

UNIVERSITE DU QUEBEC

THESE

PRESENTEE A

INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAITRISE ES SCIENCES (EAU)

PAR

LEVIS TALBOT

B. Sc. PHYSIQUES

INHIBITION DU PROCESSUS D'OXYDATION  
DE LA MATIERE ORGANIQUE PAR LE CUIVRE

NOVEMBRE 1973

## TABLE DES MATIERES

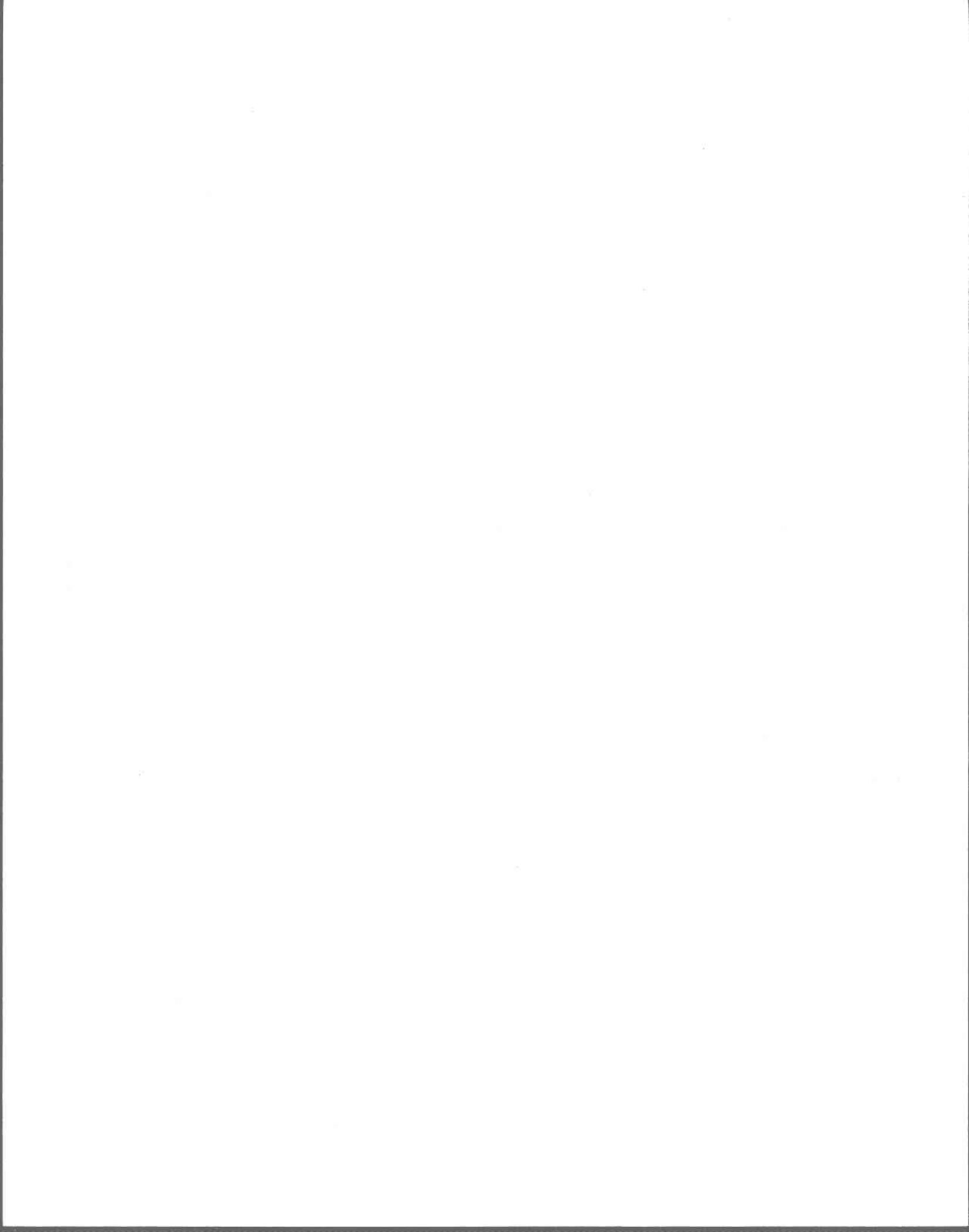
	<u>PAGE</u>
TABLE DES MATIERES .....	i
RESUME .....	1
INTRODUCTION .....	3
1. THEORIES .....	5
1.1 Oxydation de la matière organique .....	5
1.2 Courbes théoriques de respiration .....	7
1.3 Succession de micro-organismes .....	10
1.4 Le cuivre dans le milieu .....	11
1.4.1 Origine du cuivre dans les effluents .....	13
1.4.2 Forme du cuivre dans les effluents .....	14
1.4.2.1 Le cuivre ionique .....	15
1.4.2.2 Le cuivre adsorbé aux sédiments .....	16
1.4.2.3 Le cuivre complexé .....	17
1.4.2.4 Le cuivre précipité .....	19
2. METHODE .....	34
3. RESULTATS .....	39
4. DISCUSSION .....	68
4.1 Le cuivre ionique .....	68
4.2 Les courbes de respiration .....	70
4.3 Les paramètres physico-chimiques .....	72
CONCLUSIONS .....	74

## LISTE DES TABLEAUX

	<u>PAGE</u>
Tableau 1.1: Critère de qualité pour les métaux traces .....	22
Tableau 1.2: Domaine de variation des concentrations moyennes hebdomadaires des métaux traces mesurés dans la région de Montréal (été 1972) .....	23
Tableau 1.3: Calibration de l'électrode spécifique $\text{Cu}^{2+}$ .....	23
Tableau 1.4: Cuivre "soluble" et "filtrable" (0.45 m) après deux heures d'incubation .....	24
Tableau 1.5: Système théorique 9 métaux, 9 ligands .....	25
Tableau 1.6: Concentrations mesurées de certaines substances majeures des effluents typiquement résidentiels, sanitaires ou combinés, par temps sec dans la région de Montréal (été 1972) .....	26
Tableau 1.7: Constantes d'équilibre des réactions de certains éléments majeurs avec le cuivre .....	27
Tableaux 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5: Evolution du cuivre ionique ..	41
Tableaux 3.6, 3.7, 3.8, 3.9: Consommation cumulée d'oxygène ....	46
Tableau 3.10: Evolution du carbone inorganique total .....	50
Tableau 3.11: Evolution des nitrates et nitrites .....	51
Tableau 3.12: Evolution des phosphates totaux .....	52
Tableau 3.13: Evolution des sulfates .....	53
Tableau 3.14: Evolution des chlorures .....	54
Tableau 3.15: Evolution du fer .....	55
Tableau 3.16: Evolution de la dureté totale .....	56
Tableau 3.17: Variation du pH en fonction du temps .....	57
Tableau 3.18: Evolution de la chaleur de combustion .....	58

## LISTE DES FIGURES

	<u>PAGE</u>
Figure 1.1: Cinétique du premier ordre .....	28
Figure 1.2: Courbe typique de consommation d'oxygène par une culture pure .....	29
Figures 1.3, 1.4: Courbes typiques de consommation d'oxygène par une culture mixte .....	30
Figure 1.5: Réponse de l'électrode sélective pour le $\text{Cu}^{2+}$ en fonction de la concentration de $\text{Cu}^{2+}$ ajouté .....	32
Figure 1.6: Constantes de stabilité pour les métaux appartenant à la première période d'éléments de transition .....	33
Figures 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5: Evolution du cuivre ionique ...	59
Figures 3.6, 3.7, 3.8, 3.9: Consommation cumulée d'oxygène .....	64



RESUME

Des échantillons d'un effluent domiciliaire ont été prélevés dans un réseau d'égoût séparé à Ste-Foy au cours de l'hiver 1973. Après avoir préfiltré les échantillons à travers un coton fromage, nous leur avons ajouté du cuivre sous forme ionique ( $\text{Cu}^{2+}$ ). Les concentrations finales de cuivre ajouté se situaient entre 0 et 20 mg/l. Nous avons ensuite incubé ces échantillons à la noirceur à  $25^{\circ}\text{C}$  et avons suivi pendant cinq jours l'évolution du cuivre ionique à l'aide d'une électrode sélective et la consommation d'oxygène à l'aide d'un respiromètre différentiel. De plus, nous avons déterminé la concentration de carbone organique de nos échantillons avant et après respiration. D'autres paramètres physico-chimiques tels que le carbone inorganique total, les nitrates et nitrites, les polyphosphates, les orthophosphates, les sulfates, les chlorures, le fer, la dureté totale et le pH ont été mesurés à intervalles réguliers sur un échantillon "nature" et intoxiqué par différentes concentrations de cuivre ajouté sous forme ionique. Parallèlement à l'évolution de ces substances dans les échantillons, nous avons tenté de mesurer la consommation d'énergie chimique des échantillons en déterminant à intervalles réguliers la chaleur de combustion des substances en solution et en suspension, à l'aide d'une microbombe calorimétrique.

Nos résultats montrent qu'une faible partie du cuivre ajouté se retrouve sous forme ionique. En effet, la constante de solubilité et les constantes de stabilité des complexes inorganiques et organiques nous indiquent qu'au pH de nos échantillons la majeure partie du cuivre ionique ajouté précipite ou se complexe.

Les mesures de respiration des échantillons auxquels nous avons ajouté du cuivre montrent, pendant les premières heures d'incubation, une inhibition importante de la consommation d'oxygène. Après cette période d'acclimatation, le taux de consommation d'oxygène par ces échantillons devient sensiblement le même que celui des échantillons sans ajout de cuivre. Cependant, à cause du retard initial, la consommation totale d'oxygène ainsi que la diminution de la concentration de carbone organique après cinq jours d'incubation sont inférieures pour les échantillons intoxiqués par le cuivre. Nous avons cependant remarqué le phénomène inverse (une légère stimulation par le cuivre) dans un de nos échantillons auquel nous avons ajouté 1 et 0.1 mg/l de cuivre.

## INTRODUCTION

La biodégradation de la matière organique transportée par les effluents urbains constitue un des facteurs importants au niveau de la régularisation de la qualité des eaux de surface. La cinétique de la biodégradation contrôle en partie la concentration d'oxygène dissous dans le milieu aquatique. En effet, la dégradation rapide d'une grande quantité de matière organique dans les eaux réceptrices est susceptible de diminuer la concentration d'oxygène dissous, laquelle peut entraîner la disparition de certains organismes, et à la limite, créer des conditions anaérobiques avec tous les effets que ces conditions comportent. Au niveau de la gestion, ces phénomènes nous amènent à évaluer le potentiel d'assimilation d'un cours d'eau avant d'y déverser de la matière organique, et à réduire la charge par le traitement des eaux usées si le potentiel d'assimilation est insuffisant.

Par ailleurs, la biodégradation de la matière organique, faisant évidemment intervenir des organismes vivants, se trouve également influencée par la présence de substances toxiques dans les émissaires. Ces substances peuvent conduire à l'inhibition de la respiration microbienne, au niveau du traitement des eaux usées ou au niveau des eaux réceptrices. On doit donc tenir compte de la présence de ces toxiques dans le milieu aquatique.

Peu de résultats existent dans la littérature pour éclairer ce sujet. Nous avons entrepris, pour notre part, l'étude de l'influence du cuivre sur les modifications de l'oxydation de la matière organique dans les effluents domiciliaires.

Notre choix du cuivre comme substance toxique a été conditionné par les trois raisons suivantes:

- 1) sa concentration dans les eaux d'égoût dépasse souvent les normes admissibles (16 émissaires sur 50, selon une étude menée par INRS-Eau dans la région métropolitaine au cours de l'été 1972) (5)
- 2) son utilisation comme algicide ( $\text{CuSO}_4$ )
- 3) son comportement en solution (précipitation et complexation). Le cuivre est un des métaux ayant une concentration ionique relative (concentration ionique/concentration totale) faible. Son effet toxique est autant diminué puisque les formes solubles sont les plus toxiques.

Il est intéressant de noter que nos résultats, dans la mesure où la biodégradation est inhibée par la présence de toxiques, justifient la recommandation d'égoûts séparés plutôt que d'égoûts combinés comme il en existe généralement aujourd'hui. De cette façon, l'oxydation de la matière organique est favorisée dans le réseau d'égoût domiciliaire ainsi qu'à l'usine d'épuration secondaire et elle est défavorisée dans les eaux réceptrices.

## 1. THEORIES

La biodégradation de la matière organique en milieu aquatique est un phénomène relativement bien connu. L'intérêt que ce phénomène a soulevé dépend évidemment du fait qu'il est relié à la quantité d'oxygène dissous que l'on trouve dans le milieu. Une littérature relativement abondante existe donc tant sur les points de vue physiques, chimiques que biologiques. Une revue de cette littérature est présentée plus bas. L'objet de cette revue est de faire une synthèse des connaissances actuelles sur le plan descriptif et quantitatif du phénomène de biodégradation.

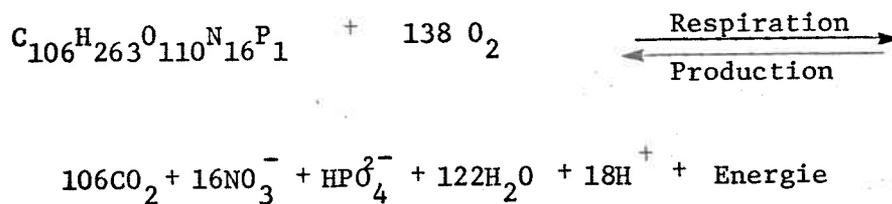
De façon similaire, nous présentons une revue des connaissances actuelles en ce qui a trait à la chimie du cuivre dans le milieu aquatique. Ces connaissances, comme nous pourrions le constater, sont beaucoup moins poussées que dans le cas de la biodégradation. Elle soulève beaucoup d'intérêt actuellement surtout à cause des implications qu'elle comporte par rapport au cycle des substances nutritives dans le milieu aquatique.

### 1.1 Oxydation de la matière organique

La plus grande partie de la matière organique en provenance des effluents domiciliaires peut être dégradée ou transformée en d'autres produits par un grand nombre d'organismes. Les microorganismes, et plus spécialement les bactéries et les champignons jouent un rôle primordial dans le processus d'oxydation de la matière organique.

Ils peuvent s'adapter (sélection naturelle, mutation, induction d'enzymes) à un grand nombre de substrats ainsi qu'à des conditions physico-chimiques très variées. Les protozoaires, les nematodes, les rotifères, etc... ne jouent qu'un rôle secondaire en se nourrissant principalement d'organismes primaires (bactéries et champignons). (8)

Contrairement aux photoautotrophes (algues, diatomés,...) et aux chemoautotrophes (Nitrosomonas, Nitrobacter,...) qui tirent directement leur énergie, soit au soleil, soit de substances inorganiques ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4$ ,...), les hétérotrophes tirent leur énergie des molécules organiques. De plus, ces derniers utilisent une partie de la matière organique comme source de substances nutritives qu'ils incorporent à leur biomasse, tandis que la majeure partie de la substance organique est oxydée, en passant par des produits intermédiaires pour donner les produits de décomposition terminaux qui sont entre autre, du dioxyde de carbone ( $\text{C}_2$ ), des nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) et de l'eau. L'énergie utilisée lors de ces réactions biochimiques sert à la synthèse de nouvelle biomasse et de leur organisme. Ce processus fait partie du recyclage des substances nutritives que l'on peut schématiser par l'équation générale suivante pour l'oxydation aérobie (24):



Quant à l'oxydation anaérobie, elle peut être considérée comme un processus d'oxydation incomplet qui donne des produits indésirables

( $\text{NH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , ...) qui peuvent éventuellement être oxydés d'une façon plus complète.

Nous ne considérons ici que la théorie de l'oxydation aérobie de la matière organique par les microorganismes hétérotrophes. En effet, les microorganismes de nos échantillons n'ont pu tirer leur énergie de la lumière puisque toutes nos mesures de respiration ont été faites dans une chambre noire. Tant qu'aux chemoautotrophes, l'effet des Nitrosomonas (oxydation de l'ammoniaque en nitrites) et des Nitrobacter (oxydation des nitrites en nitrates) ne se fait habituellement qu'après cinq jours d'incubation (9). Les autres chemoautotrophes tels que les bactéries de l'hydrogène, du soufre, du fer, ... utilisant respectivement comme donneur d'électrons l'hydrogène moléculaire ( $\text{H}_2$ ), le sulfure d'hydrogène, le soufre et le thiosulfate ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{S}$  et  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) et le fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ), ne peuvent contribuer d'une façon importante à la consommation d'oxygène puisque ces sources d'énergie ne sont habituellement pas présentes en quantité suffisante pour causer une diminution importante d'oxygène (9). D'autre part, l'utilisation de l'oxygène lié ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) comme agent oxydant ne peut être considéré qu'en condition anaérobie par les bactéries "mixtes" tandis que les bactéries anaérobies strictes telles que Desulfovibrio, ne peuvent vivre en présence d'oxygène.

## 1.2 Courbes théoriques de respiration

Parmi les premières théories émises sur le mécanisme de consommation d'oxygène lors de la biodégradation aérobie de la matière organique, citons les études faites par Streeter et Phelps (22). Ils arrivèrent

à la conclusion générale suivante: "Le taux de bioxydation de la matière organique est proportionnel à la concentration de substance inoxydée".

Mathématiquement, cette loi peut s'exprimer par l'équation suivante:

$$\frac{dc}{dt} = -kc \quad (1)$$

où:  $c$  : concentration de la substance organique

$t$  : temps

$k$  : constante de proportionnalité.

En intégrant du temps  $t = 0$  au temps  $t$ , les concentrations correspondantes de substances oxydables seront  $c_0$  et  $c_t$  et nous obtiendrons l'équation suivante:

$$c_t = c_0 e^{-kt} \quad (2)$$

L'équation 2 est conforme à la cinétique de premier ordre (réaction mono-moléculaire).

La concentration de substance oxydée pendant le temps  $t$  sera:

$$c_0 - c_t = c_0 (1 - e^{-kt}) \quad (3)$$

En faisant l'approximation que l'oxygène consommé est proportionnel à la quantité de substance organique oxydée, nous devrions obtenir des courbes de consommation d'oxygène, de dioxyde de carbone expiré, de carbone organique dégradé ou d'énergie libérée correspondant à l'équation

3. Le taux de consommation d'oxygène, le taux d'expiration de dioxyde de carbone, le taux de dégradation du carbone organique dans le milieu ou le taux de libération d'énergie correspondent à l'équation 2. La figure 1.1 représente les courbes de ces équations:

Plusieurs auteurs (Montgomery et coll. (16), Yong et coll. (27), Manescu (14), Lawrence et coll. (12) ) ont publié des courbes correspondant approximativement à la cinétique du premier ordre pour la consommation d'oxygène, pour le dioxyde de carbone expiré ou pour la diminution de carbone organique total dans des échantillons lors de la biodégradation de diverses substances organiques.

Cette cinétique du premier ordre ne peut cependant s'appliquer que pour des milieux où les organismes sont acclimatés et ont atteint un taux de croissance optimum. Lorsqu'un milieu non stérile subit un changement important de ses conditions physico-chimiques (température, pH, injection de substances toxiques,...) ou lorsqu'un milieu de culture stérile estensemencé de microorganismes on peut observer généralement une période de croissance exponentielle précédée parfois d'une période d'acclimatation. Les deux périodes (acclimatation et croissance exponentielle) peuvent être séparées en traçant la courbe de consommation d'oxygène en fonction du temps sur une feuille semi-logarithmique. La partie droite de la courbe représente la période de croissance exponentielle et la partie précédant la droite représente la période d'acclimatation.

La courbe en S sur la figure 1.2 représente une courbe de croissance typique d'une population bactérienne inoculée dans un milieu de culture

stérile. Un changement important dans les conditions physico-chimiques d'un milieu non stérile, nous donnerait le même type de courbe de croissance. Le point d'inflexion représente la fin de la période de croissance exponentielle. La courbe en S peut être tracée à partir des mesures de comptage de cellules, de densité optique, de consommation d'oxygène, de libération d'énergie ou tout paramètre spécifique à la croissance bactérienne. Ceci n'implique pas que les courbes de tous ces paramètres se superposeraient; mais elles auraient toutes la même forme en S.

### 1.3 Succession de microorganismes

La courbe de la figure 1.2 représente la consommation cumulée d'oxygène pour des intervalles habituellement plus courts que deux jours. Après cette période, le milieu comprend une population bactérienne dense et la matière organique en solution commence à se faire plus rare et la courbe atteint parfois un plateau pour refaire une seconde courbe en S. De toute évidence, le plateau et le début de la seconde courbe en S représente un changement important dans le milieu. (Bush (4) croit qu'une grande population initiale de protozoaires dans l'échantillon peut masquer le plateau. D'autres auteurs (3, 15) ont démontré que la matière organique en solution était généralement épuisée et que la population de protozoaires était faible lorsque le plateau était atteint. D'autre part, Bhatla et coll. (1) montrèrent la contribution évidente des protozoaires à la consommation d'oxygène. En bloquant la synthèse des protéines chez les bactéries et non chez les protozoaires à l'aide de chloramphenicol ils amorcèrent à volonté une deuxième courbe en S. Par ailleurs, certains auteurs (2, 26) ont observé des plateaux sur des courbes

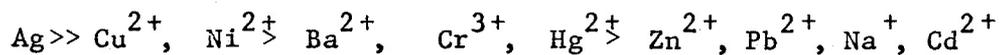
de consommation d'oxygène par une culture pure de bactéries. Ces plateaux s'expliqueraient par le temps nécessaire à l'induction d'enzymes nécessaires pour la dégradation subséquente des produits intermédiaires de décomposition où la dégradation subséquente du carbone organique particulaire (cellules mortes).

Les effluents domiciliaires ayant une flore microbienne variée, il est fort peu probable que des produits intermédiaires de décomposition ou, des cellules mortes s'accumulent au point de former un plateau sur la courbe de consommation d'oxygène. La présence ou l'absence de plateau observée sur les courbes illustrant la consommation d'oxygène en fonction de la croissance microbienne peut être expliquée par la succession bactéries-protozoaires. (Figure 1.3). En effet, le plateau apparaît lorsque la croissance des protozoaires montre un retard assez marqué sur la croissance des bactéries tandis qu'il est masqué par la respiration des protozoaires lorsque la croissance de ceux-ci suit de près celle des bactéries. (Figure 1.4).

#### 1.4 Le cuivre dans le milieu

Le principal effet des métaux lourds dans le milieu aquatique est d'inhiber le processus de bioxydation de la matière organique. Le mécanisme fondamental des métaux lourds tels que le mercure et le cuivre est de former des complexes avec les enzymes et d'autres agents du métabolisme de la respiration, les rendant ainsi inactifs (8). La présence de métaux lourds peut donc ralentir la biodégradation de la matière organique dans les canalisations et à l'usine de traitement secondaire et contribue in-

directement à la charge de matières organiques rejetées dans les eaux réceptrices. De plus, l'action inhibitrice des métaux lourds peut également se faire sentir dans les eaux réceptrices en diminuant la capacité d'autoépuration de celles-ci. C'est cette action inhibitrice sur les microorganismes qui est utilisée pour établir les concentrations maximales admissibles rejetées à l'égout ou dans les eaux réceptrices. Jackson et Brown (10) ont noté que les métaux lourds sont parmi les toxiques pouvant influencer le plus le traitement aérobique des eaux usées et que ce traitement semble s'acclimater à la présence de métaux sans toutefois les oxyder. Lawrence et coll. (12) ont par ailleurs développé une technique pour mesurer l'effet des sels métalliques sur la microflore hétérotrophe d'un écosystème aquatique dans les conditions physico-chimiques du milieu naturel. Ils ont placé dans l'ordre suivant l'action bactéricide de certains ions métalliques:



Manexcu (14) observa lui aussi que certains métaux (Cu, Zn et Cr) avaient un effet inhibitoire marqué sur la respiration bactérienne pendant une période de douze heures. Son milieu de culture était cependant composé de glucose-peptone tandis que son inoculum provenait directement de l'eau de rivière. De plus, il observa que le cuivre a un effet inhibitoire beaucoup plus grand que le zinc et le chrome à de faibles concentrations (0.1 et 1.0 mg/l) tandis qu'à des concentrations de 10 mg/l, le cuivre et le zinc ont un effet comparable et beaucoup plus grand que l'effet du chrome. Il réussit à inhiber complètement la respiration après six heures d'incubation en présence de 1mg/l de cuivre et après deux heures d'in-

cubation en présence de 10mg/l de cuivre ou de zinc. Le tableau 1.1 représente les concentrations de métaux traces au-dessous duquel l'écosystème aquatique n'est pas perturbé de façon appréciable.

Notons, comme il est montré au tableau 1.1, que les cultures mixtes telles que les boues activées dans des milieux chargés sont moins sensibles aux agents toxiques que les cultures pures puisque les réactions chimiques telles que la complexation et la précipitation entre l'agent toxique et d'autres constituents du milieu rend l'inhibition moins efficace (8).

#### 1.4.1 Origine du cuivre dans les effluents

La principale source de cuivre que l'on rencontre dans les effluents domiciliaires provient de la tuyauterie résidentielle. En ce qui a trait au cuivre rencontré dans les effluents industriels, il provient surtout des industries de finition des métaux. En effet, plusieurs procédés industriels sont utilisés dans la préparation, la protection ou la décoration d'une variété de surfaces métalliques. Ces procédés comprennent le dégraissage, le nettoyage, le trempage, le polissage, le plaçage, etc... Les effluents de ces industries contiennent, en plus des métaux dissous, différentes concentrations de solvants, d'huiles, de graisses et d'acides (13).

Dans le cas du traitement du cuivre, du laiton et du bronze, on a mesuré dans les effluents des pH entre 7.0 et 8.5, une DBO entre 70 et 100 mg/l et une concentration en Cu entre 30 et 70 mg/l (13).

Ces effluents sont cependant habituellement dilués avec d'autres effluents.

D'autre part, les concentrations de cuivre et d'autres métaux traces, mesurées dans le St-Laurent à proximité de Montréal par la Régie des eaux du Québec au cours de l'été 1972 sont présentées au tableau 1.2-A tandis que les concentrations des mêmes éléments mesurés dans les eaux usées de la région de Montréal par l'INRS-Eau (5) au cours du même été sont présentées au tableau 1.2-B. Il est à noter que les concentrations maximales de chaque métal mesurées dans le St-Laurent sont inférieures aux concentrations maximales du même métal mesuré dans les eaux usées. Par ce phénomène de dilution, l'effet toxique des métaux peut être grandement atténué dans le milieu récepteur.

#### 1.4.2 Forme du cuivre dans les effluents

Le cuivre peut exister sous plusieurs formes dans les effluents. Il peut être complexé aux molécules organiques et inorganiques en solution, précipité, adsorbé aux particules en suspension ou être sous forme ionique.

La toxicité du cuivre dépendra en grande partie de la forme sous laquelle on le trouve dans le milieu. Le cuivre qui est déjà lié aux molécules organiques et inorganiques ainsi que le cuivre précipité et adsorbé aux sédiments ne sont que peu disponibles aux

bactéries et n'auront par conséquent pratiquement pas d'effet toxique. Il s'agit donc de voir l'importance de la forme ionique présente dans le milieu et de tenter d'interpréter l'inhibition de la respiration en fonction des concentrations de cuivre ionique.

#### 1.4.2.1 Le cuivre ionique

Kamp-Nielsen (11) a démontré que la méthode colorimétrique de Strickland et Parsons (23) surestime la concentration de cuivre ionique. Il conclut que le cuivre ionique doit être mesuré par une méthode spécifique aux ions tel que la polarographie ou l'électrode sélective. Stiff (21) utilisa une électrode sélective Orion modèle 94-29A qu'il calibra dans une solution d'acide nitrique  $5 \times 10^{-3} M$  et une solution de nitrate de potassium  $5 \times 10^{-3} M$ . Il obtient une réponse Nernstienne (29.6m V par décade d'activité) pour une concentration plus grande que 1 mg/l de cuivre dans la solution d'acide nitrique et pour une concentration plus grande que 50 mg/l de cuivre dans la solution de potassium. Il nota également que si la force ionique de la solution servant à la calibration est la même que la force ionique de l'échantillon, la courbe de calibration peut être utilisée directement sans être obligé de faire les corrections pour les constantes d'activité. Enfin, il note que l'acide nitrique ou le nitrate de potassium est satisfaisant pour ajuster la force ionique puisque les nitrates ne forment pas de complexe avec le cuivre.

Le tableau 1.3 et la figure 1.5 représentent la réponse de l'électrode en mV en fonction de la concentration de cuivre ionique ajouté à une solution dont la conductivité était de 0.8 umho/cm (conductivité de l'échantillon).

La variation maximale pour chaque série de 4 lectures fut de 1.8 mV. La droite en pointillé de la figure 1.5 représente l'activité théorique Nertzienne de 29.6 mV par décade d'activité de cuivre ionique tandis que la courbe en trait plein représente la réponse de l'électrode en fonction des concentrations ajoutées.

Le tableau 1.4 reproduit les résultats obtenus par Stiff (21) deux heures après avoir ajouté une concentration de 800 g/l de cuivre à des échantillons de deux effluents domiciliaires. Il est à noter sur ce tableau que le cuivre ionique ne représente qu'une faible partie du cuivre ajouté.

#### 1.4.2.2 Le cuivre adsorbé aux sédiments

L'adsorbition du cuivre sur les sédiments en suspension peut avoir son importance dans certaines conditions. Riemer et Toth (19) ont observé une adsorbition totale de 2.5 mg/l de cuivre par une suspension de 10 g/l de kaolinite, d'illite ou de montmorillonite ou avec 2.5 g/l d'acide humique à des pH respectifs de 4.2, 4.8, 3.7 et 5.0. Avec de

plus grandes concentrations de cuivre ajouté, ils proposent l'ordre d'importance suivant en ce qui concerne l'adsorption du cuivre par ces substances:

acides humiques > montmorillonite > illite > kaolinite

Ces expériences ayant été faites à des pH beaucoup plus bas que le pH de nos échantillons ainsi que le manque d'informations au sujet de la concentration des sédiments en suspension dans nos échantillons, nous a amené à suivre l'évolution du cuivre ionique dans un échantillon préfiltré (coton fromage), filtré à travers un filtre de 0.45 m et centrifugé pendant 20 min. à 40,000 g. pour déterminer l'influence des sédiments dans l'échantillon (tableau 3.3 et figure 3.3).

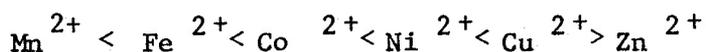
Par ailleurs, Nielsen S. et Kamp-Nielsen (18) note que les micelles non filtrables d'hydroxyde ferrique chargé négativement peuvent jouer un rôle important dans l'adsorption du cuivre ionique.

#### 1.4.2.3 Le cuivre complexé

Dans le milieu aquatique, une partie du cuivre soluble se trouve complexé à la matière inorganique ( $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})$ ,  $\text{CuCl}_4^{2-}$ ) et à la matière organique (Cu-peptides, Cu-humates, Cu-porphyrines) (11). Le cuivre ionique en solution peut représenter une partie du cuivre soluble d'autant plus petite que le milieu est chargé de substances

complexantes. Et même en présence d'autres cations, le cuivre étant un des métaux formant les complexes les plus stables (figure 1.6), il aura un avantage compétitif sur les autres métaux.

De la figure 1.6 nous pouvons tirer la règle générale suivante en ce qui concerne la stabilité des complexes des métaux ayant entre zéro et dix électrons sur l'orbital d:



L'intérêt que nous apporte cet ordre (Irving-Williams) est que le cuivre se trouve à former les complexes les plus stables si l'on considère les métaux de transition.

Par ailleurs, Morel et Morgan (17) ont développé un système théorique (tableau 1.5) de neuf métaux et de neuf ligands représentatifs du milieu naturel. Chaque métal et chaque ligand a été ajouté à des concentrations données. Le pH, la température et la force ionique étaient respectivement 8.0, 25°C et 0.5M.

Ce tableau met en évidence l'ordre d'Irving-William et montre l'importance de la complexation du cuivre dans le milieu aquatique. Après le Fe (III), c'est celui qui présente le plus faible pourcentage de métal libre dans le milieu par rapport à sa concentration totale.

#### 1.4.2.4 Le cuivre précipité

Le tableau 1.6 présente le domaine de concentrations de la matière organique ainsi que le domaine de concentrations de certaines substances majeures mesurés dans des effluents de la région de Montréal au cours de l'été 1972 (5). Ces substances sont susceptibles de former des complexes organiques et inorganiques avec le cuivre ou de le précipiter suivant les réactions présentées au tableau 1.7

La chimie du cuivre dans les eaux "naturelles" est essentiellement la chimie du cuivre dans une solution de bicarbonate de calcium (14). Dans une telle solution, les deux réactions thermodynamiquement possible sont la précipitation et la tenorite (tableau 1.7, réaction 5) et la précipitation de la malachite (tableau 1.7, réaction 6). Voyons, pour ces deux cas, quelles seront les concentrations de cuivre ionique que l'on peut s'attendre à trouver à l'équilibre. Notre milieu n'étant pas "naturel", les calculs suivants basés sur les tableaux 1.6 et 1.7 ne serviront qu'à déterminer une limite supérieure de concentration de cuivre ionique lorsque notre système aura atteint l'équilibre.

Notre milieu étant très chargé d'ions, une correction des constantes d'équilibre doit être faite à partir de l'équation de Güntelberg:

$$\log \gamma = - AZ^2 \sqrt{I} / 1 + \sqrt{I}$$

où:  $\gamma$  : coefficient d'activité

$A \approx 0.5$  pour l'eau à 25°C

$Z$  : charge des ions majeurs

$I$  (force ionique) =  $\sum C_i Z_i^2 / 2$

$C_i$  : concentration molaire de l'ion  $i$ .

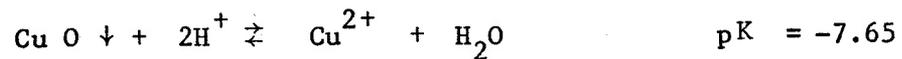
En nous basant sur les concentrations d'ions majeurs présents dans les effluents domiciliaires (tableau 1.6) nous pouvons étudier la force ionique d'une eau d'effluent typique:

$$I = 1.1 \times 10^{-2} \text{ unités}$$

$$\text{d'où: } \log \gamma_{\text{Cu}^+} = - 0.23$$

$$\log \gamma_{\text{HCO}_3^-} = - 0.058$$

Précipitation de la Ténorite (CuO) dans un milieu à pH 7.7:



$$K = \frac{\{\text{Cu}^{2+}\}}{\{\text{H}^+\}^2} = \frac{\gamma_{\text{Cu}^+} [\text{Cu}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2}$$

$$\log K = \log \gamma_{\text{Cu}^+} + \log [\text{Cu}^{2+}] + 2 \text{ pH}$$

$$\log [\text{Cu}^{2+}] = \log K - \log \gamma_{\text{Cu}^+} - 2 \text{ pH}$$

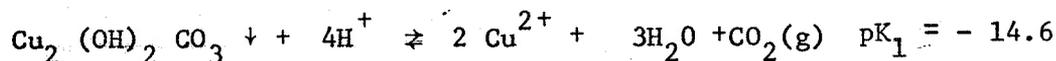
$$= 7.65 + 0.23 - 15.4 = -7.52$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-7.52} \text{ M}$$

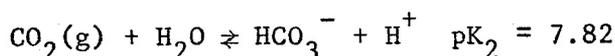
Précipitation de la Malachite

(Cu<sub>2</sub> (OH)<sub>2</sub> CO<sub>3</sub>) dans un milieu à pH: 7.7 et une concentration en bicarbonate (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) égale à 1.5 x 10<sup>-3</sup>M.

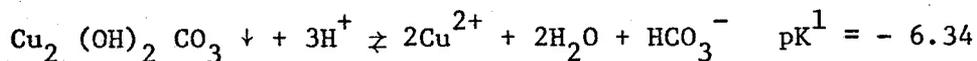
En plus de considérer l'équation suivante:



nous devons considérer l'équation d'équilibre des carbonates à ce pH:



combinant les deux équations précédentes nous obtenons:



$$K^1 = K_1 + K_2 = \frac{\{\text{Cu}^{2+}\}^2 \{\text{HCO}_3^-\}}{[\text{H}^+]^3} = \frac{\gamma_{\text{Cu}}^2 [\text{Cu}^{2+}]^2 \gamma_{\text{HCO}_3^-} [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]^3}$$

$$2 \log [\text{Cu}^{2+}] = -2 \log \gamma_{\text{Cu}} - \log \gamma_{\text{HCO}_3^-} - \log [\text{HCO}_3^-] - \text{pK}^1 - 3\text{pH}$$

$$\log [\text{Cu}^{2+}] = -6.83$$

$$\text{Cu}^{2+} = 10^{-6.83} \text{M} = 1.3 \times 10^{-7} \text{M} = 8.3 \text{ mg/l}$$

A l'équilibre, dans les conditions précédemment énoncées, nous ne devrions donc pas avoir une concentration de cuivre ionique supérieure à 1.3 x 10<sup>-7</sup>M. De plus, la seule espèce précipitée dans l'eau ayant un pH de 6 à 8.5 et une concentration en bicarbonate de 1 x 10<sup>-3</sup>M à 5 x 10<sup>-3</sup>M sera la malachite lorsque l'équilibre sera atteint. Cependant, la précipitation de la malachite est un processus lent et l'équilibre n'est atteint qu'après quelques jours. (21)

TABLEAU 1.1

Critères de qualité pour les métaux traces:

- a) dans les eaux usées, applicables à l'Etat de l'Illinois. (1971)
- b) dans les eaux réceptrices, applicables à l'Etat de l'Iowa. (1971)

	<u>a</u> (µg/l)	<u>b</u> (µg/l)
Cd	50	10
Cr	1000	100
Pb	100	50
Zn	1000	1000
Cu	80	20
Hg (total)	10	5

TABLEAU 1.2

Domaine de variation des concentrations moyennes hebdomadaires des métaux traces mesurés dans la région de Montréal au cours de l'été 1972

A) eaux de surface (St-Laurent)

B) eaux usées (16 émissaires)

	A ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	B ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )
Cadmium	<1 - 2	.20 - 47
Chrome	<1 - 40	5 - 20800
Plomb	4 - 200	5.0 - 460
Zinc	10 - 100	90 - 1430
Cuivre	17 - 100	5 - 2050
Mercure total	<.05 - .07	.12 - 1.24

TABLEAU 1.3 Calibration de l'électrode spécifique  $\text{Cu}^{2+}$ 

Cuivre ionique ajouté (mg/l)	0.01	0.1	1.0	10	100
Réponse de l'é- lectrode (mV)	94.4	124.7	153.8*	182.5*	208.6*

\* moyenne de 4 lectures prises à 24 heures d'intervalle.

TABLEAU 1.4

Cuivre "soluble" et "filtrable" (0.45  $\mu\text{m}$ ) après deux heures d'incubation.

Echantillon	Cu ajouté ( $\mu\text{g/l}$ )	$\text{HCO}_3^-$ (M) <sup>3</sup>	$\text{Cu}^{2+}$ ( $\mu\text{g/l}$ )	Cu en "solution" ( $\mu\text{g/l}$ )	Cu "fil- trable" ( $\mu\text{g/l}$ )
Stevenage	800	$9 \times 10^{-3}$	0.03	200	600
Flixton	800	$3.4 \times 10^{-3}$	0.5	440	360

TABLEAU 1.5 Système théorique 9 métaux, 9 ligands\*

Ligand total	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	F	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NTA	NOC	GLY	SAL	CIT	OH <sup>-</sup>	Métal libre
Métal total	1.6	3.7	4.2	5.7	6.0	7.0	7.5	7.0	6.5		libre
Ca 2.0	3.2	4.7	6.0	8.0	6.3	20.2	10.7	—	6.9	7.1	2.03
Mg 1.3	2.5	4.1	4.5	7.5	6.6	16.8	9.6	—	6.9	5.2	1.33
Sr 3.8	5.0	—	—	10.4	9.5	2.14	12.5	—	9.4	9.2	3.83
Fe (III) 6.0	17.4	—	17.2	18.6	8.9	7.0	17.3	14.0	9.3	8.0	18.0
Mn (II) 6.7	7.9	8.9	—	—	10.0	16.3	14.0	13.3	11.7	9.9	6.73
Cu (II) 7.0	10.3	9.6	12.9	—	7.2	16.1	10.3	11.1	7.5	9.1	9.2
Zn 6.5	7.8	—	10.5	—	6.9	16.0	11.3	12.3	11.7	8.3	6.8
Cd 9.0	9.9	12.4	—	17.8	9.7	21.8	14.1	16.1	13.0	10.9	9.16
Ni 7.0	8.9	—	11.7	—	7.1	17.1	11.3	13.3	9.8	8.2	7.8
Ligand libre	1.67	5.2	4.5	10.6	10.7	21.5	9.3	12.5	16.3	6.0	—

Chaque chiffre est le log de la concentration molaire.

\* NTA: nitrilotriacetate, NOC: nocardamine, GLY: glycine, SAL: salicylate.

CIT: citrate

**TABLEAU 1.6** Concentrations mesurées de certaines substances majeures des effluents typiquement résidentiels, sanitaires ou combinés par temps sec dans la région de Montréal au cours de l'été 1972 (moyennes hebdomadaires)

	médiane	extrême
Carbone inorganique total * (mg/l de C)	37	22 - 60
Carbone organique total * (mg/l de C)	42.2	28 - 67.5
Nitrites et nitrates (mg/l de N)	1.6	0 - 2.5
Azote amoniacale * (mg/l de N)	1.74	0.11 - 9,7
Azote organique * (mg/l de N)	12.3	6 - 17
Ortho phosphates <sup>x</sup> (mg/l de PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> )	4.8	0.8 - 8.7
Sulfates (mg/l de SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> )	130	65 - 190
Chlorures (mg/l de Cl <sup>-</sup> )	70	34 - 112
Calcium (mg/l)	60	
Magnésium (mg/l)	15	
Sodium (mg/l)	46	
Potassium (mg/l)	6	
Fer (mg/l)	0.32	

\* 9 émissaires mesurés

x 14 émissaires mesurés

16 émissaires mesurés

TABLEAU 1.7

Constantes d'équilibre des réactions de certains éléments majeurs avec le cuivre.

	REACTIONS	pK
1)	$\text{Cu}(\text{OH}_2)_2 \downarrow \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	19.7
2)	$\text{CuCO}_3 \downarrow \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	9.6
3)	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \downarrow \rightleftharpoons 2 \text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	15.1
4)	$\text{CuCl} \downarrow \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{Cl}^-$	6.7
5)	$\text{CuO} \downarrow + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ (tenorite)	-7.65
6)	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \downarrow + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{Cu}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g})$ (Malachite)	-14.16
7)	$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2 \downarrow + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3 \text{Cu}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{CO}_2(\text{g})$ (Azurite)	-21.24

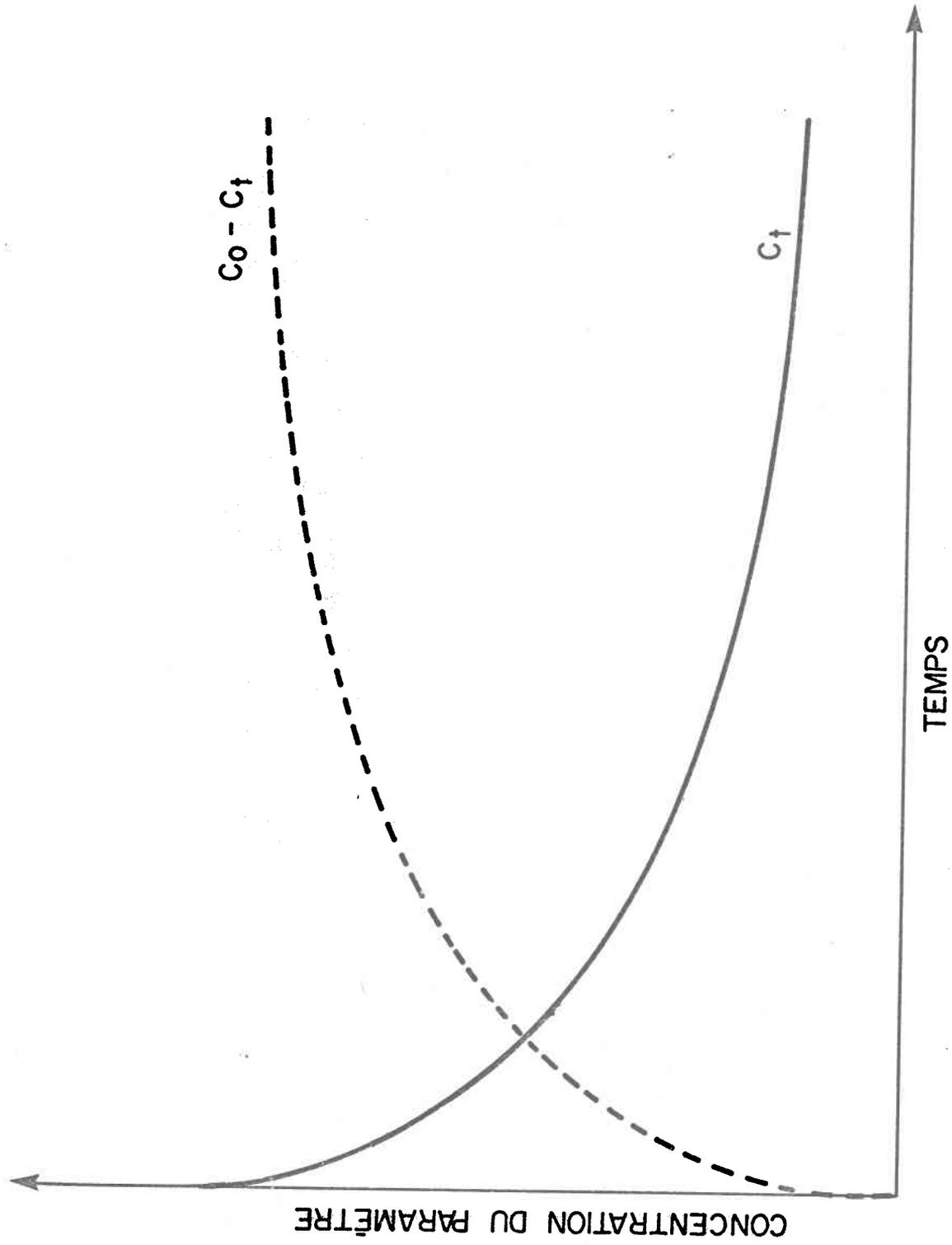


Fig. 1.1 : Cinétique de premier ordre ( loi monomoléculaire ).

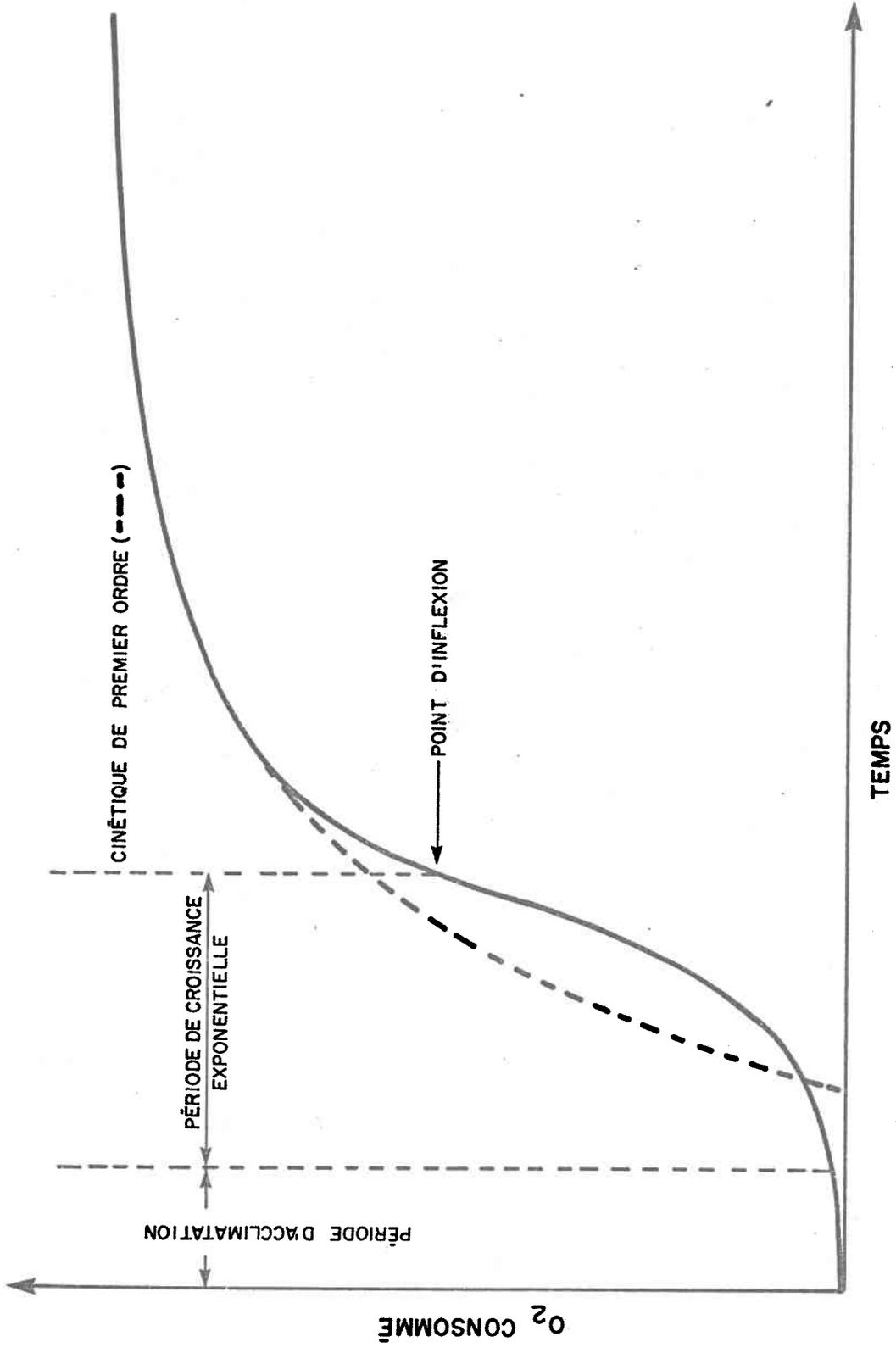


Fig. 1. 2 : Courbe typique de consommation d'oxygène par une culture pure. La période d'acclimation peut être absente .

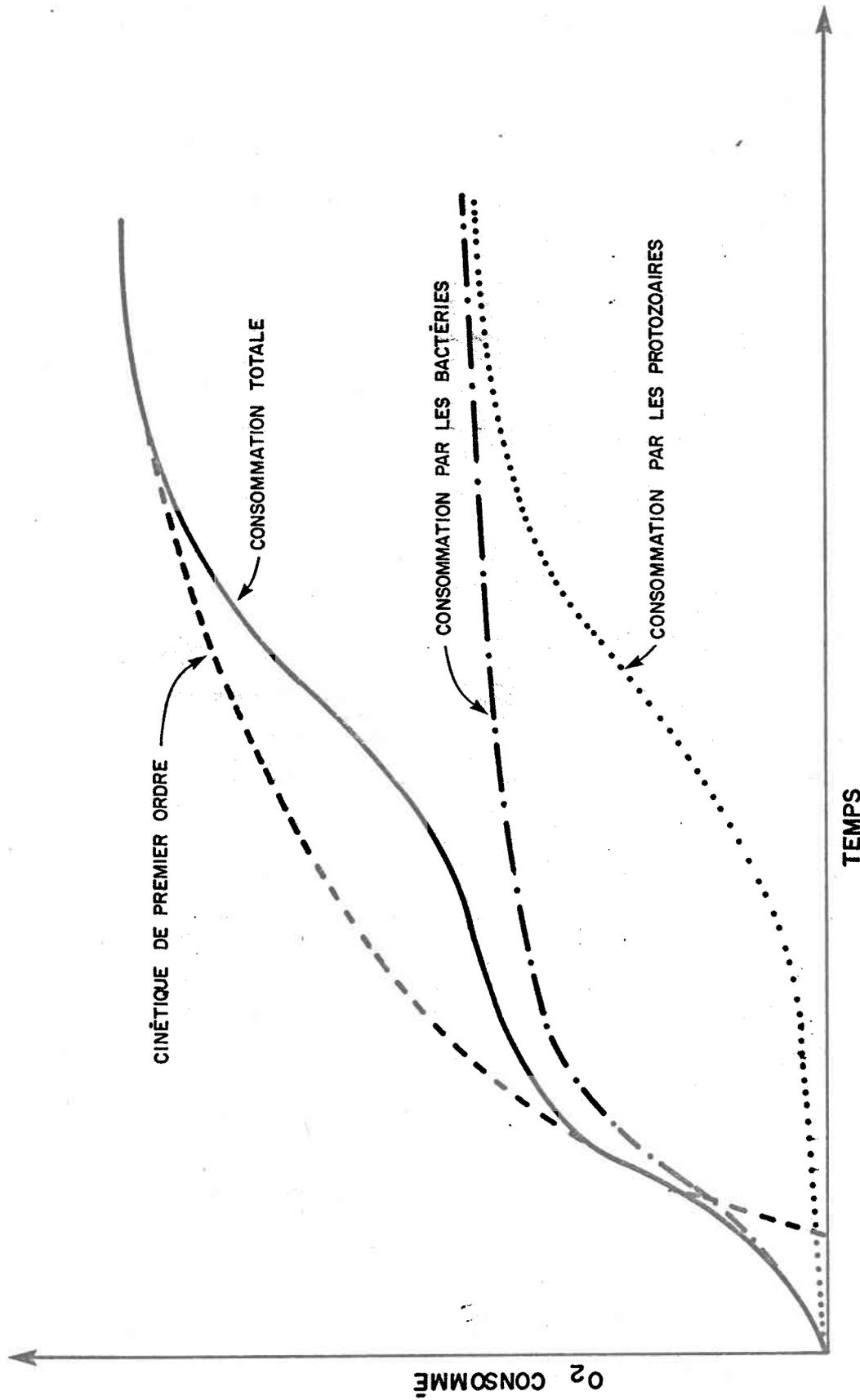


Fig. 1.3 : Courbe typique de consommation d'oxygène par une culture mixte ( bactéries et protozoaires ).  
La croissance des protozoaires suit d'assez loin la croissance des bactéries pour former un plateau .

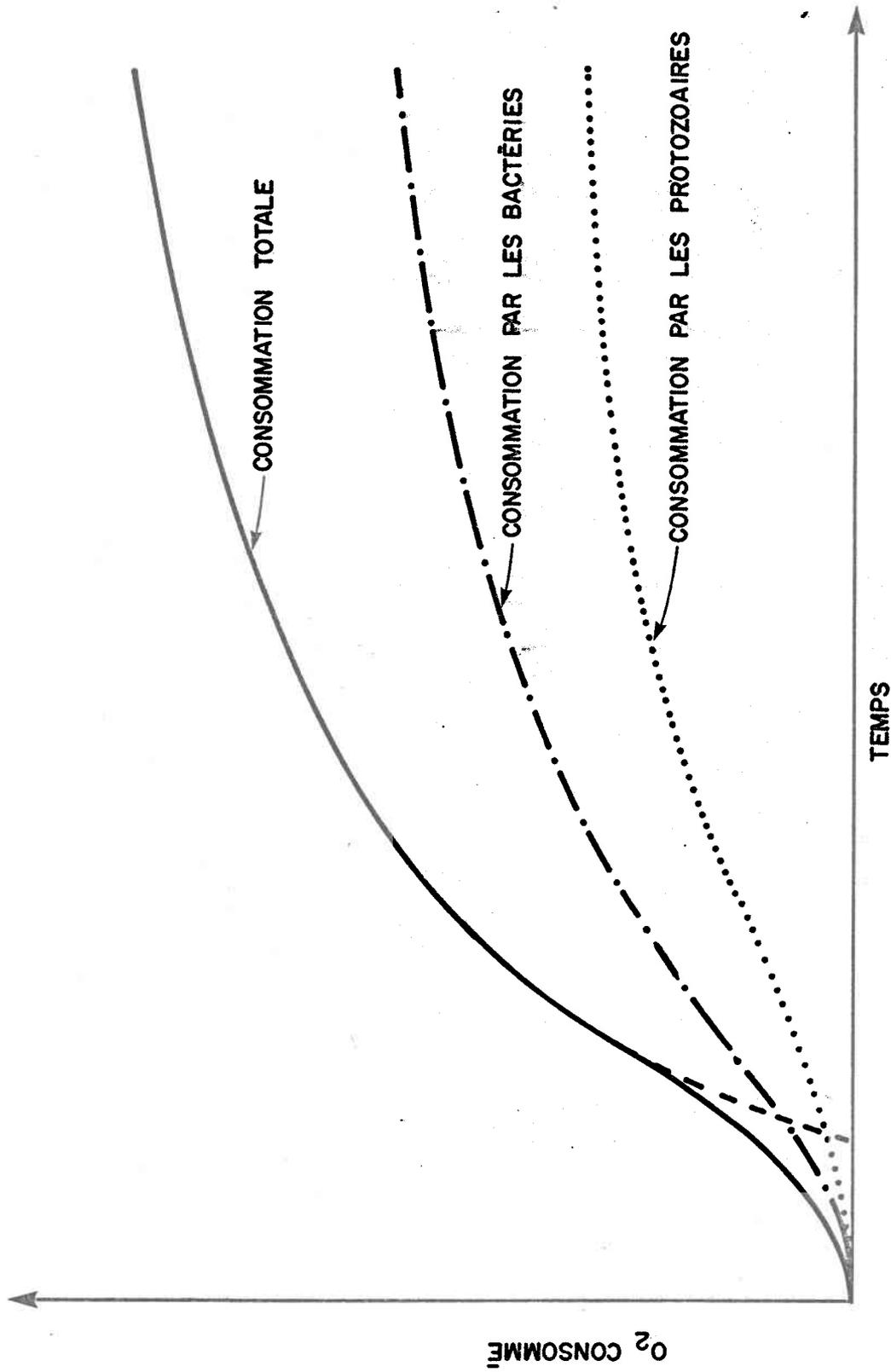


Fig. 1.4 : Courbe typique de consommation d'oxygène par une culture mixte ( bactéries et protozoaires ).  
La croissance des protozoaires suit d'assez près la croissance des bactéries pour masquer le plateau .

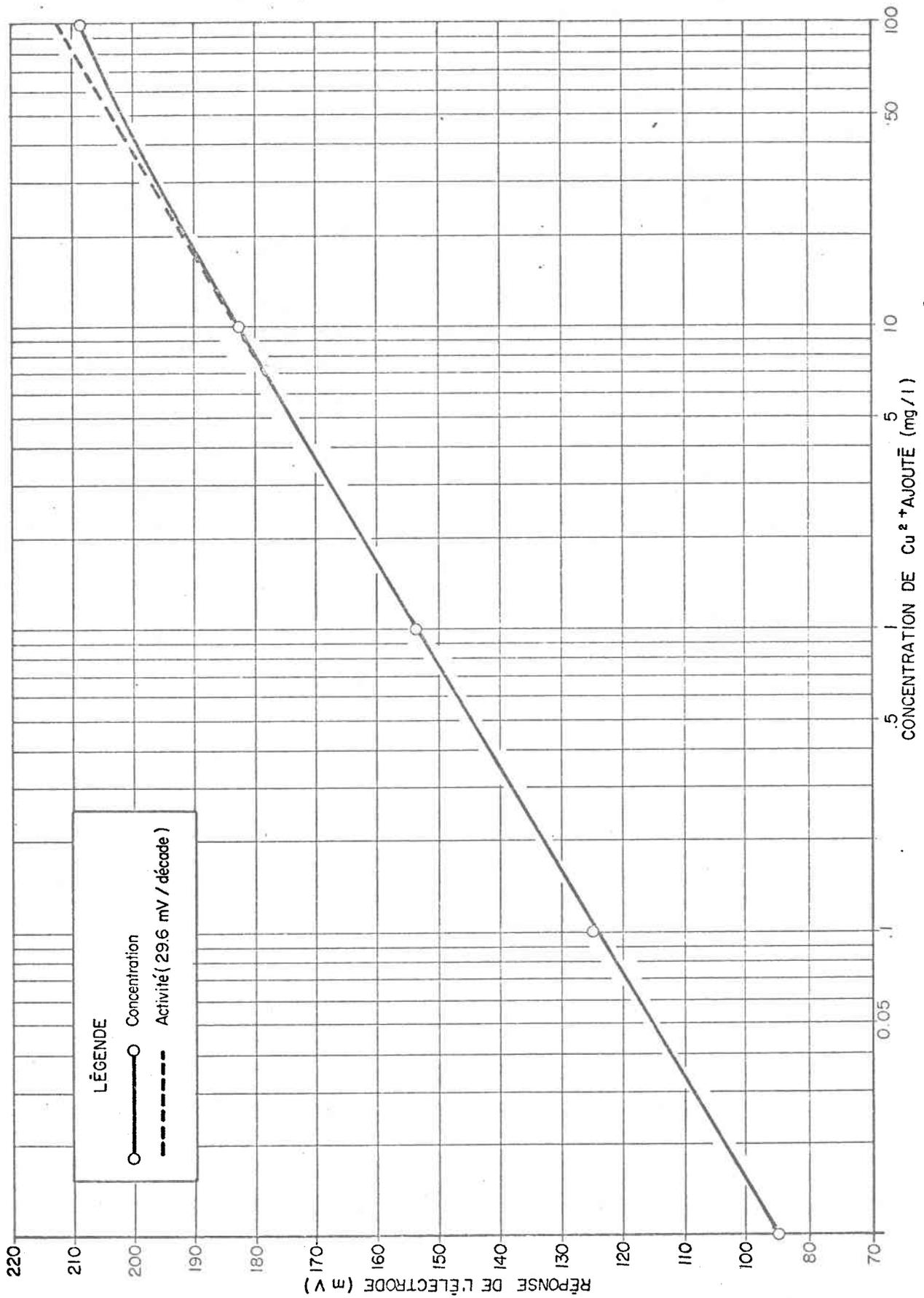


Fig. 1.5 . Réponse de l'électrode sélective pour le  $\text{Cu}^{2+}$  en fonction de la concentration de  $\text{Cu}^{2+}$  ajoutée.

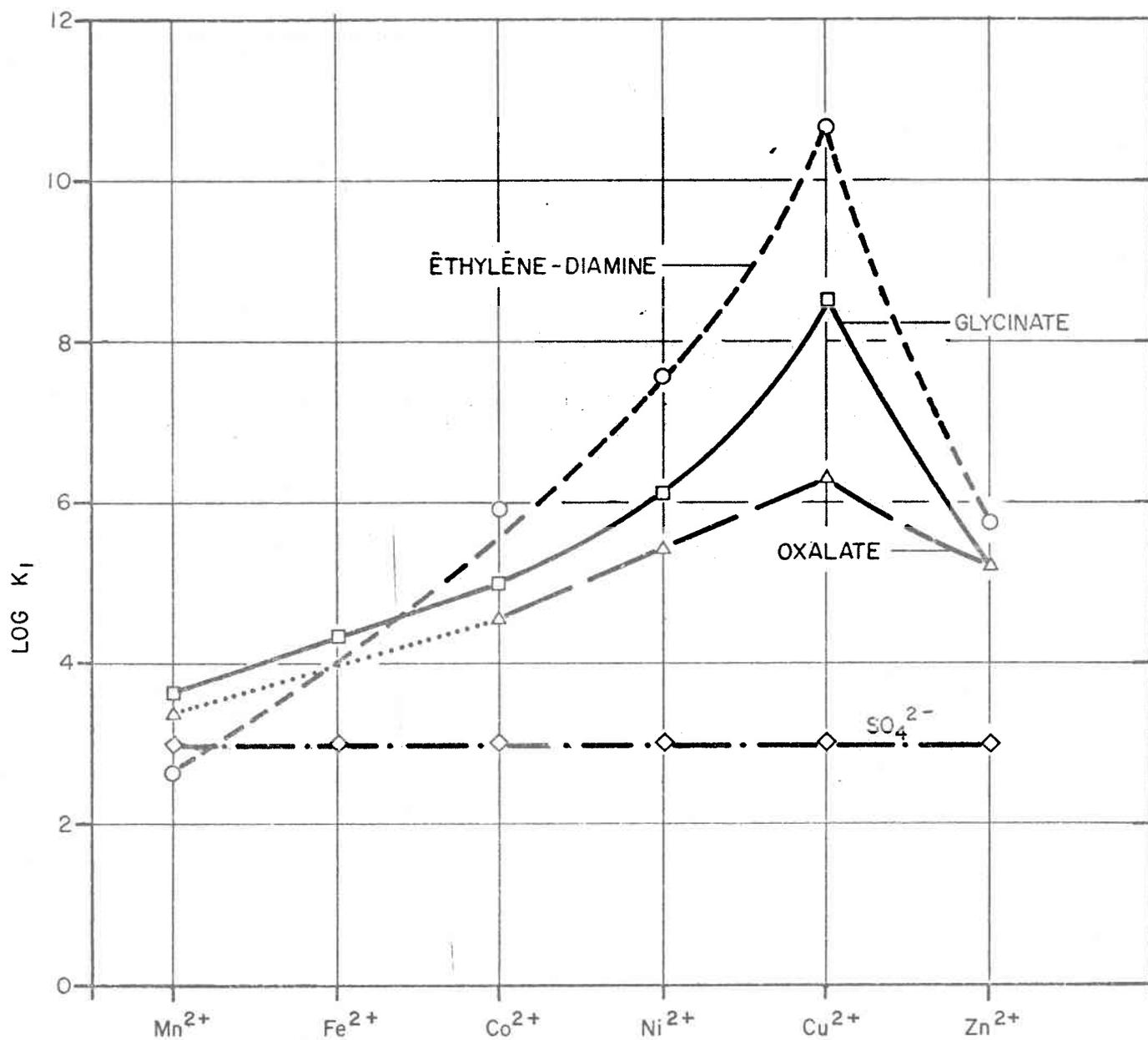


Fig.1.6 . Constantes de stabilité ( $K_1$ ) pour les métaux appartenant à la première période d'éléments de transition (ordre d'Irving - Williams) .

## 2. METHODES

Le but de cette recherche était de suivre l'évolution des substances nutritives d'un effluent domiciliaire "nature" et intoxiqué par du cuivre ajouté à différentes concentrations. Nous voulions également suivre l'utilisation de l'énergie chimique par les microorganismes hétérotrophes de l'effluent "nature" et intoxiqué.

Notre étude comportait originalement quatre étapes:

- 1e) mise au point de la méthode d'échantillonnage;
- 2e) étude de l'évolution du cuivre ionique;
- 3e) mesure de la respiration et étude de l'évolution de paramètres physico-chimiques;
- 4e) analyse du contenu énergétique.

### 2.1 Mise au point de la méthode d'échantillonnage

Nous avons d'abord tenté d'emmagasiner une grande quantité d'effluent en ayant soin de le préserver en modifiant le moins possible sa composition chimique et biologique. Pour se faire, nous nous proposons d'échantillonner une grande quantité d'eau d'effluent, de la distribuer dans une série d'éprouvettes et de lyophiliser le tout simultanément. Une expérience préliminaire fut faite pour vérifier la viabilité des échantillons lyophilisés. Cette expérience démontra que pour six échantillons lyophilisés, la consommation d'oxygène était plus de 90% de la consommation par le même échantillon non lyophilisé. Cependant, lorsque 60 échantillons furent lyophilisés ensemble, la con-

sommation d'oxygène par les échantillons lyophilisés était inférieure à 10% de la consommation d'oxygène par le même échantillon non lyophilisé. Après 3 essais, nous avons décidé d'abandonner cette méthode, croyant qu'une augmentation dans le temps de congélation due à une plus grande quantité d'échantillons entraînait la formation de cristaux plus gros et le bris des parois bactériennes. Le temps de sublimation de la glace étant aussi plus long ( $\approx 5$  jours), les risques de dégel des échantillons étaient plus grands. La technique de lyophilisation par aérosol tel que décrite par Christophers et Coll (7) nous semble plus appropriée puisqu'il a noté "Des aérosols de spores *B. subtilis* var. *niger* ayant été lyophilisés après avoir subi un traitement thermique ne montrent pas de perte de viabilité sous les conditions de l'expérience". Il serait cependant à vérifier si les microorganismes des effluents montreraient la même viabilité lorsque lyophilisés dans leur milieu naturel.

Le temps à notre disposition pour l'expérimentation étant limité, nous avons décidé d'abandonner l'idée de faire toute l'expérimentation sur le même milieu chimique et biologique. Nous avons plutôt fait des prélèvements d'un effluent domiciliaire dans un réseau d'égout séparé, à Ste-Foy, le lundi, mardi ou mercredi entre 10:00 h. et 15:00 h. pour chaque expérience.

## 2.2 Evolution du cuivre ionique

L'évolution du cuivre ionique a été suivie pendant cinq jours dans deux échantillons d'eau d'effluents domiciliaires différents à l'aide d'une électrode sélective Bechman # 39612. Les mesures de consommation

d'oxygène ont été faites simultanément sur ces deux échantillons. Nous avons préalablement calibré l'électrode dans une solution ayant la même conductivité et contenant la même proportion d'ions majeurs que les eaux de l'effluent. Cette solution fut préparée à partir d'une solution mère contenant 2.3 g/l. de  $\text{Ca Cl}_2$ , 6.0 mg/l. de  $\text{Fe Cl}_3$ , 0.88 g/l. de  $\text{Mg SO}_4$ , 1.74 g/l. de  $\text{KH}_2 \text{PO}_4$  et 1.67 g/l. de  $\text{Na Cl}$ . La solution mère fut ensuite diluée jusqu'à ce que sa conductivité soit la même que celle de l'effluent.

L'évolution du cuivre ionique a été suivie de la même manière dans un échantillon nature, dans le filtrat de cet échantillon (filtré à travers un filtre Millipore 0.45  $\mu$ ) et dans le surnageant de cet échantillon (centrifugé pendant 20 minutes à 40,000 g.). Ceci nous a permis de voir l'influence des sédiments sur la disparition progressive du cuivre ionique. L'électrode nous a permis une précision de  $\pm 2$  millivolts, ce qui correspond à une erreur relative de  $\pm 5\%$ .

### 2.3 Respiration et évolution de paramètres physico-chimiques

Après avoir résolu les problèmes d'étanchéité du respiromètre différentiel submersible Gilson, nous avons suivi la consommation cumulée d'oxygène pendant cinq jours sur quatre échantillons d'eau d'effluents domiciliaires différents. Ayant quatorze cellules de respiromètre à notre disposition, nous avons pour chaque échantillon mesuré, au moins en triplicata, la consommation d'oxygène de chaque échantillon "nature", et intoxiqué avec trois concentrations de cuivre ionique ajouté. Cet appareil nous a permis d'atteindre une reproduction de  $\pm 5\%$  en préfiltrant les échantillons à travers un coton fromage (8 épaisseurs) pour

enlever les grosses particules et obtenir ainsi un milieu plus homogène. Nous avons également augmenté la sensibilité de l'appareil en adaptant des fioles de réaction nous permettant d'augmenter le volume d'échantillons de 5 ml. pour les fioles standards jusqu'à un maximum de 30 ml. Après quelques essais, nous avons opté pour un volume de 10 ml., ce qui nous a permis d'obtenir une bonne sensibilité sans être obligé de faire trop de remise à zéro du respiromètre. Toutes les mesures de respiration furent faites à 25°C. en absence de lumière et corrigées pour la pression atmosphérique. Les fioles furent constamment brassées au taux de 80 oscillations par minute.

Les mesures de carbone organique total ont été faites à l'aide d'un "Carbon Analyzer Beckman" au moins en triplicata sur tous les échantillons "natures" et intoxiqués avant et après chaque expérience de respiration. Nous avons réussi à obtenir une reproductivité de  $\pm 1$  mg/l. après avoir résolu le problème d'inhomogénéité du milieu en brisant les agglomérats à l'aide d'ultra son (instrument Biosonic). Compte tenu de l'erreur due aux standards et aux mesures du carbone inorganique (que nous devons soustraire au carbone total pour obtenir le carbone organique) la précision absolue des mesures de carbone organique est de  $\pm 3$  mg/l.

D'autres analyses chimiques (Phosphates totaux, nitrates et nitrites, sulfates, fer, dureté totale et pH) ont été faites par Technicon à intervalle régulier pendant quatre jours sur un échantillon nature et sur le même échantillon intoxiqué avec quatre différentes concentrations de cuivre ionique ajouté.

## 2.4 Calorimétrie

Nous avons également tenté de suivre le contenu énergétique des échantillons en mesurant la chaleur de combustion à intervalle régulier à l'aide d'une microbombe calorimétrique Philipson. Puisque les échantillons contenaient une grande quantité de substances inorganiques, nous avons dû ajouter au moins 10% d'acide benzoïque aux échantillons secs (séchés à froid). Un faible pourcentage d'acide benzoïque ajouté aux échantillons nous donnait une mauvaise reproductibilité (combustion incomplète) tandis qu'un pourcentage plus élevé masquait partiellement le phénomène. Nous ne pouvons donc pas établir de relation entre l'oxygène consommée et l'énergie utilisée. Par conséquent, nous ne présentons qu'un ordre de grandeur du contenu énergétique de l'eau d'effluent.

### 3. RESULTATS

Dans cette partie, nous regroupons les tableaux des mesures expérimentales et leurs représentations graphiques. Tous les résultats sont exprimés en mg/l sauf pour les tableaux et figures 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 et 3.5 où les concentrations de cuivre ionique sont exprimées en µg/l. Ces concentrations ont été mesurées à l'aide de l'électrode spécifique. Sa calibration apparaît à la figure 1.3.

A chaque tableau et à chaque figure, nous indiquons la date et l'heure du prélèvement ainsi que quelques paramètres physico-chimiques mesurés initialement dans les échantillons. Ces paramètres sont: le cuivre initial total ( $C_{OT}$ ), le carbone organique initial ( $C_{org}$ ), la conductivité (Cond) et la température initiale ( $T_0$ ).

Les échantillons d'eau d'effluent domiciliaire ont été prélevés à Ste-Foy au cours de l'hiver et du printemps 1973, dans un réseau d'égout séparé.

Le cuivre ionique ajouté provenait, tout au long de l'expérimentation, d'une solution standard d'oxyde cuivrique concentrée (1000 mg/l de Cu), dissous dans de l'acide nitrique 0.25%.

Les tableaux et figures 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 et 3.5 représentent l'évolution du cuivre ionique dans des échantillons d'effluents domiciliaire, "nature", filtré à travers un filtre Millipore MF 0.45 m. et centrifugé pendant 20 minutes à 40,000 g., auxquels nous avons ajouté de 0 à 20

mg/l. de cuivre ionique. Les échantillons ont été prélevés à Ste-Foy les 6 et 13 février 1973 dans un réseau d'égoût séparé.

Les tableaux et figures 3.6, 3.7, 3.8 et 3.9 représentent la consommation cumulée d'oxygène par des échantillons d'effluent domiciliaire prélevés à Ste-Foy du 31 janvier au 20 février 1973 dans un réseau d'égoût séparé, auxquels nous avons ajouté de 0 à 20 mg/l. de cuivre ionique. Nous avons également ajouté au bas des tableaux 3.6, 3.7, 3.8 et 3.9 le carbone organique consommé par ces échantillons pendant les cinq jours de respiration.

Les tableaux 3.10, 3.11, 3.12, 3.13, 3.14, 3.15, 3.16 et 3.17 représentent respectivement l'évolution du carbone inorganique, des nitrates et nitrites, des phosphates totaux, des sulfates, des chlorures, du fer, de la dureté totale et du pH d'un échantillon d'effluent domiciliaire prélevé à Ste-Foy le 9 avril 1973 dans un réseau d'égoût séparé, auquel nous avons ajouté de 0 à 4 mg/l. de cuivre ionique.

Le tableau 3.18 représente la chaleur de combustion d'un échantillon d'effluent domiciliaire prélevé à Ste-Foy le 13 mars 1973 dans un réseau d'égoût séparé, auquel nous avons ajouté de 0 à 4 mg/l. de cuivre ionique.

TABLEAU 3.1: Evolution du  $\text{Cu}^{2+}$  après avoir ajouté A) 1 mg/l B) 10 mg/l de  $\text{Cu}^{2+}$  à échantillon d'effluent domiciliaire nature prélevé le 6 février 1973 à 15:00 heures.  $\text{Cu}_{\text{ot}}: 120 \mu\text{g/l}$   
 $\text{C}_{\text{o}} \text{ org}: 94 \text{ mg/l}$ , Cond: 0.8 mmho/cm,  $\text{T}_{\text{o}}: 8.1^{\circ}\text{C}$ .

Temps écoulé (heures)	Réponse de l'électrode (mV) $\pm 2$	Concentration de cuivre ionique ( $\mu\text{g/l}$ )	Temps écoulé (heures)	Réponse de l'électrode (mV) $\pm 2$	Concentration de cuivre ionique ( $\mu\text{g/l}$ )
0:00	76	2.5	0:00	126	115
0:01	75	2.4	0:01	125	110
0:03	74	2.1	0:02	124	105
0:04	73	2.1	0:03	124	98
0:06	73	2.0	0:04	123	96
0:09	72	1.8	0:06	123	90
0:17	69	1.5	0:09	122	86
1:04	68	1.3	0:10	121	80
1:27	63	0.94	0:20	119	66
3:27	62	0.84	0:40	115	48
5:27	63	0.96	0:50	112	41
6:57	66	1.2	3:00	92	8.8
7:32	66	1.1	4:58	81	3.8
18:02	65	1.1	5:38	79	3.2
22:27	62	0.90	6:00	77	2.6
32:17	59	0.66	7:00	75	2.3
41:42	61	0.84	8:00	73	2.0
66:12	49	0.34	16:20	85	5.2
90:12	44	0.24	17:45	86	5.4
104:30	40	0.16	18:30	87	5.6
128:00	40	0.16	19:45	85	5.2
			20:30	84	4.6
			21:10	84	4.6
			21:40	84	4.6
			23:45	83	4.2
			27:45	82	4.1
			30:00	76	2.6
			36:00	71	1.8
			40:45	75	2.4
			50:40	71	1.8
			60:00	68	1.4
			84:30	65	1.1
			108:30	63	0.95
			132:00	55	0.52

**TABEAU 3.2:** Evolution du  $Cu^{2+}$  après avoir ajouté A) 5 mg/l B) 10 mg/l C) 20 mg/l de  $Cu^{2+}$  à un échantillon d'effluent domiciliaire nature prélevé le 13 février 1973 à 10:00 heures.  
 $Cu_{ot}$ : 160  $\mu g/l$ ,  $C_{org}$ : 112 mg/l, Cond: 0.8 mmho/cm,  $T_o$ : 8.6°C

Temps écoulé (heures)	Réponse de l'électrode (mV)±2	Concentration de cuivre ionique ( $\mu g/l$ )	Temps écoulé (heures)	Réponse de l'électrode (mV)±2	Concentration de cuivre ionique ( $\mu g/l$ )	Temps écoulé (heures)	Réponse de l'électrode (mV)±2	Concentration de cuivre ionique ( $\mu g/l$ )
0:00	97	13	0:00	134	210	0:00	144	500
0:01	95	11	0:02	133	190	0:02	141	380
0:03	94	10	0:07	130	160	0:06	139	320
0:06	93	9.6	0:15	127	120	0:20	133	210
0:11	91	8.0	0:22	123	98	0:50	121	80
1:05	79	3.2	2:50	104	20	5:15	106	25
3:45	73	2.0	6:15	93	9.3	19:20	101	17
7:10	66	1.2	20:20	101	17	24:55	96	11
21:00	75	2.4	26:20	91	8.1	42:40	96	12
27:00	72	1.9	28:50	85	12	72:25	84	4.6
45:00	88	6.4				98:20	75	2.3
74:30	56	0.55				120:40	62	0.92
100:00	50	0.34						
122:30	48	0.30						

- A -

- B -

- C -

**TABLEAU 3.3: Evolution du  $\text{Cu}^{2+}$  après avoir ajouté 5 mg/l de  $\text{Cu}^{2+}$  à un échantillon d'effluent domiciliaire prélevé le 13 février 1973 à 10:00 heures. A) nature, B) filtré à travers M F 0.45  $\mu\text{m}$ , C) centrifugé pendant 20 minutes à 40,000 g.  $\text{Cu}_{\text{ot}}$ : 160  $\mu\text{g/l}$ ,  $\text{C}_{\text{org}}$ : 112 mg/l, Cond: 0.8 mmho/cm,  $T_0$ : 8.6°C.**

Temps écoulé (heures)	Réponse de l'électrode (mV) $\pm 2$	Concentration de cuivre ionique ( $\mu\text{g/l}$ )	Temps écoulé (heures)	Réponse de l'électrode (mV) $\pm 2$	Concentration de cuivre ionique ( $\mu\text{g/l}$ )	Temps écoulé (heures)	Réponse de l'électrode (mV) $\pm 2$	Concentration de cuivre ionique ( $\mu\text{g/l}$ )
0:00	97	13	0:00	64	1.0	0:00	68	1.4
0:01	95	11	0:02	65	1.1	0:01	69	1.5
0:03	95	10	0:05	65	1.1	0:03	68	1.4
0:06	93	9.6	0:22	64	1.0	0:16	66	1.1
0:11	91	8.0	1:10	62	0.90	0:41	64	0.97
1:05	79	3.2	4:10	58	0.66	3:40	60	0.78
3:45	73	2.0	7:25	56	0.56	7:00	55	0.52
7:10	66	1.2	21:25	76	2.6	21:10	80	3.4
21:00	75	2.4	27:10	78	2.8	26:50	76	2.6
27:00	72	1.9	45:10	89	7.0	44:45	88	6.3
45:00	88	1.4	74:40	63	0.96	74:20	66	1.1
74:30	56	0.55	100:10	50	0.36	100:00	54	0.48
100:00	50	0.34	122:40	40	0.16	122:45	42	0.18
122:30	48	0.30						

- A -

- B -

- C -

**TABLEAU 3.4: Evolution du  $Cu^{2+}$  après avoir ajouté 10 mg/l de  $Cu^{2+}$  à un échantillon d'effluent domiciliaire prélevé le 13 février 1973 à 10:00 heures. A) nature, B) filtré à travers M F 0.45  $\mu m$ , C) centrifugé pendant 20 minutes à 40,000 g.  $Cu_{org}$ : 160  $\mu g/l$ ,  $C_{org}$ : 112 mg/l, Cond: 0.8 mmho/cm,  $T_o$ : 8.6°C.**

Temps écoulé (heures)	Réponse de l'électrode (mV) $\pm 2$	Concentration de cuivre ionique ( $\mu g/l$ )
0:00	134	210
0:02	133	190
0:07	130	160
0:15	127	120
0:22	123	98
2:50	104	20
6:15	93	9.3
20:20	101	17
26:20	91	8.1
28:50	85	12

Temps écoulé (heures)	Réponse de l'électrode (mV) $\pm 2$	Concentration de cuivre ionique ( $\mu g/l$ )
0:00	113	43
0:01	111	38
0:08	108	30
0:15	106	25
0:20	105	23
2:30	94	9.9
5:50	84	4.6
20:00	81	3.6
25:40	94	10
43:25	102	18
73:60	67	1.3
98:50	61	0.82
117:25	48	0.29

Temps écoulé (heures)	Réponse de l'électrode (mV) $\pm 2$	Concentration de cuivre ionique ( $\mu g/l$ )
0:00	114	47
0:01	113	43
0:13	109	32
0:20	108	28
2:10	95	10.5
5:30	85	5.2
19:30	91	8.2
24:40	93	9.4
43:00	99	15
72:40	69	1.5
98:30	60	0.74
121:00	51	0.38

- A -

- B -

- C -

**TABLEAU 3.5: Evolution du  $Cu^{2+}$  après avoir ajouté 20 mg/l de  $Cu^{2+}$  à un échantillon d'effluent domiciliaire prélevé le 13 février 1973 à 10:00 heures; A) nature, B) filtré à travers M F 0.45  $\mu m$ , C) centrifugé pendant 20 minutes à 40,000 m.  $Cu_{ot}$ : 160  $\mu g/l$ ,  $C_{org}$ : 112 mg/l, Cond: 0.8 mmho/cm,  $T_o$ : 8.6°C.**

Temps écoulé (heures)	Réponse de l'électrode (mV) $\pm 2$	Concentration de cuivre ionique ( $\mu g/l$ )	Temps écoulé (heures)	Réponse de l'électrode (mV) $\pm 2$	Concentration de cuivre ionique ( $\mu g/l$ )	Temps écoulé (heures)	Réponse de l'électrode (mV) $\pm 2$	Concentration de cuivre ionique ( $\mu g/l$ )
0:00	144	500	0:00	131	180	0:00	132	185
0:02	141	380	0:05	127	130	0:02	129	145
0:06	139	320	0:15	125	110	0:06	127	120
0:20	133	210	0:22	123	90	0:20	122	84
0:50	121	80	0:27	111	38	0:45	116	54
5:15	106	25	4:55	100	16	4:35	102	19
19:20	101	17	19:00	97	12	18:35	95	11
24:55	96	11	24:35	94	10	24:10	97	12
42:40	96	12	42:15	94	10	41:50	94	9.8
72:25	84	4.6	72:10	72	1.9	71:50	73	1.9
98:20	75	2.3	98:00	67	1.2	97:40	70	1.6
120:40	62	0.92	120:25	56	0.53	120:00	59	0.68

- A -

- B -

- C -

**TABLEAU 3.6:** Consommation cumulée d' $O_2$  par un échantillon d'effluent domiciliaire prélevé le 20 février 1973 à 12:00 heures après avoir ajouté 0, 0.1 et 1.0 mg/l de  $Cu^{2+}$ .  $Cu_{ot}$ : 150  $\mu g/l$ ,  $C_{org}$ : 132 mg/l,  $T_o$ : 7°C.

Temps écoulé (heures)	$Cu^{2+}$ ajouté (mg/l)	$O_2$ consommé (mg/l)		
		0	0.1	1.0
	*	0	0	0
0:00	0	0	0	0
0:13	1	1	1	1
0:55	7	7	8	7
1:10	9	9	11	9
1:42	15	15	19	16
3:38	37	37	41	38
7:00	64	64	67	66
9:00	77	77	82	80
18:00	114	114	115	120
20:45	121	121	120	126
22:40	128	128	126	131
25:30	134	134	131	136
43:00	162	162	160	162
47:00	167	167	168	167
49:30	172	172	174	173
52:40	178	178	181	184
65:05	196	196	206	207
91:00	227	227	231	242
114:00	241	241	247	255
120:00	244	244	251	257
C org. consommé pendant 5 jours (mg/l)	76	76	76	75

\* moyenne de 4 canaux

≠ moyenne de 3 canaux

**TABEAU 3.7:** Consommation cumulée d'O<sub>2</sub> par un échantillon d'effluent domiciliaire prélevé le 31 janvier après avoir ajouté 0, 1.6, 3.2 et 6.4 mg/l de Cu<sup>2+</sup>. Cu<sub>ot</sub>: 230 µg/l, C<sub>o</sub>org: 153 mg/l, T<sub>o</sub>: 6.8°C.

Temps écoulé (heures) Cu <sup>2+</sup> ajouté (mg/l)	O <sub>2</sub> consommé (mg/l)			
	0	1.6	3.2	6.4
	*	≠	≠	X
0:00	0	0	0	0
0:35	5	4	4	0
1:15	11	9	9	0
4:45	35	34	31	0
7:30	51	50	52	4
19:10	88	88	97	77
23:00	97	96	105	90
39:00	113	121	127	117
42:50	138	127	131	121
47:40	150	135	138	126
65:00	184	160	156	141
75:05	200	172	165	150
87:35	217	184	176	157
92:30	224	188	178	159
97:10	231	190	179	161
99:35	234	192	182	162
113:00	250	202	190	168
116:10	253	205	193	170
120:00	260	206	195	172
C org. consommé pendant 5 jours (mg/l)	52	43	34	37

\* moyenne de 4 canaux

≠ moyenne de 3 canaux

X moyenne de 2 canaux

**TABEAU 3.8:** Consommation cumulée d' $O_2$  par un échantillon d'effluent domestique prélevé le 13 février 1974 à 10:00 heures après avoir ajouté 0, 5, 10 et 20 mg/l de  $Cu^{2+}$ .  $Cu$  : 160  $\mu g/l$ ,  $C_{org}$ : 112 mg/l,  $T_o$ : 8.6°C.

Temps écoulé (heures)	$O_2$ consommé (mg/l)			
	0	5	10	20
	*	*	*	*
0:00	0	0	0	0
1:10	5	2	0	0
2:50	15	3	0	0
7:30	60	27	3	1
9:45	73	43	8	5
11:40	81	56	17	12
18:40	101	88	62	54
21:45	109	95	78	65
25:25	119	100	85	75
28:55	131	105	91	85
42:30	170	132	104	96
48:25	183	144	108	101
55:15	192	155	113	106
67:10	203	168	119	111
76:00	210	174	126	117
85:45	216	179	133	121
97:45	223	183	142	126
99:15	225	185	145	128
120:00	236	191	158	138
C org. consommé pendant 5 jours (mg/l)	56	48	38	45

\* moyenne de 4 canaux

\* moyenne de 3 canaux

**TABEAU 3.9:** Consommation cumulée d' $O_2$  par un échantillon d'effluent domiciliaire prélevé le 6 février 1973 à 15:00 heures après avoir ajouté 0, 4, 8 et 10 mg/l de  $Cu^{2+}$ .  $Cu$  :  $120 \mu g/l$ ,  $C_{org}$ : 94 mg/l,  $T_o$ :  $8.1^\circ C$ .

Cu <sup>2+</sup> ajouté (mg/l)	O <sub>2</sub> consommé (mg/l)			
	0	4	8	10
Temps écoulé (heures)				
	*	≠	≠	≠
0:00	0	0	0	0
0:55	9	0	0	0
2:55	19	0	0	0
4:55	27	0	0	0
5:55	30	2	0	0
7:30	36	2	1	0
16:15	55	26	18	14
17:55	58	32	25	20
20:05	63	40	35	31
23:20	70	47	44	41
25:25	75	50	47	46
29:30	83	55	53	52
34:05	90	58	56	56
40:55	96	59	58	58
42:05	101	61	60	61
44:15	104	63	62	62
46:40	107	63	62	63
54:25	117	66	65	66
63:30	125	68	67	69
81:25	138	76	74	76
105:00	149	83	80	82
109:15	151	84	81	83
120:00	154	87	84	86
C org. consommé pendant 5 jours (mg/l)	38	31	30	27

\* moyenne de 4 canaux

≠ moyenne de 3 canaux

TABLEAU 3.10: Evolution du carbone inorganique total (mg/l de C) après avoir ajouté: a) 0 mg/l, b) 0.5 mg/l, c) 1.0 mg/l, d) 2.0 mg/l et e) 4.0 mg/l de  $\text{Cu}^{2+}$  à un échantillon d'effluent domiciliaire prélevé le 9 avril 1973 à 10:00 heures  $C_{\text{O org}}$ : 71 mg/l,  $\text{pH}_0$ : 7.7,  $T_0$ : 10°C.

Temps écoulé (heures)	$\text{Cu}^{2+}$ ajouté (mg/l)				
	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>
	0	0.5	1.0	2.0	4.0
0*	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6
24	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4
48	7.6	7.5	7.5	7.5	7.5
72	7.7	7.6		7.6	7.5
96		7.6			7.5

\* Valeur initiale unique.

**TABLEAU 3.11:** Evolution des nitrates et nitrites ( $\text{NO}_3^-$   $\text{NO}_2^-$ , en mg/l de N) après avoir ajouté: a) 0 mg/l, b) 0.5 mg/l, c) 1.0 mg/l, d) 2.0 mg/l et e) 4.0 mg/l de  $\text{Cu}^{2+}$  à un échantillon d'effluent domiciliaire prélevé le 9 avril à 10:00 heures  $C_{\text{org}}$ : 71 mg/l,  $\text{pH}_0$ : 7.7,  $T_0$ : 10°C.

Temps écoulé (heures)	$\text{Cu}^{2+}$ ajouté (mg/l)				
	<u>a</u> 0	<u>b</u> 0.5	<u>c</u> 1.0	<u>d</u> 2.0	<u>e</u> 4.0
0 *	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
24	1.0	1.4	1.6	2.2	3.0
48	1.0	1.4	1.6	2.0	3.0
72	1.0	1.4	1.6	2.0	3.2
96	1.0	1.4	1.6	2.2	3.2

\* Valeur initiale unique

**TABLEAU 3.12:** Evolution des phosphates totaux (mg/l de  $\text{PO}_4^{3-}$ ) après avoir ajouté a) 0 mg/l, b) 0.5 mg/l, c) 1.0 mg/l, d) 2.0 mg/l, e) 4.0 mg/l de  $\text{Cu}^{2+}$  à un échantillon d'effluent domiciliaire prélevé le 9 avril 1973 à 10:00 heures.  $C_{\text{org}}$ : 71 mg/l,  $\text{pH}_0$ : 7.7,  $T_0$ : 10°C.

$\text{Cu}^{2+}$ ajouté (mg/l)	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>
Temps écoulé (heures)	0	0.5	1.0	2.0	4.0
0 *	25	25	25	25	25
24	25	24	22	22	21
48	21	21	22	22	21
72	21	21		25	20
96		22			21

\* Valeur initiale unique.

**TABLEAU 3.13:** Evolution des sulfates (mg/l de  $\text{SO}_4^{2-}$ ) après avoir ajouté:

a) 0 mg/l, b) 0.5 mg/l, c) 1.0 mg/l, d) 2.0 mg/l et e) 4.0 mg/l de  $\text{Cu}^{2+}$  à un échantillon d'effluent domiciliaire prélevé le 9 avril 1973 à 10:00 heures.  $\text{C}^{\text{org}}$ : 71 mg/l,  $\text{pH}^{\text{o}}$ : 7.7,  $\text{T}^{\text{o}}$ : 10°C.

$\text{Cu}^{2+}$ ajouté (mg/l)	a	b	c	d	e
Temps écoulé (heures)	0	0.5	1.0	2.0	4.0
0 *	220	220	220	220	220
24	222	228	228	230	242
48	244	250	250	250	260
72	260	260	260	260	264
96	294	252	270	240	264

\* Valeur initiale unique

**TABLEAU 3.14:** Evolution des chlorures (mg/l de  $\text{Cl}^-$ ) après avoir ajouté a) 0 mg/l, b) 0.5 mg/l, c) 1.0 mg/l, d) 2.0 mg/l et e) 4.0 mg/l de  $\text{Cu}^{2+}$  à un échantillon d'effluent domiciliaire prélevé le 9 avril 1973 à 10:00 heures.  $C_{\text{org}}$ : 71 mg/l,  $\text{pH}_0$ : 7.7,  $T_0$ : 10<sup>o</sup> C.

$\text{Cu}^{2+}$ ajouté (mg/l)	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>
Temps écoulé (heures)	0	0.5	1.0	2.0	4.0
0 *	64	64	64	64	64
24	60	60	58	58	58
48	58	60	60	60	60
72	62	60	64	62	60
96	64	62	60	64	60

\* Valeur initiale unique

**TABLEAU 3.15:** Evolution du fer (mg/l) après avoir ajouté: a) 0 mg/l, b) 0.5 mg/l, c) 1.0 mg/l, d) 2.0 mg/l et e) 4.0 mg/l de  $\text{Cu}^{2+}$  à un échantillon d'effluent domiciliaire prélevé le 9 avril 1973 à 10:00 heures.  
 $C_{\text{org}}$ : 71 mg/l,  $\text{pH}_0$ : 7.7,  $T_0$ : 10°C.

$\text{Cu}^{2+}$ ajouté (mg/l) / Temps écoulé (heures)	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>
	0	0.5	1.0	2.0	4.0
0 *	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
24	0.12	0.12	0.14	0.12	0.14
48	0.10	0.10	0.10	0.10	0.12
72	0.08	0.08	0.04	0.08	0.10
96	0.06	0.08	0.04	0.04	0.14

\* Valeur initiale unique

**TABLEAU 3.16:** Evolution de la dureté totale (mg/l de  $\text{CaCO}_3$ ) après avoir ajouté a) 0 mg/l, b) 0.5 mg/l, c) 1.0 mg/l, d) 2.0 mg/l et e) 4.0 mg/l de  $\text{Cu}^{2+}$  à un échantillon d'effluent domiciliaire prélevé le 9 avril 1973 à 10:00 heures.  $C_{\text{org}}$ : 71 mg/l,  $\text{pH}_0$ : 7.7,  $T_0$ : 10°C.

Temps écoulé (heures)	$\text{Cu}^{2+}$ ajouté (mg/l)				
	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>
0 *	0	0.5	1.0	2.0	4.0
0 *	228	228	228	228	228
24	234	238	240	242	242
48	244	246	248	252	252
72	252	252		260	260
96		242			282

\* Valeur initiale unique

**TABLEAU 3.17:** Variation du pH en fonction du temps dans un échantillon d'effluent domiciliaire prélevé le 9 avril 1973 à 10:00 heures auquel nous avons ajouté: a) 0 mg/l, b) 0.5 mg/l, c) 1.0 mg/l, d) 2.0 mg/l, e) 4.0 mg/l de  $\text{Cu}^{2+}$ .  $C_{\text{org}}$ : 71 mg/l,  $\text{pH}^{\circ}$ : 7.7,  $T_{\circ}$ : 10°C.

$\text{Cu}^{2+}$ ajouté (mg/l)	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>
Temps écoulé (heures)	0	0.5	1.0	2.0	4.0
0 *	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7
24	7.6	7.6	7.6	7.6	7.2
48	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7
72	7.8	7.8		7.8	8.0
96		7.9			7.7

\* Valeur initiale unique

**TABLEAU 3.18:** Evolution de la chaleur de combustion (cal/mg. d'échantillon sec) après avoir ajouté: a) 0 mg/l, b) 0.5 mg/l, c) 1.0 mg/l, d) 2.0 mg/l, e) 4.0 mg/l de  $\text{Cu}^{2+}$  à un échantillon d'effluent domiciliaire prélevé le 13 mars 1973 à 0:30 heures.  $C_{\text{org}}$ : 82 mg/l,  $\text{pH}_0$ : 7.7,  $T_0$ : 8.8°C.

Temps écoulé (heures)	$\text{Cu}^{2+}$ ajouté (mg/l)				
	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>
	0	0.5	1.0	2.0	4.0
0 *	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37
12	0.28	0.81		0.30	0.62
24	0.49	0.33	0.47	0.30	0.31
36	0.57	0.58		0.70	0.48
48			0.63	0.61	0.60

\* Valeur initiale unique

Moyenne: 0.5 Cal/mg.

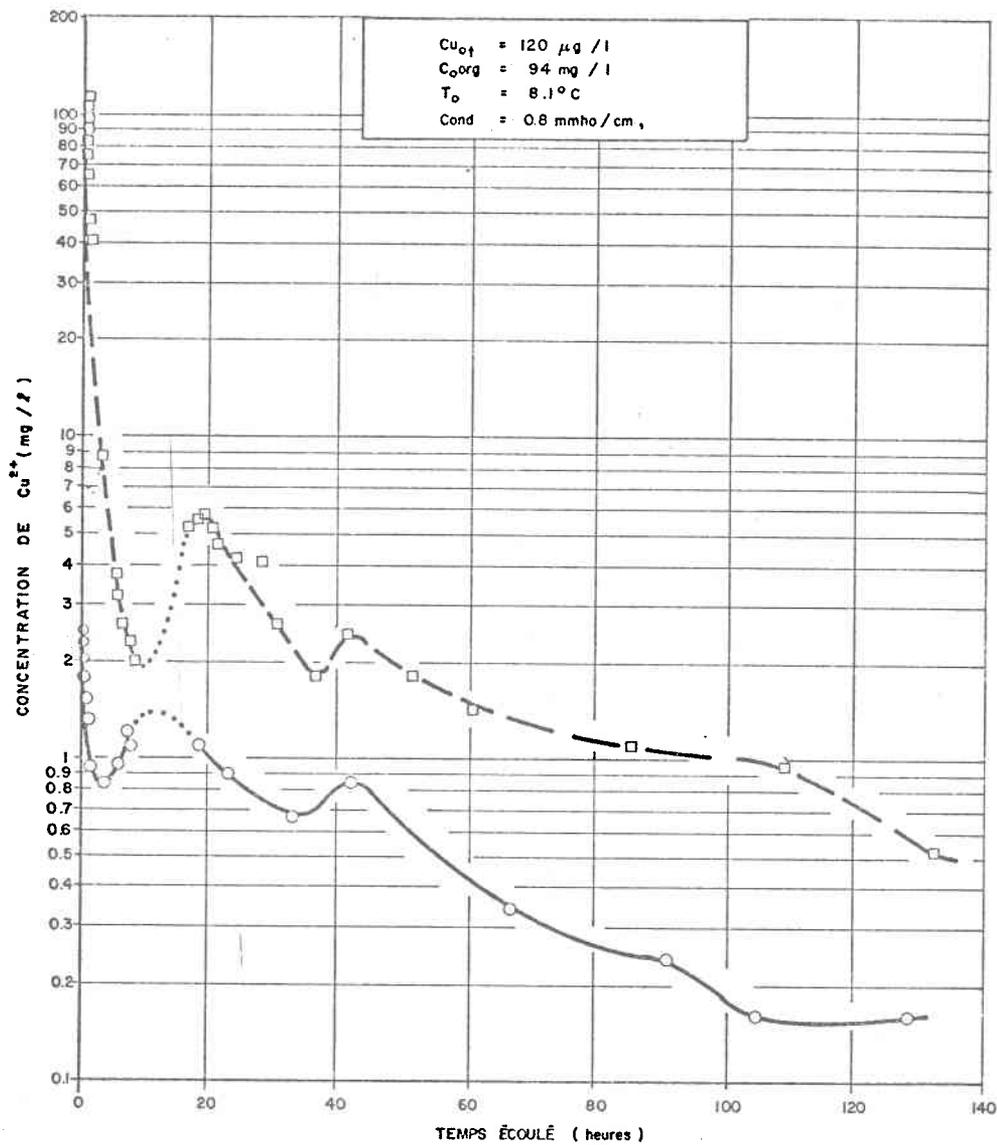


Fig. 3. 1 . Évolution du  $Cu^{2+}$  après avoir ajouté : ○ 1mg/l et □ 10mg/l de  $Cu^{2+}$  à un échantillon d'effluent domiciliaire prélevé à Ste-Foy le 6 février 1973 à 15:00 heures.

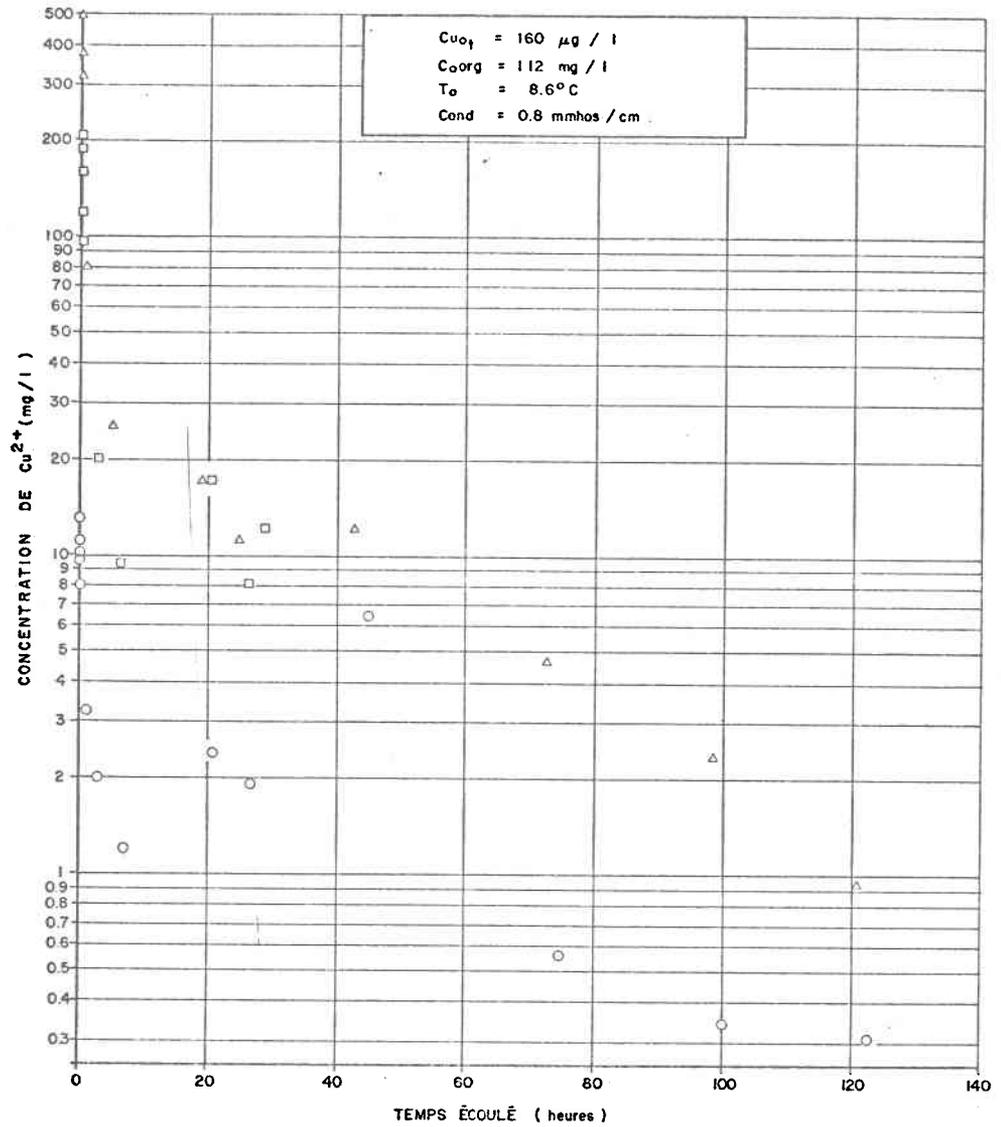


Fig. 3. 2 . Évolution du  $Cu^{2+}$  après avoir ajouté : ○ 5 mg/l , □ 10 mg/l et △ 20 mg/l de  $Cu^{2+}$  à un échantillon d'effluent domestique prélevé à Ste-Foy le 13 février 1973 à 10:00 heures .

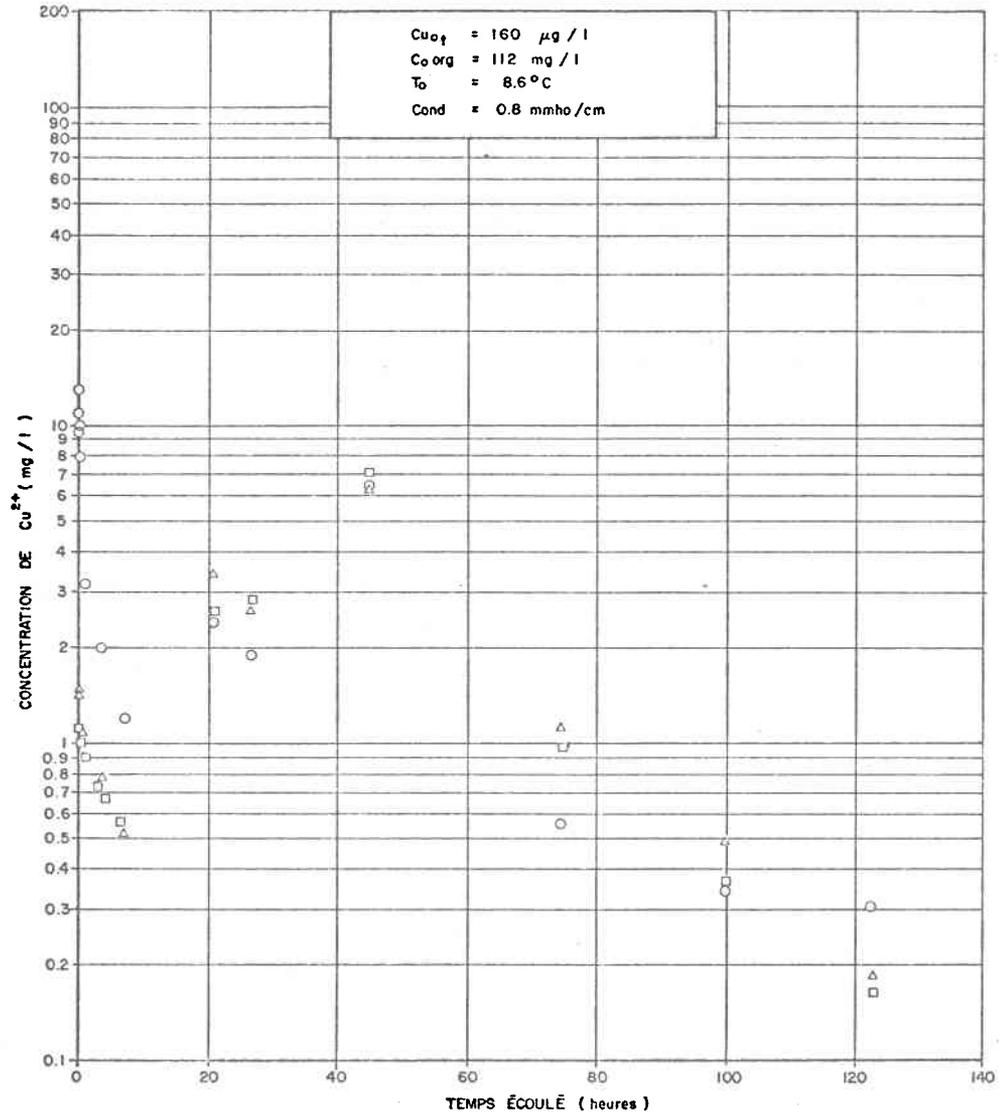


Fig. 3.3. Évolution du  $Cu^{2+}$  après avoir ajouté 5mg / l de  $Cu^{2+}$  à un échantillon d'effluent domestique : ○ nature, □ filtré à travers MF 0.45  $\mu m$  et △ centrifugé pendant 20mn à 40,000g, prélevé à Ste-Foy le 13 février 1973 à 10:00 heures.

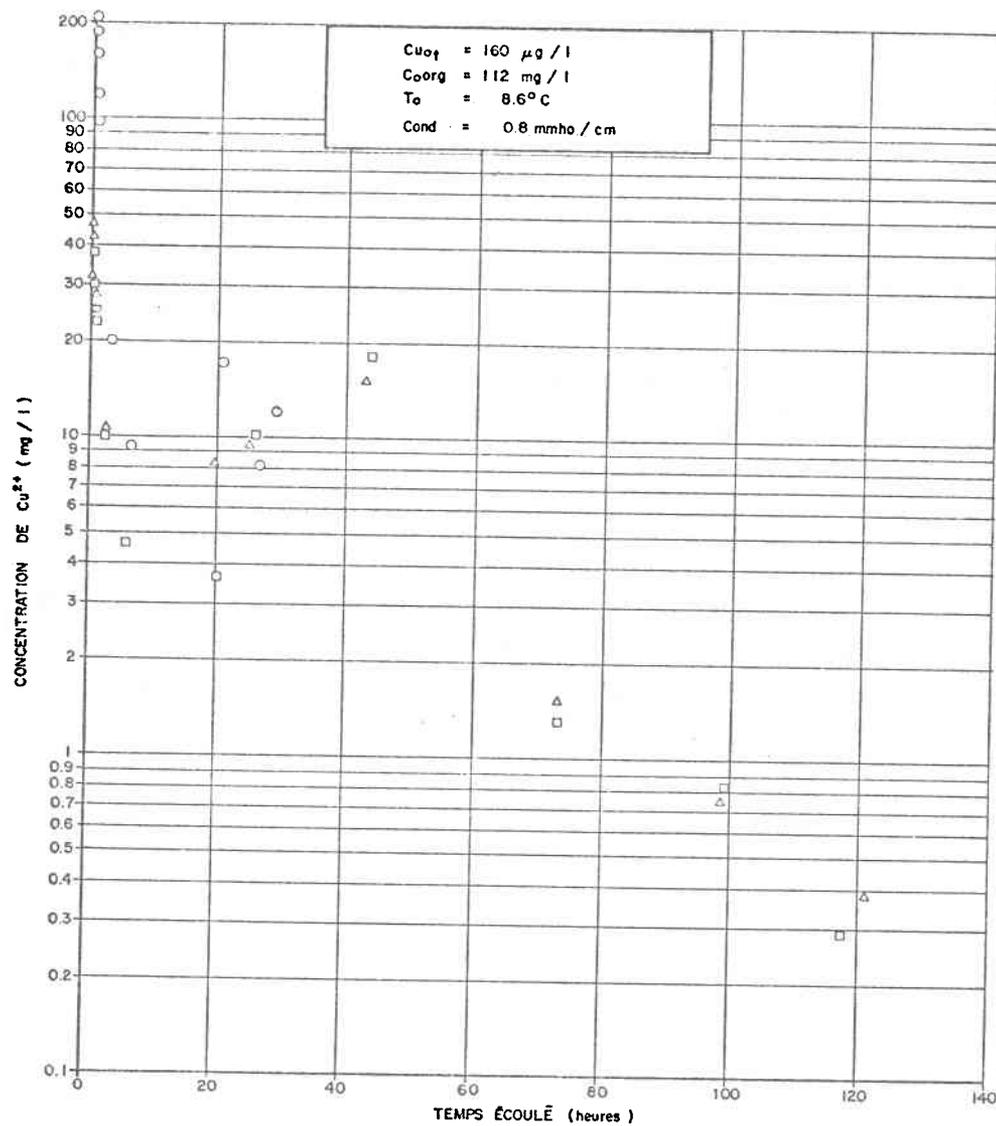


Fig. 3.4. Évolution du  $Cu^{2+}$  après avoir ajouté  $10 mg / l$  de  $Cu^{2+}$  à un échantillon d'effluent domiciliaire : nature, filtré à travers MF  $0.45 \mu m$  et centrifugé pendant 20 mn à  $40,000 g$ , prélevé à Ste-Foy le 13 février 1973 à 10.00 heures.

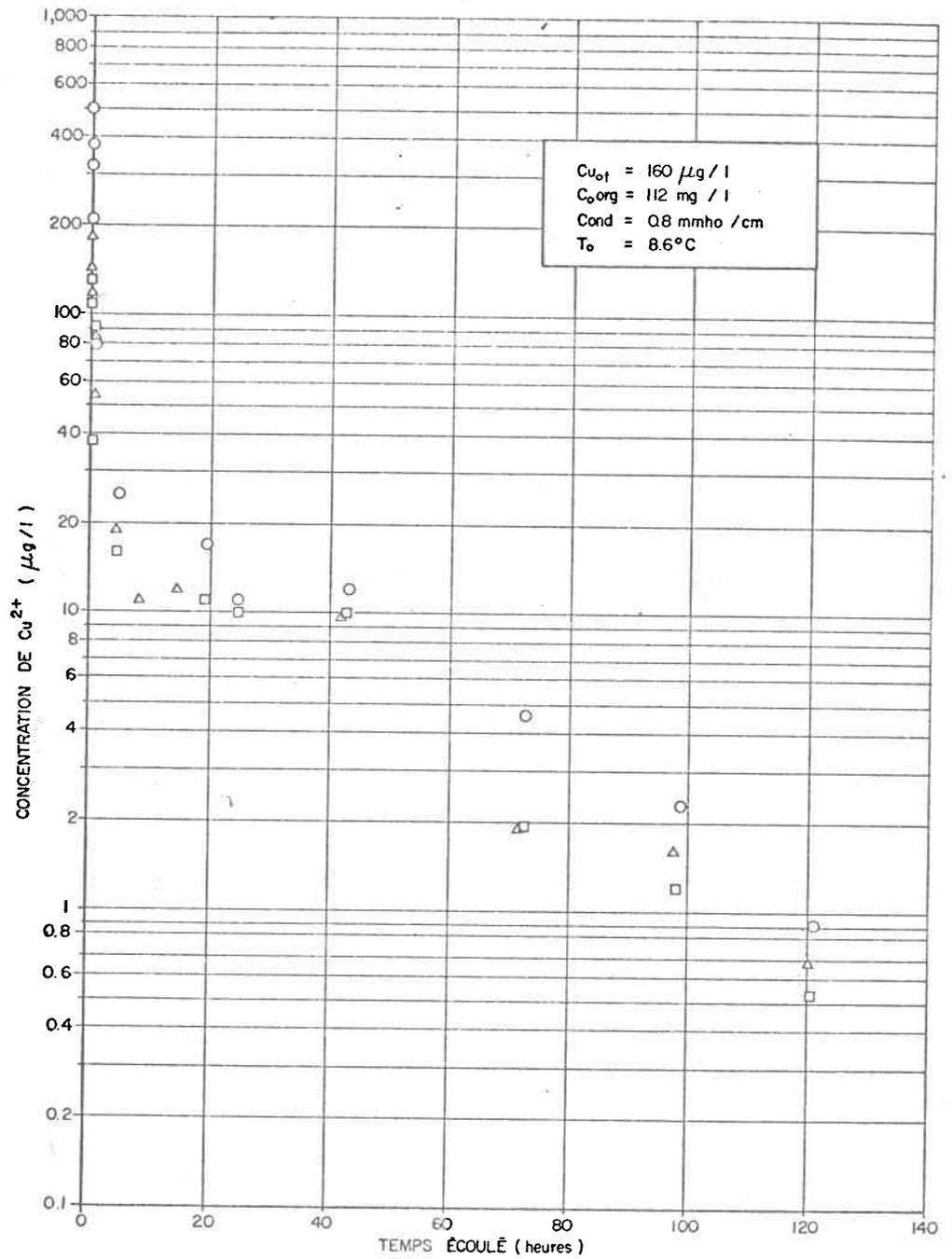


Fig. 3.5 . Évolution du  $Cu^{2+}$  après avoir ajouté 20 mg/l de  $Cu^{2+}$  à un échantillon domiciliaire : o naturel, □ filtré à travers MF 0.45  $\mu m$  et Δ centrifugé pendant 20 mn à 40,000g, prélevé à Ste-Foy le 13 février 1973 à 10.00 heures.

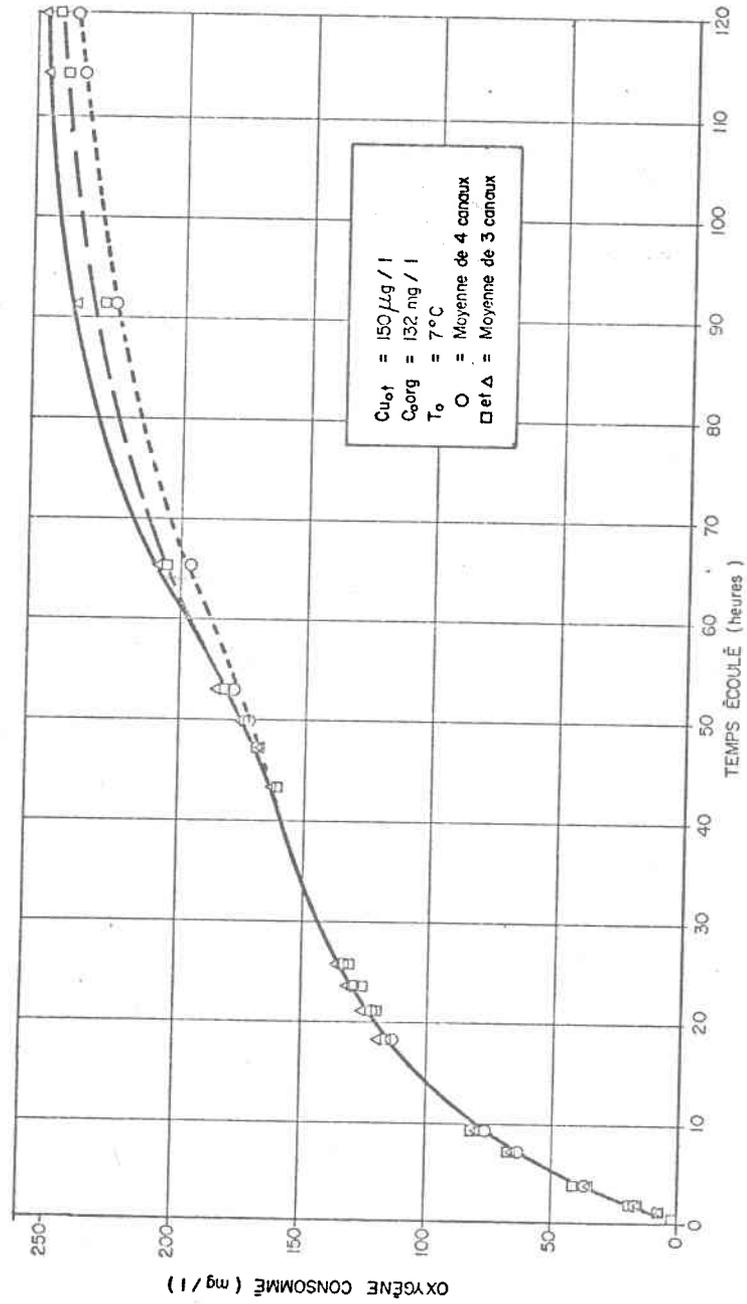


Fig. 3.6. Consommation cumulée d' $\text{O}_2$ , par un échantillon d'effluent domiciliaire prélevé à Ste-Foy le 20 février 1973 à 12.00 heures après avoir ajouté :  $\circ$  0.1 mg/l et  $\square$  1.0 mg/l de  $\text{Cu}^{2+}$ .

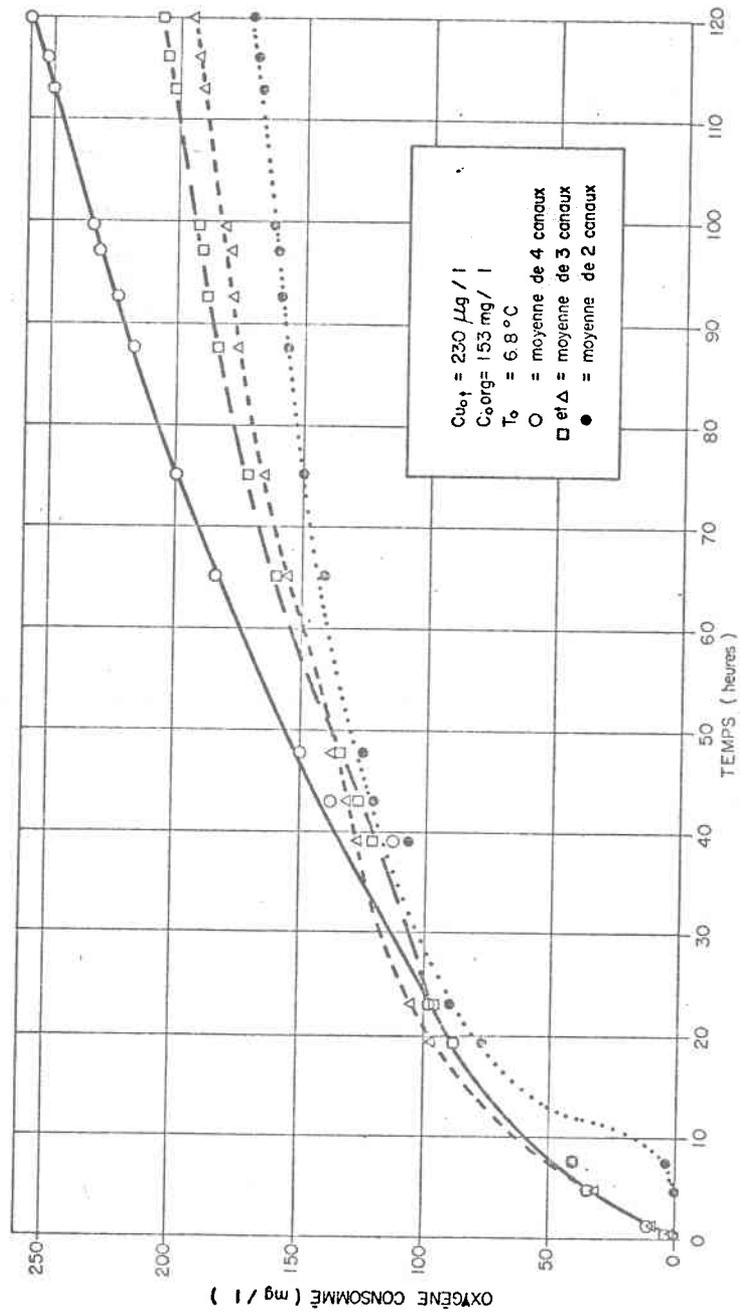


Fig. 3.7 . Consommation cumulée d'O<sub>2</sub> par un échantillon d'effluent domiciliaire prélevé à Ste-Foy le 21 janvier 1973 après avoir ajouté : ○ 0 mg/l , □ 1.6 mg/l , △ 3.2 mg/l et ● 6.4 mg/l de Cu<sup>2+</sup>.

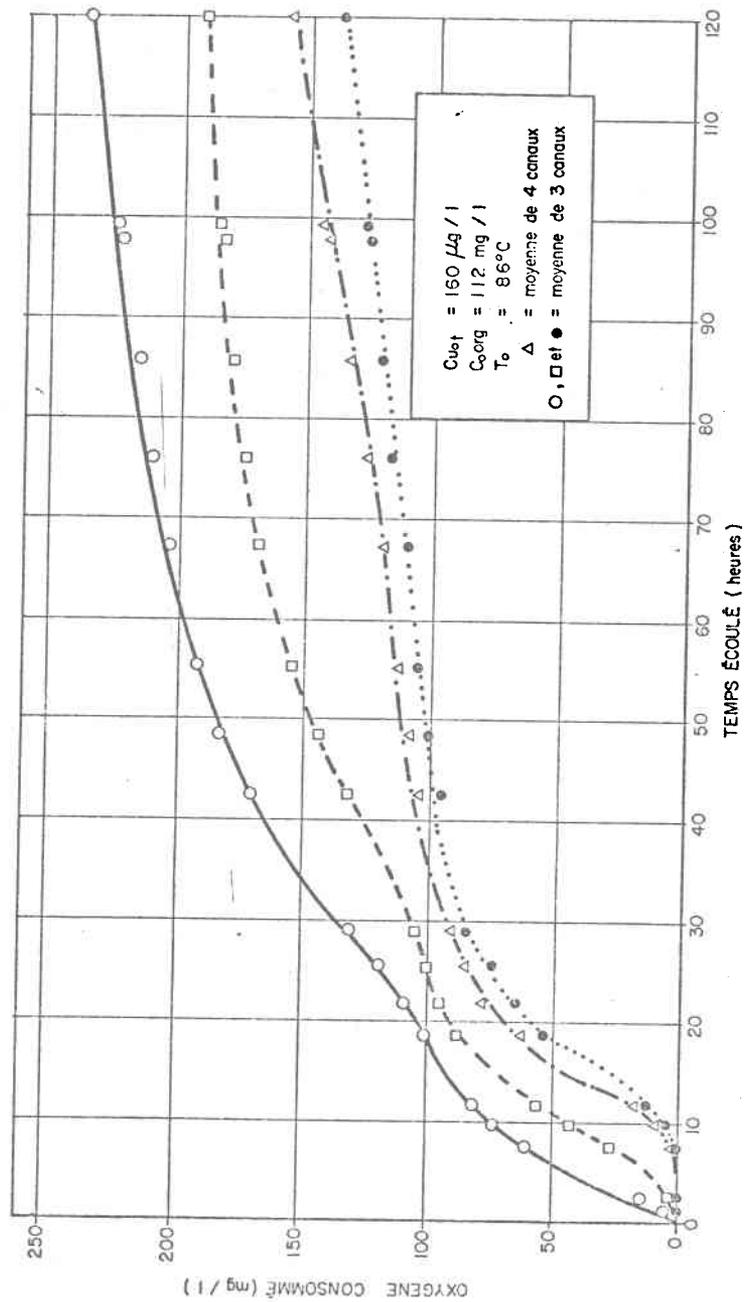


Fig. 3.8. Consommation cumulée d'oxygène par un échantillon d'effluent domiciliaire prélevé à Ste-Foy le 13 février à 10.00 heures après avoir ajouté :  $\circ$  0 mg/l,  $\square$  5 mg/l,  $\Delta$  10 mg/l et  $\bullet$  20 mg/l de  $\text{Cu}^{2+}$ .

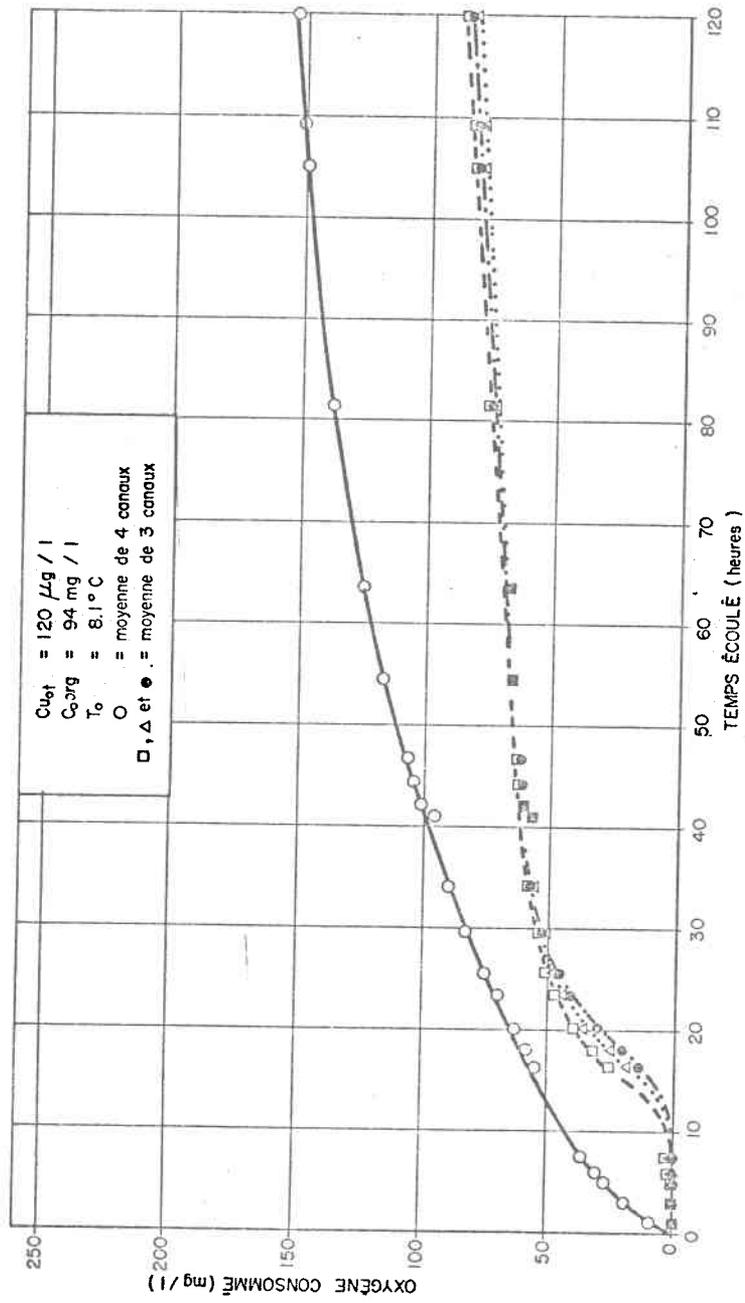


Fig. 3.9. Consommation cumulée d'oxygène par un échantillon d'effluent domestique prélevé à Ste-Foy le 6 février 1973 à 15.00 heures après avoir ajouté : ○ 0 mg / l, □ 4 mg / l, Δ 8 mg / l et ● 10 mg / l de Cu<sup>2+</sup>.

#### 4. DISCUSSION

L'effluent domiciliaire est un milieu chimique fort complexe où évolue une flore microbienne variée. La contamination de ces eaux par des substances toxiques peut entraîner la disparition plus ou moins complète de certaines espèces et perturber ainsi la succession des espèces dans le milieu. Au cours de notre étude, nous avons mesuré l'effet global d'un de ces toxiques: le cuivre. Pour y arriver, nous avons suivi l'évolution chimique du cuivre dans des échantillons d'eaux résiduaires; et parallèlement, nous avons mesuré la respiration de ces eaux.

##### 4.1 Le cuivre ionique

La méthode que nous avons utilisée (l'électrode à ion spécifique) pour suivre l'évolution du cuivre ionique fut utilisée par Stiff (21). Elle est, selon Kamp-Nielsen (11), avec la polarographie, la méthode la plus apte à mesurer le cuivre ionique en milieu aquatique. Cependant, nos mesures sont peut-être légèrement surestimées puisque nous avons calibré l'électrode dans une solution contenant de faibles concentrations de chlorures, de sulfates et de phosphates qui sont susceptibles de former des complexes avec le cuivre (surtout les chlorures) (8, 21).

Les figures 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 et 3.5 font ressortir quatre points importants par rapport à l'évolution du cuivre ionique ajouté aux effluents domiciliaires;

- 1) la disparition rapide du cuivre ionique par un facteur d'environ 1000 pendant les deux premières heures d'incubation.
- 2) la réapparition d'une certaine quantité de cuivre ionique dans les échantillons après quelques 5 à 15 heures, dépendant de la quantité de cuivre initialement ajouté.
- 3) la diminution lente et oscillante du cuivre ionique, pour atteindre après 12 heures, des concentrations plus petites que 1  $\mu\text{g}/\text{l}$ .
- 4) la cinétique du cuivre ionique dans les échantillons filtrés et centrifugés est sensiblement la même que dans les échantillons "natures".

A la lumière de nos résultats et de ceux de Stiff (21) présentés au tableau 4, l'adsorption du cuivre aux sédiments en suspension dans les effluents domiciliaires ne joue qu'un rôle mineur dans le processus de disparition du cuivre ionique. En effet, nos résultats montrent (figures 3.3, 3.4 et 3.5) que l'absence de particules plus grandes que 0.45  $\mu\text{m}$  dans les échantillons n'a pas influencé d'une façon significative la cinétique du cuivre. (Addition du cuivre après filtration). Par ailleurs, Stiff (21), qui ajouta 800  $\mu\text{g}$  de Cu/l à deux effluents, recueillit, après deux heures d'incubation, respectivement 600 et 360  $\mu\text{g}$  de Cu/l sur des filtres de 0.45  $\mu\text{m}$ . La majeure partie de ce cuivre retenu sur les filtres ne peut être que précipité puisque s'il était adsorbé aux sédiments plus gros que 0.45  $\mu\text{m}$ , nous aurions noté des concentrations de cuivre ionique beaucoup plus fortes dans les échantillons filtrés que dans les échantillons non-filtrés. La précipitation de la malachite étant un processus lent (21) peut être amorcé par les fines particules en suspension. Il est également à noter que tous les échantillons contiennent des concentrations de cuivre ionique plus petites que 1  $\mu\text{g}/\text{l}$  après 120 heures d'incubation. Les calculs théoriques pour la précipitation de la malachite dans un effluent typiquement domiciliaire nous permettaient de prévoir une concentration de cuivre ionique de 8.3  $\mu\text{g}/\text{l}$  à l'équilibre.

L'importance de la complexation du cuivre n'est pas à négliger dans les effluents. En effet, Stiff (21) a retrouvé, dans le filtrat de deux échantillons d'effluents auxquels il a initialement ajouté 800 µg de Cu/l, 200 et 420 µg de Cu/l après 2 heures d'incubation. Il a identifié ce cuivre comme étant principalement sous forme de complexes inorganiques (carbonates et cyanures) et organiques (acides aminés et humiques).

La réapparition du cuivre après cinq à quinze heures d'incubation des échantillons peut être l'effet direct des microorganismes qui dégrade la partie organique du complexe en libérant le métal. Cependant, une autre hypothèse est possible: les microorganismes, en libérant du CO<sub>2</sub>, rendent les échantillons plus acide ce qui a pour effet de remettre en solution une partie du cuivre précipité. Nos mesures de pH n'étant pas assez précises, nous retenons les deux hypothèses et croyons que l'importance relative de chacune d'elle reste à déterminer (dans un milieu tamponné par exemple).

#### 4.2 Courbes de respiration

Nous expliquons ici, l'inhibition du processus d'oxydation de la matière organique par l'inhibition des organismes primaires (bactéries et champignons) et par l'inhibition de leurs prédateurs (protozoaires, nématodes,...) La présence du cuivre dans le milieu peut perturber, non seulement les espèces biologiques prises individuellement, mais aussi la succession écologique de ces espèces.

Une première remarque s'impose lorsque l'on observe les courbes de respiration obtenues (figures 3.6, 3.7, 3.8 et 3.9): aucune période de croissance exponentielle n'apparaît dans les échantillons auxquels nous n'avons pas ajouté de cuivre. Ceci nous permet de constater que nous sommes, dès le départ, en présence d'une microflore qui a déjà atteint son maximum d'activité.

Cette période de croissance exponentielle n'apparaît pas non plus dans les échantillons auxquels nous avons ajouté moins de 3.2 mg de Cu/l. Nous pouvons également remarquer chez les échantillons auxquels nous avons ajouté 0.1 et 1.0 mg de Cu/l (figure 3.6), une stimulation de la respiration après environ 48 heures d'incubation, créant ainsi un léger plateau, et une inhibition de la respiration après environ 33 heures d'incubation chez les échantillons auxquels nous avons ajouté 1.6 et 3.2 mg de Cu/l. (figure 3.7). De ces deux constatations (absence de période initiale d'acclimatation et stimulation ou inhibition retardée), nous pouvons conclure qu'une faible concentration de cuivre ajouté (3.2 mg/l) n'a pas influencé d'une façon significative les organismes primaires et que l'effet s'est plutôt fait sentir chez les prédateurs.

La figure 3.8 présente un plateau pour l'échantillon non intoxiqué. Ce plateau s'atténue par l'addition de 5 mg de Cu/l et disparaît par l'addition de 10 et 20 mg de Cu/l. Ceci implique que les organismes primaires et les prédateurs ont subi une inhibition par le cuivre ajouté. L'inhibition des prédateurs peut être un effet direct du cuivre ou un effet indirect (manque de proies). L'effet direct nous semble l'hypothèse à retenir dans les cas où le taux de respiration est nul pendant la période d'ac-

climatation (figure 3.7, 6.4 mg de Cu/l ajouté; figure 3.8, 10 et 20 mg de Cu/l ajouté et figure 3.9, 4, 8 et 10 mg de Cu/l ajouté). En effet, si les prédateurs n'étaient pas inhibés, le taux de respiration ne serait pas nul pendant toute la période d'acclimatation puisqu'ils pourraient continuer à subsister pendant un certain temps en se nourrissant des organismes primaires déjà dans le milieu. Les prédateurs étant des organismes plus complexes que les organismes primaires, leur faculté d'adaptation peut être beaucoup plus faible et la présence de substances toxiques dans le milieu risque de leur être fatal. La figure 3.9 nous renseigne plus particulièrement à ce sujet. En plus d'un taux respiratoire nul pendant la période d'acclimatation, les courbes de respiration des trois échantillons intoxiqués tendent toutes vers la même limite qui est inférieure à celle de la courbe de l'échantillon non intoxiqué. La limite vers laquelle tendent les trois échantillons intoxiqués représente l'oxygène nécessaire à l'oxydation, par les organismes primaires, de la matière organique "dégradable" en solution. En effet, la matière organique particulaire (cellule d'organismes primaires) ne peut être dégradée d'une façon efficace que par les prédateurs. La différence entre ces deux limites représente l'oxygène nécessaire à l'oxydation de la matière organique particulaire accumulée (cellules d'organismes primaires).

#### 4.3 Les paramètres physico-chimiques

Les paramètres physico-chimiques ont été mesurés principalement pour caractériser le milieu. Nous pouvons cependant remarquer une légère augmentation des sulfates (tableau 3.13) et de la dureté totale (tableau 3.16).

Ces deux paramètres montrent la lente évolution du système vers un état d'oxydation plus grand. Il est à noter au tableau 3.11 que les différences importantes de nitrates plus nitrites sont principalement dûes à l'addition de différentes quantités d'oxyde cuivrique en solution dans l'acide nitrique dilué (0.025 N).

CONCLUSIONS

L'électrode sélective pour le cuivre ionique s'est avérée un instrument précis et d'utilisation facile pour suivre le cuivre ionique dans le milieu. Nous avons pu faire ressortir les points suivants au sujet de l'évolution du cuivre ionique dans les échantillons d'effluents:

- 1) à l'équilibre, dans un milieu aussi chargé de matière en suspension et en solution que les effluents domiciliaires, le cuivre ionique ne peut représenter qu'une faible partie du cuivre total. Cependant, le pH acide de certaines eaux industrielles peut augmenter la solubilisation du cuivre ionique.
- 2) les mécanismes responsables de la disparition de la majeure partie du cuivre ionique de notre milieu sont: la précipitation du cuivre sous forme de malachite et sa complexation avec la matière inorganique et organique. L'adsorption sur les sédiments ne joue pas un rôle important.
- 3) la dégradation de la matière organique entraîne une augmentation du cuivre ionique dans le milieu. Deux hypothèses sont possibles. La première est que les microorganismes dégradent la partie organique des complexes et libèrent le cuivre ionique. La seconde est que le  $\text{CO}_2$  libéré lors de la respiration microbienne entraîne une diminution du pH et solubilise ainsi le cuivre précipité.

Tant qu'aux mesures de respiration, elles nous ont permis de faire ressortir les points suivants:

- 1) le milieu biologique des effluents domiciliaires avait ternimé 2 à 3 heures après l'échantillonnage, sa période de croissance exponentielle; moment où nous avons commencé les mesures de respiration.
- 2) même si le processus de disparition du cuivre ionique est rapide au début, la perturbation initiale de la microflore par la présence de fortes concentrations de cuivre dans le milieu entraîne une diminution de la quantité de matière organique oxydée après 5 jours.
- 3) les organismes primaires (bactéries et champignons) s'adaptent à la présence de cuivre dans le milieu tandis que leurs prédateurs subissent l'influence de cuivre pendant toute la période d'incubation.

L'inhibition possible du processus d'oxydation de la matière organique dans les canalisations et à l'usine d'épuration nous amène à conclure qu'un réseau d'égout séparé pourrait contribuer indirectement à une réduction de la charge de matière organique rejetée dans les eaux réceptrices. En effet, la plus grande partie du cuivre dans les égouts combinés est d'origine industrielle. De plus, le pH souvent acide de ces eaux peut contribuer à solubiliser le cuivre déjà présent dans le milieu.

REFERENCES

- 1) BHATLA M.N., and GAUDY A.F. Jr. (1965) Role of protozoa in the diphasic exertion of BOD. Journal of Sanitary Engineering. Div. Amer. Soc. Civil Engineer 91 (SA3), 63-87.
- 2) BHATLA M.N., and GAUDY A. F. Jr. (1965) Studies on the plateau in oxygen uptake during exertion of biochemical oxygen demand by pure cultures of bacteria. Biotechnology and Bioengineering, VII, 387-404.
- 3) BHATLA M.N., and GAUDY A.F. Jr. (1966) Studies on the causation of phasic oxygen uptake in high - energy systems. Jou. Water Poll. Control Federation 38 (9), 1441-1451.
- 4) BUSH A.W. (1958) BOD progression in soluble substrates. Journal Water Pollution Control Federation 30 (11), 1336-1349.
- 5) CAILLE A., CAMPBELL P.G., MEYBECK M. et SASSEVILLE J.L. (1973). Etude du fleuve Saint-Laurent (tronçon Cornwall-Varennnes): effluents urbains. INRS-Eau, rapport technique no 18, 203 p.
- 6) Charlot G. (1973) L'analyse qualitative et les réactions en solution. Masson & Cie, 442 p.

- 7) CHRISTOPHER S.C., DERR J.S. Jr., FLURIE E.F., and RODERICK R.C. (1970) Experimental technique for studying aerosols of lyophilized bacteria. Applied Microbiology 20, 927-934.
- 8) Department of the Environment, England (1972) The significance of biodegradability. Notes on Water Pollution 58, 4 p.
- 9) GAUDY A.F. Jr. (1972) Biochemical oxygen demand. Water Pollution Microbiology. Mitchell R.W., Wiley-Interscience ch 13, 305-332.
- 10) JACKSON S. and BROWN V.M. (1970) Effect of toxic wastes on treatment processes and watercourses. Water Pollution Control 69 (3), 292-313.
- 11) KAMP-NIELSEN L. (1972) Some comments on the determination of copper fraction in natural waters. Deep-Sea Research 19, 899-902.
- 12) LAWRENCE J.A., WENTWORTH J.W. and WILSON E.M. (1972) Technique for measuring metallic salt effects upon the indigenous heterotrophic microflora of a natural water. Water Research 6 (12), 1589-1596.
- 13) LOWE W. (1970) The origin and characteristics of toxic wastes, with particular reference to the metal industries. Water Pollution Control 69 (3), 270-280.
- 14) MANESCU S. (1972) Value of the manometric method in study of the action potential of chemical micropolluants upon the autopurifying flora in water. Romanian Medical Review 16 (1), 21-30.

- 15) McWHORTER T.R., and HEUKELEKIAN H. (1964) Groth and endogenous phases in the oxydation of glucose. Advances in Water Pollution Research 2, 419-449.
- 16) MONTGOMERY H.A.C., and GARDINER D.K. (1971) Experience with a bacterial inoculum for use in respirometric tests for oxygen demand. Water Research 5 (4), 147-163.
- 17) MOREL F., and MORGAN J. (1972) A numerical method for solution of chemical equilibria in aqueous systems. Environmental Science and Technology 6 (1), 58-67.
- 18) NIELSEN E. STEEMAN, and KAMP-NIELSEN L. (1970) Influence of deleterious concentrations of copper on the groth of chlorella Pyrenoidosa. Physiologia Plantarum 23, 828-840.
- 19) RIEMER D.N., and TOTH S.J. (1970) Adsorption of copper by clay minerals, humic acid and bottom muds. Journal American Water Works Association 62 (3), 195-197
- 20) STIFF M.J. (1971) Copper/bicarbonate equilibria in solutions of bicarbonate ion at concentrations similar to those found in natural water. Water Research 5 (5), 171-176.
- 21) STIFF M.J. (1971) The chemical states of copper in polluted fresh water and a scheme of analysis to differentiate them. Water research 5 (8), 585-599

- 22) STREETER H.W., PHELPS E.B. (1925) Public Health Service  
Bulletin 146.
- 23) STRICKLAND J.D., AND PARSONS T.R. (1967) A practical handbook of  
seawater analysis. Canadian Fishery Research Board, Bulletin 167,  
115-119
- 24) STUM W., and MORGAN J.J. (1970) Aquatic Chemistry - An introduction  
emphasizing chemical equilibria in natural waters. Wiley-Interscience,  
Division of John Wiley and Sons, Inc. 583 p.
- 25) WATER QUALITY STANDARDS DIVISION (1971) Mercury and heavy metals.  
Environmental Protection Agency, Office of Water Programs, Washington,  
D.C., 11 p.
- 26) WILSON I.S., and HARRISON M.E. (1960) The biological treatment of  
chemical wastes. Journal Inst. Sewage Purification 3, 261-275
- 27) YONG R.H.F., RYCKMAN D.W. and BUZZELL J.C. Jr. (1968) An improved  
tool for measuring biodegradability. Journal of Water Pollution  
Control Federation 40 (8), R354-R368