

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

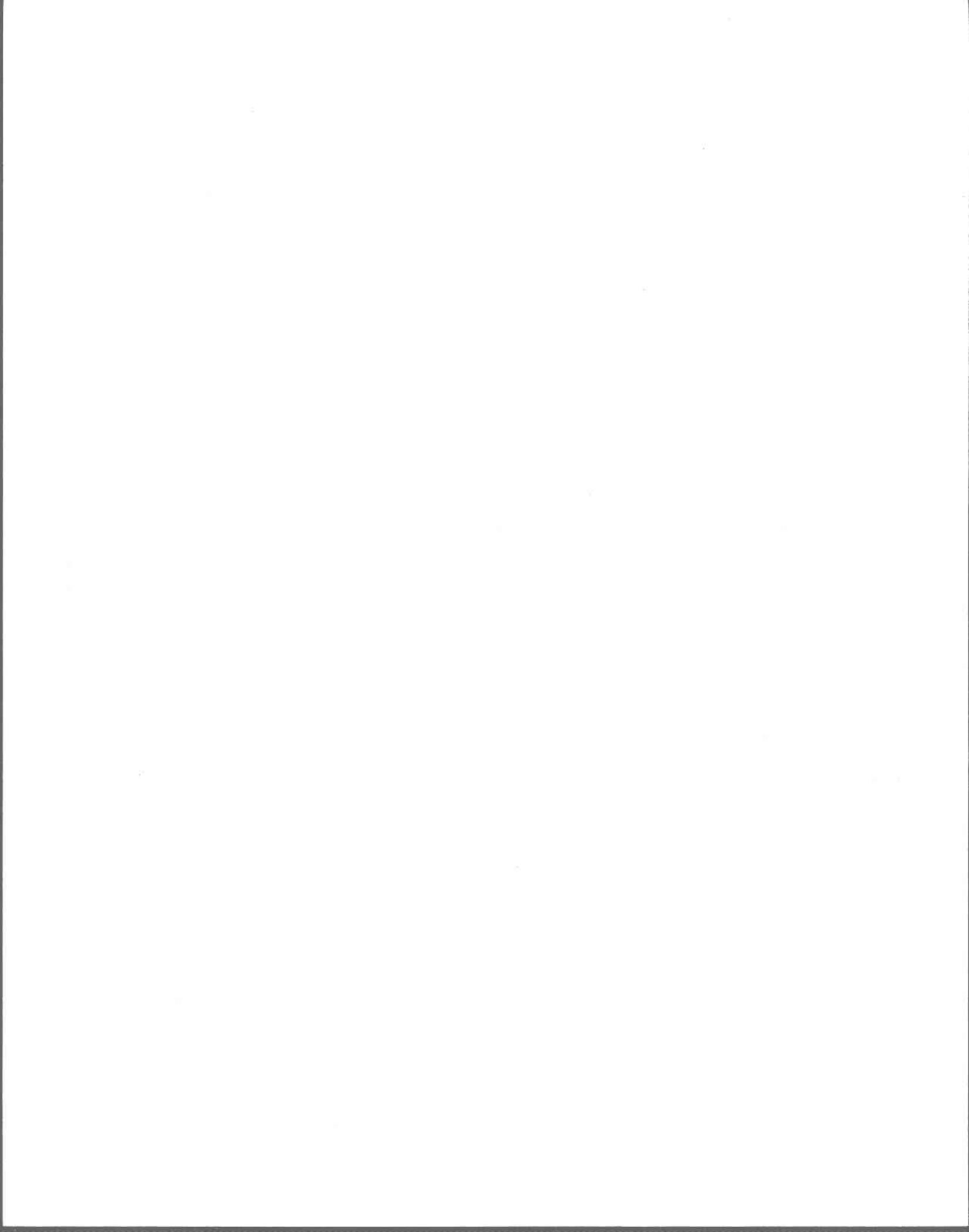
	<u>PAGE</u>
TABLE DES MATIERES	i
RESUME	1
INTRODUCTION	3
1. THEORIES	5
1.1 Oxydation de la matière organique	5
1.2 Courbes théoriques de respiration	7
1.3 Succession de micro-organismes	10
1.4 Le cuivre dans le milieu	11
1.4.1 Origine du cuivre dans les effluents	13
1.4.2 Forme du cuivre dans les effluents	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 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 Cu^{2+} en fonction de la concentration de 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 (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°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 (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.

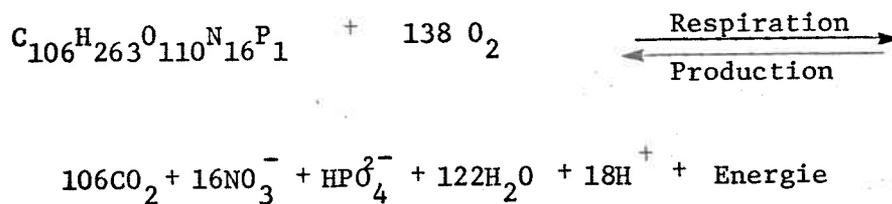
De façon similaire, nous présentons une revue des connaissances actuelles en ce qui a trait à la chimie du cuivre dans le milieu aquatique. Ces connaissances, comme nous pourrions le constater, sont beaucoup moins poussées que dans le cas de la biodégradation. Elle soulève beaucoup d'intérêt actuellement 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 (NO_3^- , NO_2^- , 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 (C_2), des nitrates (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

(NH_4 , H_2S , ...) 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 (H_2), le sulfure d'hydrogène, le soufre et le thiosulfate (H_2S , S et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) et le fer ferrique (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 (SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , 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