ajouts Dosés semblent ajouter de l'incertitude. La non-consideration du tampon de l'eau donne des résultats tout le temps positifs, mais la méthode Excel associée n'est pas très rigoureuse et il paraît logique de prendre en compte l'influence du tampon de l'eau puisque cela est désormais possible. **La méthode qui semble la plus juste est donc un titrage à l'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,01N, méthode AGV DET, sans Ajouts Dosés, avec considération du tampon de l'eau sous Excel (Excel AGV<sub>3</sub>).**

# Conclusions

## De l'étude :

Le stage arrivait déjà à son terme alors que les manipulations devenaient de plus en plus intéressantes et porteuses de conclusions, d'enseignements réellement utiles pour la continuité du projet. Voici les trois principales conclusions de l'étude et les points restant à faire.

- Les mesures sont reproductibles, mais manquent de justesse. Plusieurs résultats (concentrations) peuvent être authentifiés pour le titrage d'un même échantillon d'eau usée.
- La meilleure fiabilité de mesure semble être donnée avec de l'acide sulfurique à 0,01N, la méthode AGV DET avec 20 secondes fixes de temps de réponse de l'électrode, sans recours aux ajouts dosés, en utilisant le dernier fichier Excel qui prend en considération le tampon de l'eau.
- La limite de quantification de la méthode semble être d'environ 15 mg /L flirtant ainsi avec la concentration présumée d'une eau usée.

L'un des buts principaux étant de réaliser un bilan aux bornes du décanteur (Entrée, Sortie et Boues), bien que le protocole de titration pour les boues ne soit pas édifié, si la même méthode, engendrant les mêmes incertitudes, les mêmes erreurs, est utilisée pour titrer les 3 bornes, le bilan devrait boucler. Les résultats de concentration sur chaque échantillon n'attesteront pas forcément de la concentration réelle, mais approximeront cette dernière avec une incertitude, inconnue, mais constante qui n'aurait ainsi pas d'impact sur la réalisation d'un bilan de masse.

Toutefois, dans le cas par exemple d'un titrage de contrôle, ayant pour but de connaître la concentration d'AGV d'un effluent à un instant T dans des conditions C avec dans l'optique finale une comparaison du résultat avec des normes de rejet par exemple, la méthode ne peut être considérée comme suffisamment fiable à l'heure actuelle.

Voici les travaux restants à mener :

- Développer un protocole de titration pour les boues (trouver le bon taux de dilution pour avoir des résultats reproductibles dans un premier temps puis affiner la justesse dans un second temps)
- Réaliser un bilan aux bornes du décanteur.

Dans le cas où le bilan ne bouclerait pas, des alternatives sont encore possibles.

- Essayer la Up-titration, c'est-à-dire titrer l'échantillon en pH croissant avec titrant basique (soude à 0,01N) avec une acidification préalable de l'échantillon (quelques mL d'acide fort pur). Cela aurait pour effet de stripper les bicarbonates dissouts dans l'eau et enlever l'influence du tampon de bicarbonate sur le tampon d'AGV si difficilement estimable. D'après l'abstract de la méthode, la up-titration présenterait cependant un certain risque car une partie des AGVs seraient également strippés pendant l'acidification faussant ainsi la mesure.
- Tester les méthodes 5 points et/ou 8 points.
- Envisager la chromatographie gazeuse en dernier recours. Le paramétrage d'un chromatographe pourrait celui explicité en Annexe 8.

## Personnelle :

Durant ce stage de 10 semaines, 111 échantillons ont été titrés. Soit de manière manuelle ou semi-automatique au début pendant la prise en main des appareils, soit de manière entièrement automatisée pour la plupart permettant de gagner un temps précieux. L'essentiel de mes activités s'est divisé en trois tâches. Une imposante partie labo afin de mener tous les tests ; une partie analytique réalisée essentiellement sous Excel en fin de journée ou à la maison le soir afin de pouvoir tirer les conclusions de la journée et repartir sur une journée complète de laboratoire le lendemain en apportant les enseignements et les corrections déduites de la veille ; et enfin une partie synthèse et présentation des résultats avec pour but chaque mardi d'expliquer les travaux menés dans la semaine à l'équipe et aux professeurs encadrant le projet. La gestion du temps a donc été un paramètre clef de ce stage afin d'optimiser les manipulations et faire avancer le plus possible le projet dans le temps imparti.

Un second aspect bénéfique est venu de ces réunions hebdomadaires qui m'ont d'une part appris à écouter les autres, essayer de les aider dans la mesure du possible, et d'autre part obligé à faire des comptes rendus oraux de mes résultats de manière claire et concise afin de faire avancer le débat et respecter le temps de réunion. J'ai pour ce faire réalisé 2 présentations PowerPoint mensuelles les deux premiers mois du stage puis une hebdomadaire les trois dernières semaines. Ces réunions se sont donc avérées très enrichissantes autant sur le plus humain que scientifique.

Scientifiquement, ce stage m'a permis d'asseoir certaines connaissances en traitement de l'eau, apprise notamment lors de mon stage de première année à la Lyonnaise des Eaux en France, et de les compléter par de nombreux points concrets (composition, rejets, traitements des eaux, techniques d'analyse de laboratoire). La visite de la STEP de Québec restera un grand souvenir d'enrichissement personnel. J'ai probablement bien progressé dans l'utilisation d'Excel également. Pas spécialement sur la découverte de nouvelles fonctionnalités, car c'est un outil que je maîtrisais bien avant de venir, mais davantage dans la rapidité d'utilisation. Une piste d'amélioration potentielle de l'efficacité de mon travail aurait été d'apprendre à développer une macro en visual basic afin de mener l'exportation des données de tritration et les calculs sous Excel de manière bien plus rapide en seulement quelques clics.

Ce stage a par ailleurs été l'occasion de s'immiscer dans un milieu doublement inconnu pour ma part, le milieu de la recherche d'une part, dans un pays étranger d'autre part. Sur le plan de mon intégration et ma compréhension du fonctionnement d'une équipe de recherche, le bilan est très positif. Ayant à la base un fort esprit d'équipe, je me suis vite intégré. L'ambiance de travail été ainsi saine et propice à la performance individuelle et collective. Il faut avouer qu'à ce niveau, le fonctionnement et les interactions des différentes équipes de travail sont menées de main de maître par le professeur en charge de la Chaire Peter assisté par Paul (Lessard) et Ludiwine (Clouzot). Leurs personnalités et leurs rigueurs y sont pour beaucoup dans la bonne ambiance de travail et la recherche de résultats pertinents.

Par ailleurs, bien que la chaire soit internationale et les réunions générales (bimensuelles) en anglais, le groupe primEAU travaillait en français, sans aucune barrière de langue donc. Cet aspect a été à la fois une opportunité manquée d'améliorer mon anglais mais surtout un avantage sur le plan de l'efficacité et de la rapidité du transfert d'information et de savoir au sein du groupe.

# Bibliographie

Canada, Statistique. *L'activité humaine et l'environnement*. Ottawa, Ontario: Division des comptes et de la statistique de l'environnement, Statistiques annuelles 2003.

BP Global. *Statistical Review and world energy*. Juin 2011. <http://www.bp.com/statisticalreview> (accès le 6 Mai 2012). [pdf en ligne] <http://www.statcan.gc.ca/pub/16-201-x/16-201-x2003000-fra.pdf>

Statistique Canada. 2012. Québec. *Profil du recensement*. Recensement de 2011, produit n° 98-316-XWF au catalogue de Statistique Canada. Ottawa. Diffusé le 8 février 2012. <http://www12.statcan.ca/census-recensement/2011/dp-pd/prof/index.cfm?Lang=F> . (Site consulté le 12 février 2012).

OneDrop, Fondation. *L'EAU POTABLE À QUÉBEC*. 2009. <http://www.onedrop.org/fr/projects/projects-overview/AquaNorthProject/WaterCities/InQuebec/DrinkingWater.aspx> (accès le mai 2012).

Ville de Québec - Service de l'environnement. «Système de collecte et de traitement des eaux usées.» *Traitement des eaux usées*. 2012. [http://www.ville.quebec.qc.ca/environnement/eau/docs/systeme\\_collecte\\_traitement\\_eaux\\_usees.pdf](http://www.ville.quebec.qc.ca/environnement/eau/docs/systeme_collecte_traitement_eaux_usees.pdf) (accès le mai 2012).

Université Laval. *L'Université Laval en bref*. 2012. <http://www2.ulaval.ca/notre-universite/l-universite-laval-en-bref.html> (accès le mai 2012).

Université Laval. *Regroupements de chercheurs et chaires. Chaire de recherche du Canada en modélisation de la qualité de l'eau*. 2012. [http://www2.ulaval.ca/fileadmin/ulaval\\_ca/Images/recherche/bd/regroupement/fiche/290.html](http://www2.ulaval.ca/fileadmin/ulaval_ca/Images/recherche/bd/regroupement/fiche/290.html) (accès le Mai 2012).

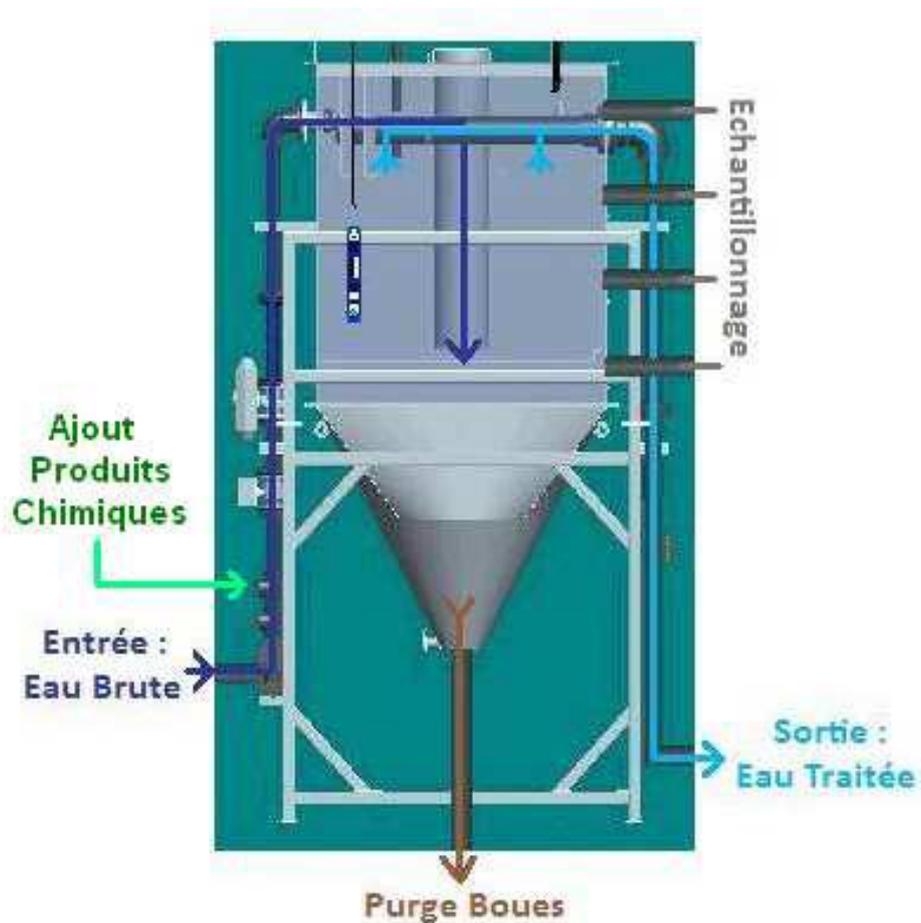
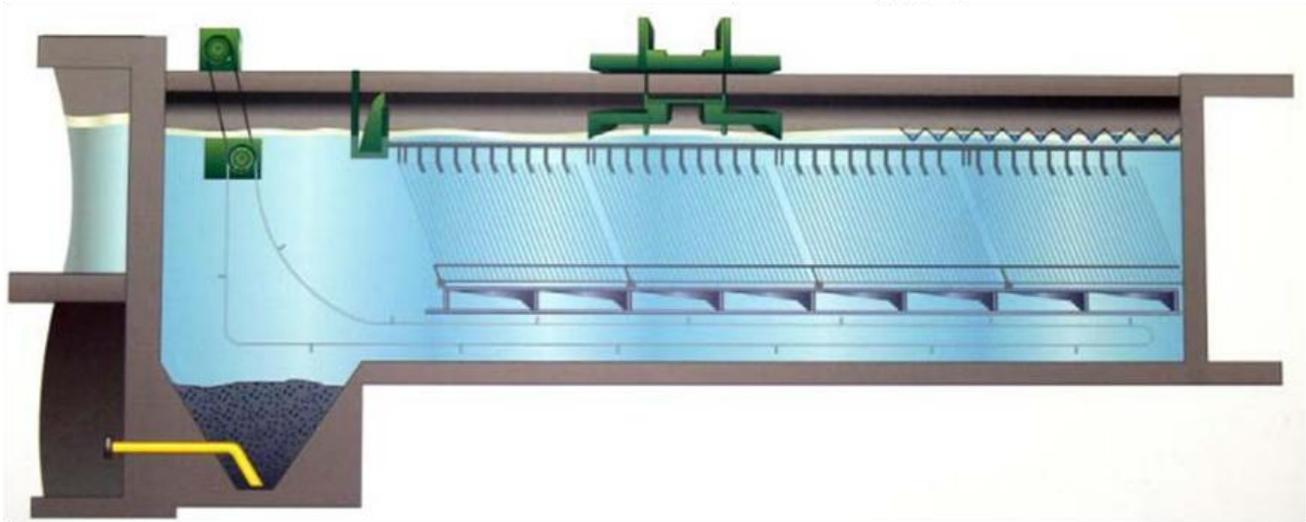
SWH Van Hulle, S De Meyer, TJL Vermeiren, A Vergote, J Hogie and P Dejans. *Practical application and statistical analysis of titrimetric monitoring of water and sludge samples*. Department of Industrial Engineering and Technology, University College West Flanders, Graaf Karel de Goedelaan ,Belgium

# Table des annexes

<b>ANNEXE 1 : COUPE TRANSVERSALE D'UN DP RÉEL ET DU DP PILOTE À LA STEP EST DE QUÉBEC .....</b>	<b>A</b>
<b>ANNEXE 2 : LE TRAITEMENT DES EAUX À QUÉBEC .....</b>	<b>B</b>
<b>ANNEXE 3 : LA MÉTHODE « AGV DET » .....</b>	<b>C</b>
<b>ANNEXE 4 : LA MÉTHODE « TITRINO » .....</b>	<b>D</b>
<b>ANNEXE 5 : LA NOUVELLE FORMULE DE CAPACITÉ TAMPON .....</b>	<b>E</b>
<b>ANNEXE 6 : LE SOP RÉDIGÉ .....</b>	<b>G</b>
<b>ANNEXE 7 : LE DERNIER FICHER EXCEL .....</b>	<b>H</b>
<b>ANNEXE 8 : CONFIGURATION ÉVENTUELLE CPG.....</b>	<b>I</b>

## Annexe 1 : Coupe transversale d'un DP réel et du DP pilote à la STEP Est de Québec

### Décanteur primaire



## Annexe 2 : Le traitement des eaux à Québec

CAPACITÉ QUOTIDIENNE DE TRAITEMENT	Moyenne : 388 000 m <sup>3</sup> Maximum : 1 226 000 m <sup>3</sup>
STEP Est & Ouest	70 employés + 24 opérateurs
Coût de la station	380 M\$

Plan de la station d'épuration EST



Dépliant : « Les Stations de traitement des eaux usées de la ville de Québec »  
Service des communications de la ville de Québec

Les trois vis d'Archimède de 3m de diamètre pour le relevage avant la biofiltration. Un système plus couteux à l'investissement mais moins énergivore que des pompes donc plus rentable à long terme.



### Annexe 3 : La méthode « AGV DET »

Ce rapport est généré à chaque fin de titrage se retrouve sous forme de bloc note dans le logiciel Database. Il récapitule tous les paramètres inhérents au dosage en cours ici la méthode AGV DET.

```

794 Titrino                11155    794.0010
DET pH                    AGV DET
parameters
>titration parameters
  meas.pt.density          4
  min.incr.                10 µl
  titr.rate                max. ml/min
  signal drift             OFF mV/min
  equilibr.time            20 s
  start V:                 OFF
  pause                    0 s
  meas.input:              1
  temperature               24.4 °C  (*)
>stop conditions
  stop V:                  OFF
  stop pH                  3.5
  stop EP                  9
  filling rate             max. ml/min
>statistics
  status:                  OFF
>evaluation
  EPC                      5
  EP recognition:          all
  fix EP1 at pH           OFF
  pK/HNP:                 OFF
>preselections
  req.ident:               OFF
  req.smpl size:           OFF
  activate pulse:         OFF

```

=====

(\*) La température est calculée automatiquement à chaque dosage.

### Annexe 4 : La méthode « Titrino »

Séquence	Commentaires
789 Sample Processor XL Parameters	
method Titrino	- Method name
number of samples : rack (*)	- No. of samples (here whole sample rack)
>start sequence	
1 CTL :Rm : INIT	- Initialise Remote Interface
>sample sequence	
1 MOVE 1 sample (**)	- Déplacement à l'échantillon à doser
2 LIFT : 1 : work mm	- Placement lift hauteur de travail
3 STIR : T1 : ON s	- Démarrage agitation
4 CTL : Rm : START devicel	- Lancement du Titrateur (device 1)
5 SCN : Rm : End1	- Attente de la fin de titration
6 STIR : T1 : OFF s	- Arrêt agitation
7 LIFT : 1 : rince mm	- Placement lift hauteur de rinçage
8 PUMP 1.1 : 10 s	- Rinçage pendant 10 s
9 WAIT : pause 5 s	- Pause égouttage de l'électrode de 5 s
10 MOVE 1 spec.1 (***)	- Déplacement à la position 11 (special1)
11 LIFT : 1 : rince mm	- Placement lift hauteur de rinçage
12 STIR : T1 : ON s	- Démarrage agitation
13 PUMP 1.1 : 5 s	- Rinçage pendant 5 s
14 STIR : T1 : OFF s	- Arrêt agitation
15 WAIT : pause 3 s	- Pause égouttage de l'électrode de 3 s
>final sequence	
1 MOVE 1 spec.2	- Déplacement à la position 12 (special2)
2 LIFT : 1 : work mm	- Placement lift hauteur de travail

(\*) Le nombre d'échantillons à doser varie en fonction du vouloir de l'utilisateur lorsqu'il le programme au lancement d'une campagne de dosage. Par défaut, c'est la valeur « rack » qui est chargé dans la méthode Titrino. Explication à la Remarque 5 du 8.3.2)

(\*\*) On indique ici quel bécher atteindre pour le premier titrage. « sample » signifie que le dosage aura lieu au premier bécher détecté par un mouvement du plateau tournant dans l'ordre croissant des numéros (rotation dans le sens inverse des aiguilles d'une montre).

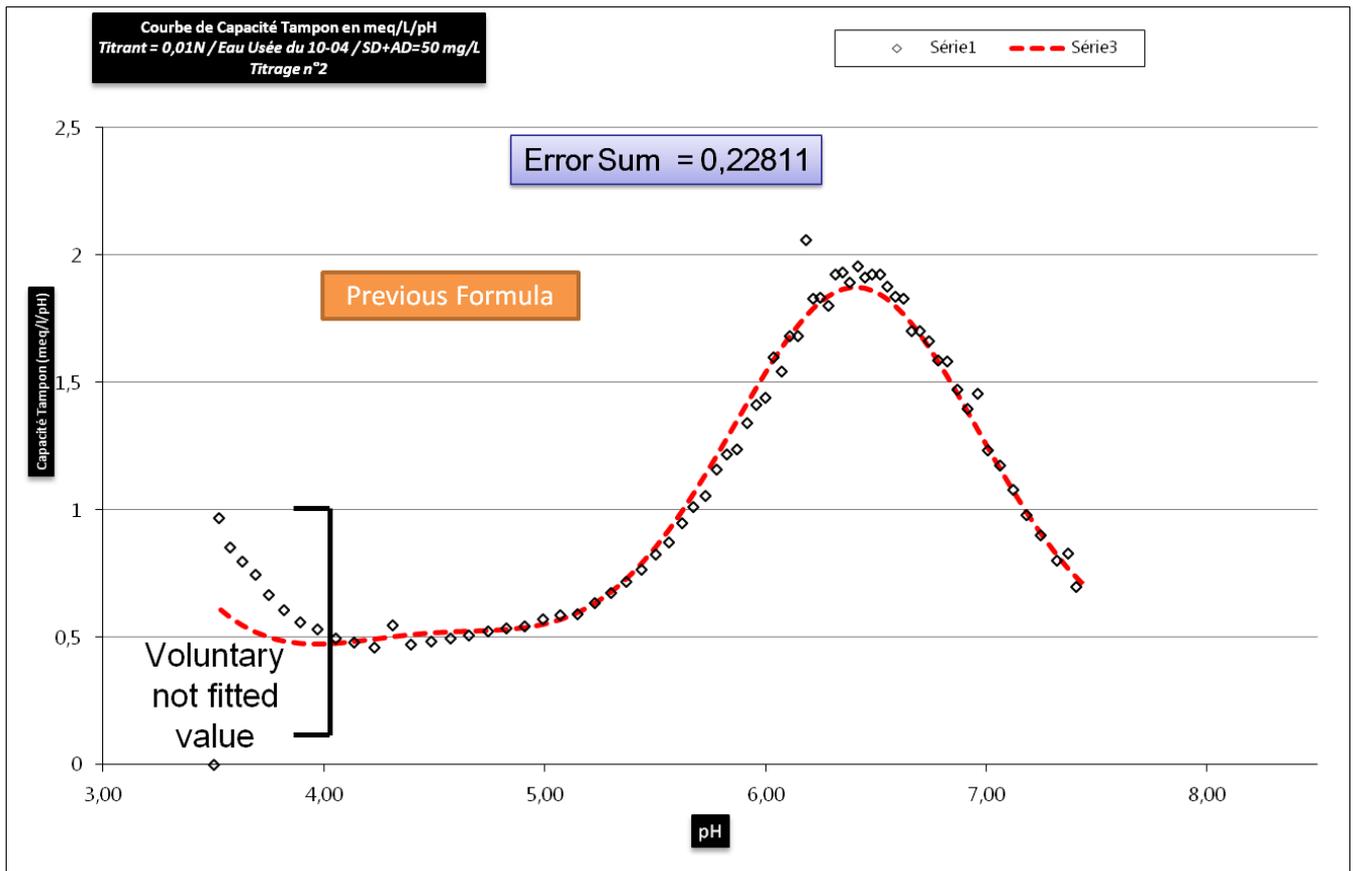
(\*\*\*) Spec1 et Spec2 font référence aux positions spéciales 11 et 12 qui ne seront jamais considéré comme des béchers à titrer par la machine. Nous pouvons attribuer à ces positions l'utilité que nous voulons selon notre programmation. Dans la méthode titrino la position 11 sert de deuxième rinçage et la position 12 sert de stockage temporaire de l'électrode en fin de titration.

## Annexe 5 : La nouvelle formule de capacité tampon

Ancienne formule :

Selected cell

PENTE									
=1000*(F32-F31)/(B31-B32)/G31									
A	B	C	E	F	G	H	I	J	
expérimentation									
24			Volume added cumul	mol added cumul	Volume Total Cumulé		Capacité Tampon expérience	New Formula	
25	Volume added (ml)	pH	en L	eq H3O+	en L	en mL	meq/L/pH	Capacité Tampon	
26	0.00	7.42	0	0	0.1	100	-0.33333333	#VALEUR!	
27	0.01	7.42	0.00001	0.0000001	0.10001	100.01	-0.499950005	#VALEUR!	
28	0.02	7.43	0.00002	0.0000002	0.10002	100.02	-0.33326668	#VALEUR!	
29	0.03	7.43	0.00003	0.0000003	0.10003	100.03	0.697663042	0.805298174	
30	0.36	7.38	0.000358	0.00000358	0.100358	100.358	0.830360642	0.821788404	
31	0.56	7.36	0.000558	0.00000558	0.100558	100.558	0.901149189	0.850973506	
32	1.18	7.28	0.001178	0.00001178	0.101178	101.178	0.979267766	0.888195125	
33	1.80	7.21	0.001798	0.00001798	0.101798	101.798	0.979267766	0.948337502	
34	2.44	7.15	0.002436	0.00002436	0.102436	102.436	1.078805055	1.006313582	
35	3.09	7.09	0.003088	0.00003088	0.103088	103.088	1.174636321	1.104245674	
36	3.75	7.03	0.003754	0.00003754	0.103754	103.754	1.232858966	1.197791515	

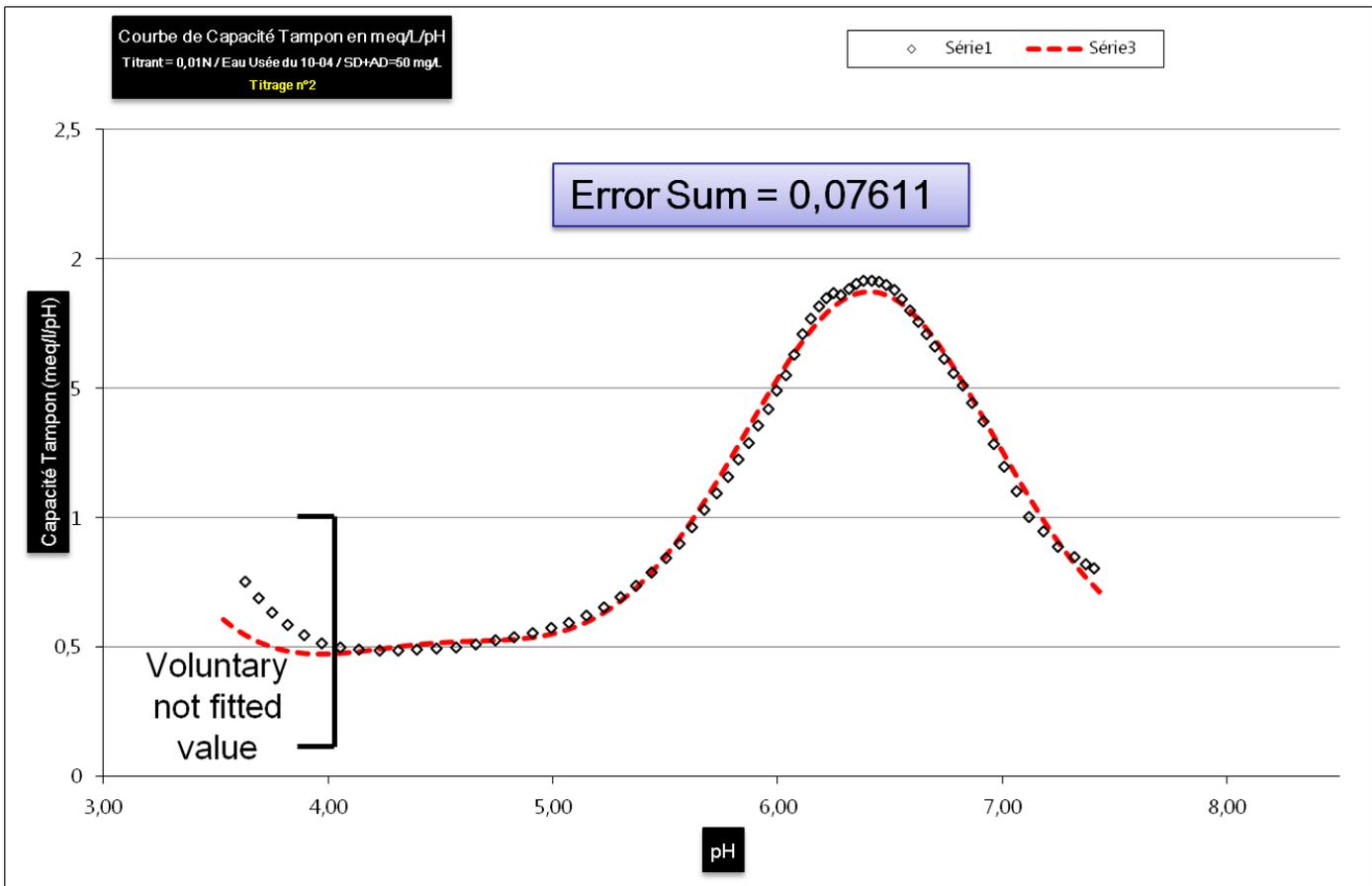


Nouvelle formule :

Selected cell

Formula bar:  $=-(PENTE(1000*(F28:F34);B28:B34))/G31$

			Expérimentation						New Formula	
	Volume added (ml)	pH	pH average	Volume added cumul en L	mol added cumul eq H3O+	Volume Total Cumulé en L	en mL	Capacité Tampon expérience meq/L/pH	Capacité Tampon	
25	0.00	7.42	7.42	0	0	0.1	100	-0.33333333	#VALEUR!	
26	0.01	7.42	7.42	0.00001	0.0000001	0.10001	100.01	-0.499950005	#VALEUR!	
27	0.02	7.43	7.43	0.00002	0.0000002	0.10002	100.02	-0.33326666	#VALEUR!	
28	0.03	7.43	7.40	0.00003	0.0000003	0.10003	100.03	0.697663042	0.805298174	
29	0.36	7.38	7.37	0.000358	0.00000358	0.100358	100.358	0.830360642	0.821788404	
30	0.56	7.36	7.32	0.000558	0.00000558	0.100558	100.558	0.80072675	0.821788404	
31	1.18	7.28	7.25	0.001178	0.00001178	0.101178	101.178	0.901149169	0.888195125	
32	1.80	7.21	7.18	0.001798	0.00001798	0.101798	101.798	0.979267766	0.948337502	
33	2.44	7.15	7.12	0.002436	0.00002436	0.102436	102.436	1.078805055	1.006313582	
34	3.09	7.09	7.06	0.003088	0.00003088	0.103088	103.088	1.174636321	1.104245674	
35	3.75	7.03	7.01	0.003754	0.00003754	0.103754	103.754	1.232959966	1.197791515	



**Annexe 6 : Le SOP rédigé**

# Fractionnement des Acides Gras Volatils par Down-Titration

NOM DES APPAREILS	794 Basic Titrino & 778 Sample Processor
MODEL	METROHM®
N° SERIAL	
PRÉCISION ET REPRODUCTIBILITÉ	
DATE DE POSTE EN FONCTIONNEMENT	Avril 2012
DISTRIBUTION	
WEBSITE	<a href="http://modeleau.fsg.ulaval.ca/">http://modeleau.fsg.ulaval.ca/</a>
PROFESSEUR RESPONSABLE	VANROLLEGHEM Peter

	RÉALISATION	RÉVISION	APPROBATION
<b>NOM</b>	BOUICHET Thomas		
<b>FONCTION</b>	Stagiaire		
<b>DATE</b>	Avril 2012		
<b>SIGNATURE</b>			
GESTION DES MODIFICATIONS			
RÉVISION	DATE	DESCRIPTION DE LA MODIFICATION	
01	Avril 2012	Édition du SOP (39 pages)	

Lien vers le fichier PDF correspondant au SOP :



## Annexe 7 : Le dernier fichier Excel

Excel AGV3 - Microsoft Excel utilisation non commerciale

Accueil Insertion Mise en page Formules Données Révision Affichage

Calibri 11 Police Alignement Nombre

Standard Mise en forme conditionnelle Mettre sous forme de tableau Styles de cellules Insérer Supprimer Format Remplissage Effacer

∑ Somme automatique R Tri et Rechercher et filtrer - sélectionner - Édition

Masse Molaire g/mol									
			C2H5COO-	73.071					
H	1.008		NaHCO <sub>3</sub>	84.01					
C	12.011		NaCH <sub>3</sub> COO	83.04					
N	14.007		NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> COO	96.06					
O	15.999		Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	141.96					
Na	22.990		CH <sub>3</sub> COOH	60.052					
P	30.974		CaCO <sub>3</sub>	100.09					
Ca	40.080		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	61.02					
			CH <sub>3</sub> COO-	59.04					

DILUTION			
Facteur	V0 (mL)	Veuu ajouté (mL)	
1	100	0	0

Ajout Dosé			
[mere]	Volume	Ajout Dosé	[Ajout Dosé]
g/L	mL	mg	mg/L
#1	10.032	0.300	30.096
#2	10.032	1.000	100.320

Préparation de l'échantillon									
Concentration théorique									
TIC									
code labo	Composé	Concentration Initiale g/L	[échantillon] avec DILUTION g/L	mg/L	mmol/L	mg/L de CaCO <sub>3</sub>	mg/L de C	mg/L de CH <sub>3</sub> COOH	mg/L de P
1610	NaHCO <sub>3</sub>	0.2008	0.2008	200.8	2.3903	119.621	28.710	-	-
Ajout Dosé									
TOTAL				2.390	119.621	28.710	-	-	-

HB									
code labo	Composé	Concentration Initiale g/L	[échantillon] avec DILUTION g/L	mg/L	mmol/L	mg/L de CaCO <sub>3</sub>	mg/L de C	mg/L de CH <sub>3</sub> COOH	mg/L de P
1585	NaCH <sub>3</sub> COO	0.030096	0.030096	30.1	0.3624	-	8.706	21.764	-
1515	NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> COO	0	0	0.0	0.0000	-	0.000	0.000	-
Ajout Dosé	NaCH <sub>3</sub> COO	0.10032	0.10032	100.3	1.2081	-	29.020	15.512	-
TOTAL				1.570	-	-	37.726	37.276	-

TP									
code labo	Composé	Concentration Initiale g/L	[échantillon] avec DILUTION g/L	mg/L	mmol/L	mg/L de CaCO <sub>3</sub>	mg/L de C	mg/L de CH <sub>3</sub> COOH	mg/L de P
1716	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0	0	0.0	0.0000	-	-	-	0.000
TOTAL				0.000	-	-	-	-	0.000

Ajout dosé			
	mg/L	mmol/L	
NaCH <sub>3</sub> COO	100.320	1.2081	
CH <sub>3</sub> COO-	71.329	1.2081	

En solution			
	mg/L	mmol/L	
NaHCO <sub>3</sub>	200.800	2.390	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	145.848	2.390	
NaCH <sub>3</sub> COO	30.096	0.362	
CH <sub>3</sub> COO-	21.399	0.362	

TIC = 145.848 mg/L  
AGV = 92.728 mg/L  
1.570 mmol/L

V total échantillon à l'état initial = 101.300 mL

Le lien vers le fichier Excel AGV 3<sup>ème</sup> version est ici :



## Annexe 8 : Configuration éventuelle CPG

*La nature et la concentration des acides gras volatils (AGV) sont déterminées à l'aide d'un chromatographe GC5160 (Carlo Erba Instruments) muni d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). La colonne utilisée est une colonne de type NUKOL (TM), remplie avec les granules solide poreux (dans ce cas c'est la silice). La colonne a une longueur de 15 m et un diamètre de 0.53 cm. La température de l'injecteur est de 250°C et celle du détecteur de 275°C. La montée en température du four est programmée de 80°C à 200°C (température initiale : 80°C, palier I : 165°C pour deux minutes, palier II : 180°C pour deux minutes, palier III : 200°C pour quatre minutes). Le gaz vecteur est un mélange d'azote (30 kPa), d'hydrogène (70 kPa) et d'air (130 kPa). Pour l'étalonnage de l'appareil on a besoin d'une solution standard des acides gras volatils qui se compose de neuf acides : acétique, propionique, butyrique, iso-butyrique, pentanoïque, iso-pentanoïque, caproïque, iso-caproïque, éptanoïque). Le volume d'échantillon injecté est de 1 µl. L'analyse est effectuée sur la phase soluble (surnageant de centrifugation). La mesure de la concentration des acides gras volatils est donnée par mg DCO/l.*

Source :

Partie II.3.3 Thèse de Mr Kerroum DERBAL, Digestion anaérobie des déchets solides mélangés avec les boues de station d'épuration. Disponible à cette adresse : DER5283.-pdf